

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH Theklaer Str. 42 04347 Leipzig



Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme - Institutsteil Hermsdorf und Systeme - Institutsteil Hermsdorf **IKTS** (ehemals. HITK e.V.) Michael-Faraday-Str. 1 07629 Hermsdorf/Thür.

Abschlussbericht

Titel:

CO₂-abtrennende Zeolithmembran zur Biomethanherstellung

AZ: 26357-31

Hermsdorf, 11.07.2011

106 Lul

Udo Lubenau DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH

Plannes Ticka

i.A. Dr. Hannes Richter Fraunhofer IKTS - Institutsteil Hermsdorf

Inhalt

1		Abbildungsverzeichnis	4
2		Tabellenverzeichnis	6
3		Kurzfassung des Berichtes	7
4		Bericht	9
	4.1	Membranentwicklung im Labormaßstab (AP 1, AP 2, AP 4)	. 10
	4.2	Einrichtung und Inbetriebnahme einer Messapparatur (AP 3)	.22
	4.3	Membrancharakterisierung durch Einzel- und Gemischgasmessung (AP 5)	.24
	4.4	Verfahrensparameter (AP 9)	.32
	4.5	Membranresistenz (AP 6)	.35
	4.6	Bestimmung der Trenncharakteristik mit Biogasen (AP 7)	. 39
	4.7	Herstellung von Membranen für die Trennung von CH_4 und CO_2 im	
		Technikumsmaßstab (AP 8)	. 39
	4.8	Aufbau einer Versuchsanordnung für die Trennung von CH_4 und CO_2 im	
		Technikumsmaßstab (AP 10)	.42
	4.9	Einsatz der kleintechnischen Anlage an einer Biogasanlage (AP 11)	.44
	4.10	Auswertung (AP 12)	.46
	4.11	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	. 51
	4.12	Zusammenfassung und Ausblick	. 59
5		Literatur	.61

1 Abbildungsverzeichnis

Abb.	1:	Die MFI-Struktur als Beispiel für eine Zeolithstruktur	. 10
Abb.	2:	Röntgendiffraktogramm eines AIPO-5-Pulvers	. 13
Abb.	3:	Röntgendiffraktogramm und REM-Aufnahme eines MOR-Pulvers	. 14
Abb.	4:	Verfahrensschema zur Herstellung von Zeolithmembranen	. 15
Abb.	5:	Röntgendiffraktogramm der Bodensätze von MOR-Synthesen mit unterschiedlichen keramischen Trägermembranen	. 16
Abb.	6:	Oberfläche (REM-Aufnahme) einer MOR-Membran im Inneren eines TiO ₂ - Trägerrohres	. 17
Abb.	7:	Bruchaufnahme (REM) einer MOR-Membran im Inneren eines TiO ₂ - Trägerrohres	. 17
Abb.	8:	FAU-Nanoseeds (TEM-Aufnahme)	. 18
Abb.	9:	Bruchaufnahme an einer FAU-Membran auf 3 µm Trägermembran	. 18
Abb.	10:	Doppelt synthetisierte NaA-Membran im PV-Test zur Entwässerung von Ethanol	. 19
Abb.	11:	Silikalith-Nanoseeds (TEM-Aufnahme)	. 20
Abb.	12:	MFI-Membran auf Al ₂ O ₃ -Träger (links) und auf TiO ₂ -Träger (rechts)	. 21
Abb.	13:	Verfahrensschema zur Herstellung von C-Membranen	. 21
Abb.	14:	Querschnitt (REM) durch eine C-Membran auf Al ₂ O ₃ -Träger	. 22
Abb.	15:	Gasmessstand des HITK (Gesamtansicht)	. 23
Abb.	16:	Druck- und Volumensteuereinheit des Gasmessstandes der DBI GUT GmbH	. 23
Abb.	17:	Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an MOR-Membranen	. 25
Abb.	18:	Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an FAU-Membranen	. 25
Abb.	19:	Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an einer zweifach synthetisierten NaA-Membran	26
Abb.	20:	Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an MFI-Membranen	. 27
Abb.	21:	Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an reproduzierten Al-reichen	
		MFI-Membranen	. 27
Abb.	22:	Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an reproduzierten Al-armen MFI-Membranen	. 28
Abb.	23:	Abhängigkeit der CO ₂ /CH ₄ -Trenn- und Permeationseigenschaften von der Messtemperatur bei der Einzelgasmessung an einer pyrolysierten Kohlenstoffmembran	. 29
Abb.	24:	Abhängigkeit der CO ₂ /CH ₄ -Trenn- und Permeationseigenschaften von der Messtemperatur bei der Einzelgasmessung an einer pyrolysierten und nachbehandelten Kohlenstoffmembran	30
Δhh	25.	Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an C-Membranen	30
Ahh	26.	Permeatkonzentration als Funktion der Feedzusammensetzung unter	
/ 100.	20.	Variation der transmembranen Differenzdruckes bei der CO_2/CH_4 - Mischgasmessung mit einer C-Membran	33
Abb.	27:	Trennfaktor als Funktion der Feedzusammensetzung unter Variation des transmembranen Differenzdruckes bei der CO ₂ /CH ₄ -Mischgasmessung	22
		mit einer C-IVIembran	33

Abb.	28:	CO ₂ - und CH ₄ -Permeanzen als Funktion der Feedzusammensetzung unter Variation des transmembranen Differenzdruckes bei der CO ₂ /CH ₄ - Mischgasmessung mit einer C-Membran	. 34
Abb.	29:	CO ₂ - und CH ₄ -Permselektivität als Funktion der Feedzusammensetzung unter Variation der transmembranen Differenzdruckes bei der CO ₂ /CH ₄ - Mischgasmessung mit einer C-Membran	35
Abb.	30:	Taupunkt-, Methankonzentrations- und Permeanzverlauf einer CH ₄ , CO ₂ Mischung (1:1) und einem Gesamtfeedstrom von 120 l/h bei 6 bar und 25°C	.37
Abb.	31:	Einkanalrohre mit einer Länge von 0,5 m sowie Modul aus Edelstahl zum Testen einzelner Rohre dieser Länge	40
Abb.	32:	Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an Kohlenstoffmembranen, präpariert im Inneren von 0,5 m langen Einkanalrohren	.41
Abb.	33:	Permeanzen und Permselektivität einer Kohlenstoffmembran auf 0,5 m langem Trägerrohr bei der Mischgasmessung in einem 0,5/0,5 CO ₂ /CH ₄ - Gemisch	.42
Abb.	34:	Schematische Darstellung der Biogas-Membrananlage im Technikumsmaßstab	.43
Abb.	35:	Container-Anlage Biogas-Membran	.44
Abb.	36:	Membran-Module im Wasserbad	.44
Abb.	37:	Edelstahlmodul für 3 Membranen in Einkanalrohrgeometrie und einer Länge von 0,5 m	.44
Abb.	38:	Container mit Biogas-Membrananlage im Technikumsmaßstab (Leipzig Gundorf)	.45
Abb.	39:	Reihenschaltung Module 1 und 3: CO ₂ -Konzentrationen, Permeatvolumenstrom und Taupunkttemperatur als Funktion der Zeit	.47
Abb.	40:	Ergebnisse der Verrsuche zur Mximierung der CH_4 -Konzentration im Retentatstrom mit einer Kohlenstoffmembran auf 0,5 m langem Rohrsubstrat, Versuch 1: Biogasanlage mit ca. 40% CO_2 im Feed (ohne Fremdgase), Versuche 2 bis 5: Laboranlage mit 50% CO_2 im Feed	. 50
Abb.	41:	Kostenvergleich für die CO ₂ -Abtrennung aus Biogas mit unterschiedlichen Verfahren bei einer Biogasanlagenkapazität von 500 m ³ /h Rohgas	. 55
Abb.	42:	Kostenvergleich für die CO ₂ -Abtrennung aus Biogas mit unterschiedlichen Verfahren bei einer Biogasanlagenkapazität von 1.000 m ³ /h Rohgas	. 56
Abb.	43:	Kosten für die CO ₂ -Abtrennung aus Biogasanlagen verschiedener Größe mit verschiedenen Verfahren	. 58

2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Übersicht über die untersuchten Zeolithe	. 11
Tab. 2:	Übersicht über die Ergebnisse der Zeolithpulversynthesen	. 14
Tab. 3:	Ergebnisse der Einzel- und Mischgaspermeationsmessung an ausgewählten MFI-Membranen	. 31
Tab. 4:	Ergebnisse der Einzel- und Mischgaspermeationsmessung an einer C-Membran	. 32
Tab. 5:	Übersicht über die Ergebnisse der Wasserstabilitätstests an Membranmaterialien und Membranen	36
Tab. 6:	Mischgasmessungen CO_2 : CH_4 im Verhältnis 50:50 – mit 4,8 mg/m ³ H ₂ S und ohne H ₂ S	. 38
Tab. 7:	Mischgasmessungen CO_2 : CH_4 im Verhältnis 50:50 – mit 128,4 mg/m ³ H ₂ S und ohne H ₂ S	. 38
Tab. 8:	Ergebnisse der Misch- und Biogaspermeationsmessung bei ähnlicher Zusammensetzung und Druckverhältnis an einer C-Membran	39
Tab. 9:	Aufstellung der Versuchsergebnisse der Membrananlage im Technikumsmaßstab	.46
Tab. 10	: Zusammenstellung der Messergebnisse aus dem Feldtest	. 48
Tab. 11	: Trenneigenschaften keram. Membranen unterschiedlicher Qualität und daraus resultierende Membranflächenbedarfe und Membrankosten für die CO ₂ -Abtrennung aus Biogas	. 52
Tab. 12	: Kostenrechnung für die CO ₂ -Abtrennung aus Biogas mit keram. Membranen für zwei Anlagengrößen und verschiedene Membranqualitäten.	. 53
Tab. 13	: Kostenvergleich (ct/kWhH _{i,N}) für die CO ₂ -Abtrennung aus Biogas mit unterschiedlichen Verfahren	. 55

3 Kurzfassung des Berichtes

Eine wesentliche Emission des Treibhausgases CO₂ stammt aus der energetischen fossiler Brennstoffe. Eine Alternative Verwendung Nutzung stellt die nachwachsender Rohstoffe zur Energiegewinnung dar. Da nachwachsende Rohstoffe in der Wachstumsphase CO₂ binden, gilt deren energetische Nutzung als nahezu CO₂-neutral. Biogas wird durch die Fermentation von Biomasse gewonnen. Durch den hohen Gehalt an CO₂, ist dessen Einsatzspektrum als Rohgas begrenzt. Eine direkte Einspeisung ins Erdgasnetz ist nicht möglich. Brenngase für Brennstoffzellenanwendungen sollten möglichst frei von CO_2 sein. Im gemeinschaftlichen Forschungsvorhaben sollen deshalb Verfahren entwickelt werden, die eine membrangestützte Aufbereitung des Biogases bis auf Erdgasqualität sowie für die potentielle Nutzung in Brennstoffzellen gestattet. Es werden Kostenvorteile gegenüber herkömmlichen Gasreinigungsverfahren, wie Druckwasserwäsche (DWW), Aminwäsche oder Druckwechsel-Adsorptions (PSA) gesehen.

Ziel des vorliegenden Projektes war es, CO_2 -selektive, mikroporöse keramische Membranen zu entwickeln, die eine effektive Abtrennung von CO_2 aus Biogas durch Gasfiltration ermöglichen. Im Fokus der Untersuchungen standen zunächst Zeolithe. Im Rahmen des Projektes gelang es jedoch nicht, Zeolithmembranen herzustellen, die eine für eine wirtschaftliche Anwendung hinreichend gutes Trennverhalten (CO_2/CH_4 -Permselektivitäten) bei Gastrennversuchen in synthetischen Mischungen aus 50% CO_2 und 50% CH_4 aufzeigten.

Am IKTS vorhandene Kohlenstoffmembranen zeigten CO_2/CH_4 bei ausgezeichnetes Gemischgasmessungen ein Trennverhalten $(CO_2/CH_4-$ Permselektivitäten 163 bei einer CO₂-Permeanz von $1,9 \text{ m}^{3}/(\text{m}^{2}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})).$ Weitestgehend konstante Trenneigenschaften wurden für eine weiten Druckbereich (2 bar und 10 bar) für verschieden Gaszusammensetzungen gefunden (10% bis 90% CO₂). Ursache ist ein Trennmechanismus, der ausschließlich auf ein größenselektives Aussieben der unterschiedlich großen CO₂- und CH₄-Molekülen beruht. Eine solche Membran könnte bei einer praktischen Biogasaufbereitung in breiten Parameterbereich schwankende einem gefahren werden. Auf

Gaszusammensetzungen oder Volumenströme könnte durch Druckveränderung reagiert werden, ohne dass es Einbußen in der Selektivität gibt. Aus CO₂-reichen Mischungen könnten reines CO₂ über die Membran gewonnen werden.

Durch Übertragung der Kohlenstoffmembransynthese auf 0,5 m lange Einkanalrohre erfolgte ein up-scaling um den Faktor 5. Die Membranen wiesen im Vergleich zu den Labormembranen eine geringere CO_2/CH_4 -Permselektivität von ca. 12 bei sehr hoher CO_2 -Permeanz auf.

Neun Membranen mit einer Gesamtmembranfläche von 0,1 m² wurden in eine eigens konstruierte Pilotanlage eingebaut und an einer Biogasanlage direkt mit Biogas beaufschlagt. Mit einer maximalen CO_2/CH_4 -Permselektivität von 15 und einer CO_2 -Permeanz von 0,3 m³/(m²·h·bar) waren die angestrebten Werte von $PS_{CO2/CH4} > 10$ bei $J_{CO2} > 0,1$ m³/(m²·h·bar) deutlich erreicht worden. Auch bei einer Beaufschlagung mit H₂O und H₂S zeigten sich die Membranen robust. Bei einer anschließenden Verfahrensoptimierung im Labor konnten Bedingungen gefunden werden, unter denen die Kohlenstoffmembranen in nur einer Stufe eine Methananreicherung von 50 % auf 94 % realisierten.

Im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung konnte gezeigt werden, dass die Wirtschaftlichkeit der CO₂-Abtrennung aus Biogas mit keramischen Membranen sowohl von der Membranqualität als auch von der Menge des zu verarbeitenden Biogases abhängt. Mit Membranen, wie sie im Pilotmaßstab getesteten wurden, würden die Reinigung von 250 Nm³/h Biogas mit 10% geringerem Kostenaufwand realisiert werden, als mit herkömmlichen Technologien, wie Druckwasserwäsche, Aminwäsche oder Druckwechseladsorption. Bei größeren Biogasanlagen geht mit diesen Membranen der Kostenvorteil verloren. Kohlenstoffmembranen in einer Qualität, wie sie im Labor präpariert und vermessen worden waren, wiesen ökonomische Vorteile an allen untersuchten Biogasanlagen auf. Kostenvorteile von 25% (1.000 Nm³/h Rohbiogas) bis 50% (250 Nm³/h Rohbiogas) konnten ermittelt werden.

Damit war es im Projekt gelungen, mikroporöse Membranen zu entwickeln, eine Anlage zu konstruieren und aufzubauen und Verfahrensparameter zu finden, mit denen unter realen Bedingungen Biogas gereinigt und auf > 90 % aufkonzentriert werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass mit den entwickelten Membranen für die CO₂-Abtrennung aus Biogas im Vergleich zu herkömmlichen Methoden bis zu 50% Kosten eingespart werden können. Damit ist eine Biogasaufbereitung für die

8

Einspeisung in das Erdgasnetzt oder Umsetzung in Brennstoffzellen auch für kleine und mittlere Biogasanlagen ökonomisch interessant.

Die im Projekt geplanten Ziele waren damit im vollen Umfang erreicht. Die weitere Qualifizierung und Maßstabsvergrößerung der Membranen, der Bau einer Pilotanlage zur Gewinnung von Biomethan als Kraftstoff sowie die Nutzung der Membrantechnik zur Gewinnung von reinem CO₂ stehen im Mittelpunkt fortschreitenden Aktivitäten der Projektbeteiligten in Kooperation mit weiteren Partnern.

4 Bericht

Im Rahmen des Projektes sollten neuartige, mikroporöse, keramische Membranen zur Abtrennung von CO₂ aus Biogas durch einen Filtrationsprozess entwickelt und charakterisiert werden. Die Membranen sollten bis auf den Technikumsmaßstab vergrößert und in Anbindung an einer Biogasanlage getestet werden. Mit den gewonnen Daten sollte die Wirtschaftlichkeit der Biogasaufbereitung mit keramischen Membranen überprüft werden.

Die Projektbearbeitung erfolgte in 6 aufeinanderfolgenden, grundlegenden Arbeitsschritten, jeweils bestehend aus mehreren Arbeitspaketen. Zur Risikominimierung wurden Meilensteine formuliert.

Membransynthese im Labormaßstab	M1: Zeolithschichten im Rohr
Charakterisierung mit binären Gasgemischen	M2: CO ₂ /CH ₄ -Trennfaktor > 10
Charakterisierung mit Biogas	M3: CO ₂ /CH ₄ -Trennfaktor > 10
Up-scaling der Membransynthese	
Membrantests an einer Biogasanlage	
Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	

Am Ende des Projektes sollten Membranen verfügbar sein, mit folgenden Eigenschaften:

$$\label{eq:constraint} \begin{split} & \text{Trennfaktor } CO_2/CH_4 > 20 \\ & J_{CO2} > 0, 1\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}). \end{split}$$

4.1 Membranentwicklung im Labormaßstab (AP 1, AP 2, AP 4)

Die Entwicklung von Zeolithmembranen zur Biogasaufbereitung sollte zum einen auf der Neuentwicklung von Membranen aus aussichtsreichen und in der Literatur beschriebenen Zeolithsystemen zum anderen durch Weiterentwicklung von Membranen bereits am HITK bekannter und gut beherrschter Zeolithe erfolgen. Zeolithe sind Gerüstsilikate, bei denen Silizium von Sauerstoff tetraedrisch umgeben ist und die über die Ecken verknüpften Tetraeder Hohlräume und Poren ausbilden.

Die Größe der Poren wird vor allem durch die Anzahl der sie bildenden SiO₄⁴⁻- Tetraeder bestimmt.

Abb. 1: Die MFI-Struktur als Beispiel für einen Zeolith mit Poren, bestehend aus 10 SiO₄⁴⁻-Tetraedern



Jede Zeolithkristallstruktur hat einen Namen, die häufig auf einem Mineralnamen (z.B. Faujasith) basiert aber auch Bezug zu den Erfindern nehmen kann (LTA = Linde Typ A, MFI = Mobile Five). Neben Silizium ist zumeist Aluminium in das Gerüst mit eingebaut, was für den Ladungsausgleich den zusätzlichen Einbau von weiterer Kationen, wie z.B. Na⁺, K⁺, Ca²⁺ nötig macht. Zeolithstrukturen können aber auch mit Aluminium und Phosphor als Gerüstbaustein realisiert werden, was zu den Alumophosphaten (ALPO) oder Siliziumsubstituierten Alumophosphaten (SAPO) Kristallstruktur führt. Ein und dieselbe kann also mit verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen realisiert werden, weshalb es häufig eine Vielzahl von Zeolithen unterschiedlichen Namens mit identischer Kristallstruktur gibt. Gelegentlich ist der Zeolithname identisch zur Strukturbezeichnung.

Eine Übersicht über die im Rahmen des Projektes untersuchten Zeolithe ist in Tab. 1 gegeben.

Zoolith	Substanzklassa	Kristellklasse	Paustoino/Doro	Porengröße	
Zeonin	Substallzklasse	RIISLAIIRIASSE	Dausteine/Fore	[nm]	
SAPO-	Siliziumalumonhosphat	Chabasit	Q	0.38	
34	Silziumalumophosphat	(CHA)	0	0,50	
ALPO-18	Alumophosphat	AEI	8	0,38	
ALPO-5	Alumophosphat	AFI	12	0,73	
MOR	Siliziumaluminat	Mordenith	10	00.070	
NOR	Siliziumaluminal	(MOR)	12	ca. 0,70	
Zoolith V	Siliziumaluminat	Faujasith	12	0.74	
	Siliziumaluminal	(FAU)	12	0,74	
NaA	Siliziumaluminat	Linde Typ A	Q	0.41	
NaA	Siliziumaturninat	(LTA)	0	0,41	
79M-5	Siliziumaluminat	Mobile Five	10	ca 0.55	
20101-0	Siliziumaluminat	(MFI)	10	ua. 0,00	

Tab. 1: Übersicht über die untersuchten Zeolithe

Nur die Zeolithe in CHA- und AEI-Struktur können mit ihren engen Poren CO_2 und CH_4 potenziell auf Grund derer unterschiedlicher Molekülgrößen aussieben (Molsieben). In die Poren aller übrigen Zeolithe passen beide Moleküle. Eine Trennung kann dann nur durch die bevorzugte Adsorption einer Komponente (CO_2) an Ladungsschwerpunkten erfolgen (Adsorptionsselektivität).

Neben den Zeolithen war im weiteren Projektverlauf auch Kohlenstoff als trennaktives Material untersucht worden. Der Netzebenenabstand im graphitischen Kohlenstoff kann im Bereich zwischen 0,33 nm und 0,4 nm eingestellt werden, womit sowohl molsiebendes als auch adsortptionsselektives Verhalten möglich ist.

Für die Neuentwicklung von Zeolithmembranen waren zunächst die Bedingungen zur erfolgreichen Zeolithsynthese zu untersuchen. Die dabei entstandenen Pulver wurden mittels XRD und REM untersucht.

Pulversynthesen

Die Versuche zur Herstellung von SAPO-34 (CHA) basierte auf Rezepturen nach Poshusta et al.¹ und Li et al.². Dem zu Folge wurde 85%ige Phosphorsäure

vorgelegt, in das Aluminiumisopropylat (Al-i-Prop) und Wasser gegeben wurden. Anschließend erfolgte die Zugabe des Templates Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) und des Kieselsoles. Dabei wurde ein molares Verhältnis von

$AI_2O_3 \mathrel{:} P_2O_5 \mathrel{:} 0.6 \; SiO_2 \mathrel{:} 1.07 \; TEAOH \mathrel{:} 56 \; H_2O$

eingestellt. Das Synthesegel wurde über 20 h bei 185°C hydrothermal behandelt.

Nach der Synthese wurde jedoch ein amorphes Pulver erhalten, weshalb eine breite Variation der Synthesebedingungen erfolgte. Es wurde die Zusammensetzung der Lösung variiert, es wurde metallisches Aluminium als Al-Quelle und SiO₂-Pulver als Si-Quelle verwendet. Es wurden Art und Menge des Templates variiert bis hin zur Verwendung templatfreier Ansätze sowie die Synthesezeit und Temperatur im weiten Bereich verändert. In nur wenigen Fällen entstand SAPO-34 als kristalline Nebenphase. Neben amorphen und einer Reihe nicht näher charakterisierten Bestandteilen war eine der häufigsten Verunreinigungen das nichtporöse AIPO₄ sowie der mit AFI-Struktur versehene SAPO-5.

Im Rahmen des Projektes gelang es bisher nicht, reinphasiges SAPO-34 über eine klassische Synthese herzustellen.

Die Synthese von AIPO-18 (AEI) sollte in Anlehnung an Simmen³ und Bhagwat⁴ erfolgen. Die Vorgehensweise war ähnlich zur Herstellung von SAPO-34. Als Templat wurde jedoch n-di-Isopropylethylamin (IPEA) verwendet. Die Standardzusammensetzung der Syntheselösung lautete

 AI_2O_3 : P_2O_5 : 1.7 IPEA : 55 H_2O_2 .

Die hydrothermale Synthese erfolgte über 6 Tage bei 160°C. Leider gelang auch hier nie die reinphasige Herstellung von AIPO-18. Eine häufige Verunreinigung war der großporige AIPO-5 (AFI-Struktur). Da auch die Verwendung von AIPO-5 als adsorptiv trennender Zeolith beschrieben wird, wurde versucht, die Synthese von AIPO-5 zu optimieren.

Auf Basis der Erfahrungen mit AIPO-18 und unter Berücksichtigung der von Caro et al.⁵ angegebenen Syntheseroute wurde für die AIPO-5-Synthese die folgende Synthesezusammensetzung gewählt:

 AI_2O_3 : 1.35 P_2O_5 : 1.6 TEA : 1.3 HF : 271 H_2O_2 .

Als Templat wurde das Tetraethylammin (TEA) verwendet. Eine Besonderheit der Synthese war die Zugabe von Flusssäure (HF). Die hydrothermale Synthese erfolgte über 4 Stunden unter Variation der Temperatur zwischen 160°C und 180°C.



Abb. 2: Röntgendiffraktogramm eines AIPO-5-Pulvers

In allen Synthesen konnte AIPO-5 in großen Konzentrationen gefunden werden. Nur in wenigen Fällen wurden Verunreinigungen mit unporösen Alumophosphaten gefunden. Bei Synthese bei 170°C wurde reinfasiges AIPO-5-Pulver erzeugt (Abb. 2). Synthesen ohne Flusssäure führten jedoch nicht zum gewünschten Produkt.

Ein weiterer interessanter Kandidat für die CO₂/CH₄-Trennung schien der Mordenit (MOR) zu sein. Im Gegensatz zu allen bisher vorgestellten Zeolithen handelt es sich hierbei um einen klassischen Alumosilikat. Die Synthesezusammensetzung lautete in Anlehnung an Lechert et al.⁶ wie folgt:

20 SiO₂ : Al₂O₃ : 5.2 Na₂O : 1.8 K₂O : 560 H₂O.

MOR kann templatfrei synthetisiert werden, was ein späteres Detemplatisieren erübrigt. Die Synthesen erfolgten im Temperaturbereich von 170°C bis 180°C mit Synthesezeiten zwischen 18 h und 40 h. Neben amorphen Bestandteilen traten als Verunreinigungen häufig Philipsit und Orthoklas auf. Durch Syntheseoptimierung und Variation der Ausgangsstoffe konnte insbesondere im Synthesebereich 24 h bis 30 h,

180°C phasenreinen MOR hergestellt werden. Die Synthese gelang letztlich auch ohne K₂O. Im REM konnte ein sehr feinteiliges Pulver mit Partikelgrößen < 1 μ m beobachtet werden (Abb. 3)



Abb. 3: Röntgendiffraktogramm und REM-Aufnahme eines MOR-Pulvers

Von den vier avisierten Zeolithsystemen gelang es nur in zwei Fällen phasenreines Pulver zu erzeugen (Tab. 2). Die nicht phasenrein synthetisierten Zeolithe SAPO-34 und AIPO-5 wurden nicht in die weiteren Untersuchungen mit einbezogen. Mit AIPO-5 und MOR wurden Versuche zur Membransynthese fortgesetzt.

Syntheseziel	Syntheseziel Syntheseergebnis			
	Hauptbestandteile Nebenbestandteile			
SAPO-34	amorph	SAPO-34, AIPO ₄ , SAPO-5	-	
AIPO-18	AIPO-5	AIPO-18	-	
AIPO-5	AIPO-5	-	Membransynthese	
MOR	MOR	-	Membransynthese	

Tab. 2: Übersicht über die Ergebnisse der Zeolithpulversynthesen

Membransynthesen

Die Herstellung von Zeolithmembranen erfolgt zumeist in einem Zweischrittverfahren, bestehend aus Bekeimung und Kristallisation (Abb. 4). Bei der Bekeimung wird eine möglichst dünne Schicht von Zeolithkristallen auf die Oberfläche des porösen, keramischen Trägers aufgebracht. Bei der anschließenden Kristallisation sollen die Keime unter hydrothermalen Bedingungen wachsen und zu einer geschlossenen, zwischenkornporenfreien Zeolithschicht verwachsen. Eine Detemplatisierung war nur bei templatgestützten Synthesen notwendig und wurde durch Brennen bei 450°C an Luft realisiert. Als keramische Träger wurden in allen Versuchen asymmetrisch aufgebaute Einkanalrohre mit einem Innendurchmesser von 7 mm, einem



Außendurchmesser von 10 mm und einer Länge von 250 mm verwendet. Es fanden sowohl TiO₂- als auch Al₂O₃-Rohre Verwendung. Die Porengröße der letzten Trägerschicht wurde zwischen 3 μ m und 5 nm variiert.

Abb. 4: Verfahrensschema zur Herstellung von Zeolithmembranen

Für die Herstellung von AIPO-5-Membranen wurden Pulver aus der Pulversynthese in Wasser aufgemahlen und zu einem Schlicker verarbeitet. Die Bekeimung der Membranrohre erfolgte durch Einfüllen des Keimschlickers in die Trägerrohre. Dabei schied sich auf Grund der Porosität der Trägermembran im Inneren des Rohres eine dünne Schlickerschicht ab. Der überstehende Schlicker wurde abgegossen, die Rohre getrocknet und gebrannt.

Für die anschließende Hydrothermalsynthese wurden die bekeimten Rohre senkrecht stehend in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven installiert. Die Synthesen erfolgten zunächst adäquat zu den erfolgreichsten Pulversynthesen, wobei mit größeren Wasseranteilen gearbeitet wurde.

Wie sich jedoch zeigte, wurden alle verwendeten Träger (TiO₂ und Al₂O₃) durch die hydrothermalen Bedingungen angegriffen. Auch bei Verwendung von unbeschichteten Trägerrohren (Porendurchmesser 3 µm) wurden Ausbrüche und Auflösungen an den Oberflächen gefunden. Die stirnseitigen Glasabdichtungen waren in jedem Fall verschwunden. Ursache war sicher der hohe Flusssäureanteil in der Syntheselösung. Bei den Pulversynthesen war bereits festgestellt worden, dass Synthesen ohne HF nicht zu AIPO-5 führten. Folglich war die entwickelte AIPO-5-Synthese nicht zur Membranabscheidung auf keramischen Trägern geeignet. Dies erklärt möglicherweise auch die ausschließlich Verwendung metallischer Träger in der Literatur.

Für die Synthese von MOR-Membranen erfolgten die Herstellung der Keimlösung und die Bekeimung der Rohre adäquat zu dem für die AIPO-5-Synthese beschriebenen Verfahren, allerdings unter Verwendung von MOR-Pulvern. Als Träger kamen Al₂O₃-und TiO₂-Rohre zum Einsatz. Auf Grund der geringen Partikelgröße der MOR-Kristalle wurden jedoch ausschließlich Träger mit einer finalen Trägerschicht mit einem Porendurchmesser von 100 nm verwendet.

Die hydrothermale Behandlung erfolgte identisch zur optimalen Pulversynthese, allerdings mit erhöhtem Wasseranteil.

Von allen Synthesen wurde der Bodensatz mittels XRD untersucht (Abb. 5). Es zeigte sich, dass unabhängig vom verwendeten Trägermaterial in der Syntheselösung sich ausschließlich MOR am Gefäßboden niederschlug, was für Stabilität der Synthese sprach.



Abb. 5: Röntgendiffraktogramm der Bodensätze von MOR-Synthesen mit unterschiedlichen keramischen Trägermembranen



Abb. 6: Oberfläche (REM-Aufnahme) einer MOR-Membran im Inneren eines TiO₂-Trägerrohres

Einige wenige Membranproben wurden mittels REM untersucht. Es konnte eine vollständige Belegung der inneren Oberfläche der TiO₂-Rohre mit miteinander verwachsenen MOR-Kristallen beobachtet werden (Abb. 6). In der Bruchaufnahme erwies sich die Zeolithschicht als scheinbar dicht verwachsene, durchgängig ca. 5 µm starke Membran (Abb. 7). Damit schien es gelungen zu sein, MOR-Membranen im Inneren keramischer Trägerrohre mit einer Länge von 250 mm herzustellen.



Abb. 7: Bruchaufnahme (REM) einer MOR-Membran im Inneren eines TiO₂-Trägerrohres

Am HITK waren bereits vor geraumer Zeit Faujasit-Membranen (FAU) für die Entwässerung organischer Lösemittel entwickelt worden⁷. Diese Membranen eigneten sich jedoch noch nicht für Gastrennaufgaben. Es wurde daher versucht, die Membransynthese weiter zu entwickeln. Es wurden nun als Träger neben grobporösen auch feinporöse Membranen mit einem Porendurchmesser von 5 nm verwendet. Als Material kamen sowohl Al₂O₃ als auch TiO₂ zum Einsatz. Die Bekeimung erfolgte zumeist in zwei Schritten. Zunächst wurde adäquat zu der schon beschriebenen Methode eine Schlickerbekeimung durchgeführt. Nach dem Einbrennen der Keimschicht erfolgte eine zweite Bekeimung mit FAU-Nanoseeds.

Diese Seeds mit einer Größe zwischen 100 nm und 150 nm waren durch eine separate hydrothermale Synthese nach Lassinatti⁸ erzeugt worden (Abb. 8).



Abb. 8: FAU-Nanoseeds (TEM-Aufnahme)

Durch hydrothermale Behandlung wurden in allen Fällen geschlossene FAU-Schichten erzeugt. Dabei gelang es, selbst auf grobporösen Trägern durchgängige und nur ca. 5 µm bis 10 µm dünne Membranschichten zu erzeugen (Abb. 9).



Abb. 9: Bruchaufnahme an einer FAU-Membran auf 3 μm Trägermembran

– 30 µm ——–

Des Weiteren wurden am HITK bereits vor geraumer Zeit NaA-Membranen für die Entwässerung organischer Lösemittel entwickelt. Diese Membran wird bereits im Pilotmaßstab beim HITK produziert und findet Verwendung zur industriellen Bioethanoltrocknung in bisher zwei Pilotanlagen mit bis zu 120 m² Membranfläche. Eine Reihe weiterer Anlagen sind im Bau⁹.

Es ist jedoch bekannt, dass der hydrophile NaA fast ausschließlich für Entwässerungen eignet, nicht aber zur Trennung trockner Gase. In Anwesenheit von Wasser sind Poren zwischen den hydrophilen Zeolithkristallen durch kondensiertes Wasser verschlossen. Bei Trockenheit jedoch sind diese Poren offen und wirken als Defekte. Es sollte deshalb versucht werden, NaA-Membranen durch eine Mehrfachsynthese in Anlehnung an Xu et al.¹⁰ für die Gastrennung tauglich zumachen. Dafür wurden fertig synthetisierte NaA-Membranen mit NaA-Nanokeimen erneut bekeimt und ein zweites Mal hydrothermal behandelt. Derart hergestellte Membranen zeichneten sich durch ein extrem gutes Trennverhalten bei der Entwässerung von Ethanol aus (Abb. 10). Nahezu unabhängig von der Feedzusammensetzung wurde ein Permeat mit einer Wasserkonzentration > 99 % erhalten, was einen Trennfaktor für H₂O/EtOH > 10.000 bedeutet.



Abb. 10: Doppelt synthetisierte NaA-Membran im PV-Test zur Entwässerung von Ethanol

Ebenfalls große Erfahrungen gibt es am HITK zur Synthese von MFI-Membranen. Dabei standen bisher insbesondere Silikalith-Membranen für die Abtrennung organischer Lösemittel Wasser, insbesondere aus zur Gewinnung hochkonzentrierten Alkoholes aus gering konzentrierten Lösungen, sowie zur Isomerentrennung im Vordergrund^{11, 12, 13, 14}. Für die CO₂-Abtrennung mit ca. 5,5 Å großen Poren müssen jedoch auch hinreichend adsorptive Eigenschaften vorhanden sein. Dies sollte durch Einbringen von Ladungsschwerpunkten, was in Al-reichen MFI Zeolithen (ZSM-5) der Fall ist, erreicht werden. Um dies zu realisieren wurden zwei Synthesestrategien angewendet: Es wurden Al-reiche Syntheselösungen auf TiO₂ und Al₂O₃-Trägern sowie Silicalith-Syntheselösungen auf Al₂O₃-Trägern angewendet. Dabei war es bereits bekannt, dass Silikalithsynthesen auf Al₂O₃ immer zu einer Al-Anreicherung im Zeolithen führen.

Die Bekeimung der Trägermembranen erfolgte immer mit Silikalith-Nanoseeds, die durch separate hydrothermale Kristallisation gewonnen worden waren (Abb. 11). In einzelnen Fällen erfolgte zuvor noch eine Bekeimung mit MFI-Schlickern.



Abb. 11: Silikalith-Nanoseeds (TEM-Aufnahme)

Für beide Synthesestrategien konnte geschlossene, dicht verwachsene MFI-Membranen erzeugt werden (Abb. 12). Die Membranen wiesen eine Dicke von 30 µm bis 60 µm auf.



Abb. 12: MFI-Membran auf Al₂O₃-Träger (links) und auf TiO₂-Träger (rechts)

Neben Zeolithmembranen werden am HITK auch Membranen anderer Stoffsysteme untersucht. Unter Anderem werden z.Zt. Kohlenstoffmembranen für die H₂-Abtrennung entwickelt. Kohlenstoffmembranen wurden durch Beschichtung eines keramischen Trägerrohres mit einer Precursorlösung, porösen, wie Polyfurfurylakohol, Phenolharz, Zellulose etc., Polymerisation und Pyrolyse unter Inertgasatmosphäre hergestellt (Abb. 13). Dabei bildet sich Kohlenstoff aus, dessen graphitische Netzebenenabstände von 3,35 Å sich für die H₂-Abtrennung aus Gasgemischen eignen. Durch Nachbehandlung unter geeigneten Bedingungen lassen sich jedoch die Netzebenenabstände durch Interkallation von Fremdionen wie z.B. O²⁺ oder OH⁻ geringfügig aufweiten. Auf diesem Wege waren unerwartet Membranen entstanden, die für die CO₂/CH₄-Trennung interessant schienen. Des



Weiteren zeichnen sich C-Membranen durch die Ausbildung gleichmäßiger und besonders dünner Membranschichten aus (Abb. 14). Alle untersuchten Membranen waren auf einem keramischen Al₂O₃-Träger hergestellt worden.

Abb. 13: Verfahrensschema zur Herstellung von C-Membranen



Abb. 14: Querschnitt (REM) durch eine C-Membran auf Al₂O₃-Träger

Damit standen für die Untersuchungen zur Abtrennung von CO₂ aus CH₄ Membranen der Zeolithe MOR, FAU, NaA und MFI zur Verfügung sowie außerdem C-Membranen.

Die Kriterien des ersten Meilensteins "Geschlossene Membranschichten im inneren von Einkanalrohren" waren damit mit mehreren Systemen erreicht.

4.2 Einrichtung und Inbetriebnahme einer Messapparatur (AP 3)

Für die Untersuchung der Trenneigenschaften der Zeolithmembranen wurden sowohl am HITK als auch bei der DBI GUT GmbH Gasmessstände aufgebaut. Der Messstand des HITK (Abb. 15) besteht im Wesentlichen aus dem Modul mit der zu testenden Membran, Mass Flow Controller (MFC) zur Einstellung der Feedgasströme sowie zur Herstellung von Feedgasgemischen, Back-Pressure-Ventile zur Justierung von Feed und Permeatdruck, einem Blasenzähler zur Ermittlung des Permeatstromes sowie einem Gaschromatographen (GC) zur Analyse von Feedund Permeatgaszusammensetzung. An der Apparatur können sowohl Einzel- wie auch Mischgasmessungen für ein breites Spektrum an Gasen vorgenommen werden. Dabei kann der Membranmodul bis zu einer Temperatur von ca. 200°C aufgeheizt werden. Die Apparatur ist für die grundlegende Bestimmung der Trenneigenschaften entwickelten Membranen die der ausgelegt. Da

Gesamtapparatur jedoch unbeheizt ist, eignet sie sich nicht zur Messung mit

kondensierbaren Gasen und Dämpfen. Auf Grund des komplexen Aufbaus und der Verwendung einer Vielzahl empfindlicher Ventile kann nicht mit aggressiven Gasen gemessen werden und der eingeschränkte Volumenstrom des angeschlossenen Hausabzuges begrenzt den maximal messbaren Permeatstrom.



Abb. 15: Gasmessstand des HITK (Gesamtansicht)

Der Gasseparationsstand des DBI GUT GmbH ist deutlich einfacher aufgebaut (Abb. 16). Aber auch er besteht aus den Grundbausteinen Membranmodul, MFC, Back-Pressure-Ventil, Flussmesser und GC. Im Gegensatz zur Anlage des HITK ist diese Anlage speziell auf die Bedürfnisse der Biogasmessung ausgelegt. Sie kann komplett beheizt werden, was die Zugabe kondensierbarer Gase, wie Wasser erlaubt. Die robuste Ausführung gestattet die Verwendung von z.B. H₂S als aggressives Spurengas und die Höhe der messbaren Permeanzen ist nur durch die feedseitigen MFCs limitiert. Damit steht bei der DBI GUT GmbH eine Anlage zur

Bestimmung der Membrantrenneigenschafte in synthetischen n und realen Biogasströmen sowie zur Variation der Verfahrens-parameter zur Verfügung.

Abb. 16: Druck- und Volumensteuereinheit des



Gasmessstandes der DBI GUT GmbH

4.3 Membrancharakterisierung durch Einzel- und Gemischgasmessung (AP 5)

Einzelgasmessungen

Alle Membranen wurden zunächst mittels Einzelgasmessung untersucht. Dazu wurden die Membranen einseitig mit dem zu messenden Gas beaufschlagt. Auf der Permeatseite wurde Vakuum gezogen. Der Permeatraum wurde schlagartig von der Vakuumpumpe getrennt, so dass sich ein geschlossenes, definiertes Permatvolumen ergab, in dass das Messgas nur durch die Poren der Membran einströmen konnte. Die Gaspermeanz wurde dann über den Druckanstieg im Permeatraum ermittelt. Durch Messung diverser Gase kann die Trenncharakteristik einer Membran ermittelt werden, es können Aussagen über Defekte getroffen werden und es kann durch Quotientenbildung aus den Permeanzen einzelner Gase Einzelgaspermselektivitäten (ideale Permselektivität, oft als Trennfaktor bezeichnet) ermittelt werden.

Im Falle der MOR-Membranen wurden sehr hohe Permeanzen für alle Gasarten gefunden (Abb. 17). Am schnellsten permeiert erwartungsgemäß das kleine und leichte H₂-Molekül. Doch alle H₂-bezogenen idealen Permselektivitäten weisen auf Knudsendiffusion hin, die in Mesoporen auftritt. Insbesondere die hohe Permeanz der großen Moleküle wie z.B. SF₆ deuten auf Membrandefekte hin, die deutlich größer als das SF₆-Molekül sind. Folglich konnte mit vorliegenden MOR-Membranen keine CO_2/CH_4 -Trennung erfolgen.



Abb. 17: Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an MOR-Membranen

Ein ganz ähnlicher Befund wurde für die FAU-Membranen ermittelt. Alle Membranen wiesen sehr hohe Permeanzen für alle Gase auf (Abb. 18). Die höchste Permeanz war wieder die des Wasserstoffs, unterschied sich aber nur um den Faktor der Knudsenselektivität von den übrigen Gasen. Hohe SF₆-Permeanzen von ca. $10 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ wiesen auf große Membrandefekte hin. weshalb ein adsorptionsselektives Trennverhalten des geringen Stoffstromes durch die Zeolithporen nicht erkennbar war.



Abb. 18: Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an FAU-Membranen

Deutlich geringere Permeanzen wurden an der zweifach synthetisierten NaA-Membran gemessen (Abb. 19). H₂-Permeanzen von 2 m³/(m²·h·bar) ließen auf eine qualitativ gute Membranschicht schließen. Dennoch wurden recht hohe SF₆-Permeanzen von 0,3 m³/(m²·h·bar) ermittelt, was die Existenz von Defekten belegt. Ein CO₂-Selektives Verhalten konnte nicht gefunden werden, sondern ähnlich wie bei den MOR- und FAU-Membranen eher eine leicht höhere CH₄-Permeanz. Dennoch sind die Absolutwerte der Permeanzen bereits recht niedrig, weshalb versucht werden soll, die Defekthäufigkeit durch weitere Syntheseschritte zu verringern.



Abb. 19: Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an einer zweifach synthetisierten NaA-Membran

Bei der Untersuchung der MFI-Membranen mittels Einzelgasmessung wurden zwischen Al-armen und Al-reichen Membranen erhebliche Unterschiede gefunden (Abb. 20). Die Al-arme Membranen wiesen deutlich höhere Permeanzen auf als die Al-reichen Membranen. Letztere wies mit einer idealen H₂/SF₆-Permselektivität von 50 nur noch einen äußerst geringen Defektporenanteil auf. Aber auch bei der Alarmen Membran kann mit einer idealen H₂/SF₆-Permselektivität von 17 von einer teilweisen Permeation durch die Zeolithporen ausgegangen werden. Für beide Membranen wurde eine höhere CO₂-Permeanz als CH₄-Permeanz gefunden. Mit einer CO₂/CH₄-Selektivität von ca. 2 (Al-arm) und 7 (Al-reich) waren Selektivitäten gefunden worden, die deutlich über der Knudsenselektivität für dieses Stoffpaar lag (1,6). Damit lagen erstmals CO₂-selektive Membranen im Projekt vor. Im weiteren Verlauf wurde versucht. die Synthese reproduzieren die zu und Membraneigenschaften weiter zu verbessern.



Abb. 20: Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an MFI-Membranen

Bei wiederholter und z.T. optimierter Synthese wurden Al-reiche MFI-Membranen deutlich höherer Permeanzen erreicht (Abb. 21). Zwar konnten für einige Membranen sehr hohe ideale H₂/SF₆-Permselektivitäten von bis zu 50 ermittelt werden, was für eine gute Membranqualität sprach, jedoch waren die CO₂/CH₄-Selektivitäten verloren gegangen bzw. sogar umgekehrt worden. Ausgewählte Membranen wurden dennoch einer CO₂/CH₄-Mischgasmessung zugeführt.



Abb. 21: Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an reproduzierten Al-reichen MFI-Membranen

Bei der wiederholten und in drei Schritten verbesserten Synthese zu Al-armen MFI-Zeolithen konnte ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Permeanzen gefunden werden (Abb. 22). Mit einer Ausnahme wurden gute ideale H₂/SF₆-Permselektivitäten von bis zu 22 gefunden. Diese Membranen zeichneten sich auch alle samt durch eine ideale CO₂/CH₄-Permselektivität von 2,5 bis 3,5 aus. Damit war die Reproduktion der Membranen bei deutlicher Verbesserung der CO₂-Permeanz (10 m³/(m²·h·bar) bis 28 m³/(m²·h·bar)) gelungen. Einzelne Membranen waren einer Mischgaspermeationsmessung zugeführt worden.



Abb. 22: Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an reproduzierten Al-armen MFI-Membranen

Im Rahmen des Projektes waren eine Vielzahl von Aktivitäten zur Entwicklung CO_2/CH_4 -selektiver Zeolithmembranen unternommen worden. Dabei gelang es, MFI-Membranen zu entwickeln, die CO_2 -Permeanzen deutlich oberhalb der angestrebten 0,1 m³/(m²·h·bar) und eine eindeutige CO_2 -Selektivität aufwiesen. Dennoch wurde die avisierte und im 2. Meilenstein geforderte ideale CO_2/CH_4 -Permselektivität von 10 nicht erreicht. Die höchste im Projekt mit Zeolithmembranen bisher erreichte ideale CO_2/CH_4 -Permselektivität lag bei 7,3.

Auf Grund der Aktivitäten des IKTS zur Entwicklung von H₂-abtrennenden Kohlenstoffmembranen lagen bereits fertig präparierte Membranen, hergestellt aus verschiedenen Precursoren sowie unterschiedlichen Nachbehandlungen vor. Steininger¹⁵ führte, neben der Untersuchung von Zeolithmembranen, ein erstes Screening der vorhandenen Kohlenstoffmembranen auf deren Tauglichkeit zur CO₂/CH₄-Trennung durch. Dabei wurden bei pyrolisierten Proben maximale ideale

CO₂/CH₄-Permselektivitäten 32 von bei geringer CO₂-Permeanzen von 0,06 m²/(m²·h·bar) gefunden (Abb. 23). Bei nachbehandelten Proben wurden maximale ideale CO₂/CH₄-Permselektivitäten von 63 bei einer CO₂-Permeanzen von 0,65 m²/(m²·h·bar) ermittelt (Abb. 24). Bei Variation der Messtemperatur wurde mit steigender Temperatur bei unbehandelten Proben ein indifferentes Verhalten der idealen Permselektivität bei steigender Permeanz (Abb. 23), für nachbehandelte Proben eine fallende ideale Permselektivität und sinkende Permeanz gefunden (Abb. 24). Damit war gezeigt, dass unbehandelte Kohlenstoffmembranen ein eher molsiebendes Verhalten und nachbehandelte Membranen ein adsorptionsselektives Verhalten aufwiesen.

Kohlenstoffmembranen erfüllten und überboten bereits in der Einzelgasmessung die Kriterien des 2. Meilensteines (CO₂/CH₄-Permselektivität von 10), waren unkompliziert herstellbar und im Trennverhalten einstellbar, weshalb zum Erreichen der Projektziele eine Fokussierung auf Kohlenstoffmembranen bekannter Herstellungsprozedur sinnvoll schien.



Abb. 23: Abhängigkeit der CO₂/CH₄-Trenn- und Permeationseigenschaften von der Messtemperatur bei der Einzelgasmessung an einer pyrolysierten Kohlenstoffmembran



Abb. 24: Abhängigkeit der CO₂/CH₄-Trenn- und Permeationseigenschaften von der Messtemperatur bei der Einzelgasmessung an einer pyrolysierten und nachbehandelten Kohlenstoffmembran

Keller¹⁶ fand bei der Untersuchung diverser, vorhandener Membranen (Abb. 25) eine molsiebende Kohlenstoffmembran mit idealer CO₂/CH₄-Permeanz von 52 bei einer CO₂-Permeanz von 1,4 m³/(m²·h·bar). Damit waren die Forderungen des ersten Meilensteines des Projektes ($\alpha_{CO2/CH4}$ >10) erreicht und übertroffen worden.



Abb. 25: Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an C-Membranen

Mischgasmessung

Mischgasmessungen wurden sowohl am HITK als auch bei der DBI GUT vorgenommen. Dabei wurden die Membranen auf der Feedseite mit einer 50/50-

Mischung aus CO₂ und CH₄ bei einem Absolutdruck von 2,55 bar beaufschlagt. Auf der Permeatseite lag ein Absolutdruck von 1,05 bar an. Die Permeatseite wurde nicht mit Sweep-Gas überströmt. Alle Messungen fanden bei RT statt.

	Einzelgasmessung			Mischgasmessung 50/50			
Membran	Präparation	Permeanz		Permselek-	Permeanz		Permselek-
		[m³/(m	²hbar)]	tivität	[m³/(m	1²hbar)]	tivität
		CO_2	CH_4	CO ₂ /CH ₄	CO_2	CH_4	CO ₂ /CH ₄
AI 1	Wiederh Al-reich (5nm+Seeds)	3,9	1,4	1,1	0,4	0,1	3,9
AI 2	Wiederh. Al-reich (5nm+Seeds)	10,8	13,8	0,8	8,7	8,5	1,0
AI 3	Wiederh. Al-reich (5nm+Seeds)	1,0	1,3	0,8	0,9	0,8	1,0
Si 1	Al-arm, Synthese 1	12,1	5,0	2,4	3,6	1,2	3,0
Si 2	Al-arm, Synthese 2	21,0	6,6	3,2	8,7	3,4	2,5
Si 3	Al-arm, Synthese 3	28,1	8,1	3,5	8,7	3,4	2,5

Tab. 3: Ergebnisse der Einzel- und Mischgaspermeationsmessung an ausgewählten MFI-Membranen

Bei den wiederholten und mit optimierter Synthese hergestellten Al-reichen MFI-Membranen waren bei der Einzelgasmessung keine oder umgekehrte ideale CO_2/CH_4 -Permselektivitäten gemessen worden. Die Membranen mit ursprünglich umgekehrter Selektivität (Al 2 und Al 3) erwiesen sich bei der Mischgasmessung als unselektiv, wobei die Permeanzen nahezu identisch blieben (Tab. 3). Die ursprünglich unselektive Membran Al 1 zeigte bei der Mischgasmessung plötzlich deutlich geringere Permeanzen und eine CO_2/CH_4 -Permselektivität von 3,9. Offensichtlich führte die gleichzeitige Permeation beider Komponenten durch die Zeolithporen zu einer stärkeren Behinderung des CH_4 .

Die Al-armen MFI-Zeolithe wiesen bei der Einzelgasmessung eine deutliche CO₂-Selektivität auf. Diese blieb im Wesentlichen bei allen drei Membranen erhalten. Allerdings sanken die Permeanzen bei der Mischgasmessung um den Faktor 2 bis 3 im Vergleich zur Einzelgasmessung, was erneut für eine gegenseitige Behinderung der Gasmoleküle innerhalb der Zeolithporen sprach. Diese Behinderung führte jedoch nicht zu einer Erhöhung der CO₂/CH₄-Permselektivität, so dass auch bei der Mischgasmessung der gewünschte und im 2. Meilenstein geforderte Zielwert von 10 nicht mit Zeolithmembranen erreicht worden ist.

Die C-Membran wies bei der Mischgasmessung eine leicht erhöhte CO₂-Permeanz bei gleichzeitig verringerter CH₄-Permeanz auf, weshalb eine hervorragende und weit über dem Zielwert liegende CO₂/CH₄-Permselektivität von 163 ermittelt wurde (Tab. 4). Dieses Verhalten deutet erneut auf eine molsiebende Membraneigenschaft: Auch in der Mischung kann das größere CH₄ nicht in die Mikroporen eindringen. Durch die Anwesenheit des CO₂ wird dabei sogar die CH₄-Permeanz behindert. Mit diesem Verhalten erfüllt die C-Membran alle Voraussetzungen für weitere Versuche zur Verfahrensuntersuchung sowie zu Tests mit Biogas.

Tab. 4. Ergebnisse der Einzel- und Mischgaspermeationsmessung an einer C-Membran									
		Einz	zelgasme	ssung	Mischgasmessung				
Membran	embran Präparation Permeanz		Permselek-	Permeanz		Permselek-			
		[m³/(m²hbar)]		tivität	[m³/(m²hbar)]		tivität		
		CO ₂	CH_4	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	CH4	CO ₂ /CH ₄		
C0061	pyrolys. C	1,4	0,027	52	1,9	0,012	163		

Tab 4 [.] Ergebn	isse der Finzel- und	Mischaspe	ermeationsmessung	an einer (C-Membran
	isse der Einzer und	iviisciigaspe	simeationsmessurig	anemen	5-Inclinibial

Mit den im Labor getesteten Kohlenstoffmembranen war sowohl der Zielwert des

2. Meilensteines:

CO₂/CH₄-Permselektivität > 10

als auch die Zielwerte für das Projektende:

Permselektivität CO₂/CH₄ > 20 $J_{CO2} > 0,1m^{3}/(m^{2} \cdot h \cdot bar)$

erreicht und weit überschritten worden.

4.4 Verfahrensparameter (AP 9)

Die ausgezeichnet CO₂-selektive Kohlenstoffmembran wurde mit verschiedenen CO₂/CH₄-Mischungsverhältnissen und unter Variation des transmembranen Differenzdruckes vermessen. Es zeigte sich eine klare Abhängigkeit der Permeatkonzentration von der Feedzusammensetzung: Je höher der CO₂-Anteil im Feed, desto höher auch die CO₂-Permeatkonzentration (Abb. 26). Dabei zeigte sich für alle Differenzdrücke \geq 6 bar ein völlig identisches Bild. Nur bei geringeren CO₂-Konzentrationen im Feed wurden mit geringen Differenzdrücken geringere CO₂-Permeatkonzentrationen erreicht. Für alle Differenzdrücke wurde oberhalb von 50% CO₂ im Feed Permeatkonzentrationen von > 94% erreicht. Bei 80% CO₂ im Feed

wurden > 99,5% CO_2 im Permeat gemessen und bei 90% im Feed reines CO_2 (100,0%) durch die Membran gewonnen.



Abb. 26: Permeatkonzentration als Funktion der Feedzusammensetzung unter Variation der transmembranen Differenzdruckes bei der CO₂/CH₄-Mischgasmessung mit einer C-Membran

Entsprechend der Konzentrationsmessungen in Feed und Permeat lagen die Trennfaktoren (Quotient aus molarer Permeat- und Feedzusammensetzung) für alle Drücke in weiten Bereichen Dicht beieinander (Abb. 27). Nur geringe Differenzdrücke führten zu deutlichen Abweichungen vom durchschnittlichen Verhalten im Bereich hoher und niedriger CO₂-Konzentrationen. Der CO₂/CH₄-Trennfaktor war für fast alle Bedingungen > 10.



Abb. 27: Trennfaktor als Funktion der Feedzusammensetzung unter Variation des transmembranen Differenzdruckes bei der CO₂/CH₄-Mischgasmessung mit einer C-Membran

Besonders interessant war die Betrachtung der Permeanzen der beiden Gemischkomponenten (partialdrucknormierter Fluss, Abb. 28). Dabei war erkennbar, alle dass die CO₂-Permeanz für Transmembrandrücke und für alle Feedzusammensetzungen nahezu konstant war. Nur CO₂ konnte in die Poren der Membran eindringe und hindurch permeieren. Die Permeation ist nicht abhängig vom Partialdruck - es handelte sich eindeutig um eine molsiebende und nicht um eine adsorptiv trennende Membran. Lediglich die CH₄-Permeanz zeigt eine leichte Abhängigkeit vom Druck, was mit einer zunehmenden Permeabilität des CH₄ durch geringfügig größere Poren (Defekte) erklärt werden kann. Nicht vollständig verstanden ist das Einbrechen der CH₄-Permeanz mit hohen CO₂-Konzentrationen im Feed. Möglicherweise findet dann auch eine Defektblockierung durch CO₂ statt.



Abb. 28: CO₂- und CH₄-Permeanzen als Funktion der Feedzusammensetzung unter Variation des transmembranen Differenzdruckes bei der CO₂/CH₄-Mischgasmessung mit einer C-Membran

Entsprechend den Verläufen der Permeanzen verhielt sich die CO_2/CH_4 -Permselektivität (Abb. 29): Sie war in weiten Bereichen der Feedkonzentration nahezu konstant, sie war mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz auf Grund der leicht steigenden CH_4 -Permeation etwas geringer und sie tendiert auf Grund der einbrechenden CH_4 -Permeation bei hohen CO_2 -Anteilen im Feed gegen unendlich.



Abb. 29: CO₂- und CH₄-Permselektivität als Funktion der Feedzusammensetzung unter Variation der transmembranen Differenzdruckes bei der CO₂/CH₄-Mischgasmessung mit einer C-Membran

Im Ergebnis der Untersuchung der Verfahrensparameter lässt sich feststellen:

- die untersuchte Kohlenstoffmembran ist molsiebend und kann daher über den gesamten Bereich der CO₂/CH₄-Zusammensetzung sowie unter unterschiedlichen Druckbedingungen betrieben werden
- die nur geringe Abhängigkeit der CO₂/CH₄-Permselektivität vom Druck erlaubt den Einsatz auch unter hohen Transmembrandrücken, was zu hohen CO₂-Flüssen führt (geringe Membranfläche im Einsatz)
- bei hohen CO₂-Konzentrationen kann reines CO₂ durch die Membran gewonnen werden
- zur Abtrennung von CO₂ aus gering konzentrierten Mischungen empfiehlt sich ein geringer Transmembrandruck.

4.5 Membranresistenz (AP 6)

Bisher erfolgten ausschließlich Untersuchungen zur Stabilität gegenüber Wasser. Eine Vielzahl der am HITK entwickelten Membranen und Membranmaterialien werden bezüglich ihrer hydrothermalen Stabilität untersucht. Dazu werden Pulver wie auch Membranen in einen Rohrofen eingelegt und mit H₂O-gesättigtem N₂ überströmt (2,5 Vol.-%). In dieser Anordnung können Versuche bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. Für vorliegende Anwendung genügten Tests bis 250°C. Die Zeolithe wurden als Pulver getestet, Kohlenstoff wurde als Membran untersucht. Die Pulverproben wurden vor und nach der Behandlung mittels XRD, die C-Membran wurde mittels Gaspermeationsmessung bezüglich ihrer Trenncharakteristik untersucht.

Darüber hinaus waren alle Membranen auch in Pervaporationstests in Wasser/Alkohol-Mischungen bei 120°C untersucht worden.

	AIPO-5	MOR	FAU	NaA	ZSM-5	Silikalith	С
2,5% H₂O, 250°C	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	Membran
200 0	-	+	+	+	+	+	+
PV-Test,		Membran	Membran	Membran	Membran	Membran	Membran
120 0		+	+	+	+	+	+

Tab. 5: Übersicht über die Ergebnisse der Wasserstabilitätstests an Membranmaterialien und Membranen

Mit Ausnahme von AIPO-5 waren alle Materialien bei der Beanspruchung im befeuchteten Stickstoffstrom bei 250°C stabil (Tab. 5). Auch bei den PV-Versuchen mit erhöhtem Druck waren alle Membranen stabil. Da die CO₂/CH₄-Trennung bei geringen Temperaturen (RT) besonders effektiv ist und somit kaum eine hydrothermale Beanspruchung der Membranen auftreten wird, kann davon ausgegangen werden, dass alle Membranen und Materialien keine strukturelle Störung durch Wasser erfahren werden.

Um den Einfluss von Wasser auf die CO₂/CH₄-Trenneigenschaften zu untersuchen, wurde eine Kohlenstoffmembran in der Mischgasmessung (0,5/0,5 CO₂/CH₄) zwischenzeitlich mit Wasser beaufschlagt. Die Bestimmung der Wasserkonzentration auf Feed- und Permeatseite erfolgte durch Taupunktmessung (Abb. 30). Wie sich zeigte, waren die Wasserkonzentration im Feed- und Permeatgastrom nahezu identisch. Wasser wird folglich durch die Membran befördert. Die CO₂-Konzentration im Permeat verringerte sich mit Zuführung von Wasser marginal von 98,4% auf 97,7% was eine Verringerung der CO₂/CH₄-Selektivität von ca. 85 auf 58 bedeutete. Dabei ist zu bemerken, dass die getestete Membran eine besonders exzellente CO₂-Selektivität aufwies. Erhebliche Veränderungen ergaben sich bei der Permeanz, die sich bei Anwesenheit von Wasser etwas mehr als halbierte. Wasser behindert folglich die CO₂-Permeation. Nach Abschaltung der Feedbefeuchtung gingen alle Parameter wieder auf die ursprünglichen Werte zurück.

Wasser schädigt also die Membran nicht. Es wird durch die Membran befördert, was allerdings mit einer leichten Reduktion der CO₂/CH₄-Selektivität und einer deutlichen Reduktion der CO₂-Permeanz einhergeht.



Abb. 30: Taupunkt-, Methankonzentrations- und Permeanzverlauf einer CH₄, CO₂ Mischung (1:1) und einem Gesamtfeedstrom von 120 I/h bei 6 bar und 25°C

Eine weitere Störkomponente ist das bei der Biogasproduktion entstehende H_2S . Für die Einspeisung von Biogasen ins Erdgasnetz bestehen strenge Grenzwerte, so dass der H_2S -Gehalt bei der Biogas-Aufbereitung deutlich reduziert sein wird. Auch bei der Verstromung von Biogasen in Gasmotoren werden von den Motorenherstellern Grenzwerte vorgegeben, so dass eine H_2S -Entfernung fast jeder Biogasproduktion nachgeschaltet ist.

Um den Einfluss von H₂S zu ermitteln wurden die C-Membranen bei sonst gleichen Parametern einmal mit und einmal ohne H₂S im Feed vermessen. Diese Untersuchungen wurden in zwei Konzentrationsstufen durchgeführt. Die Erste H₂S-Konzentration mit der die Membran beaufschlagt wurde betrug 4,8 mg/m³. Dies entspricht rund dem Grenzwert für H₂S (5 mg/m³ nach DVGW-Arbeitsblatt G 260 Gasbeschaffenheit) der für eine Einspeisung ins Erdgasnetz gefordert wird.

Die Anwesenheit von H₂S in der genannten Konzentration übte keinen messbaren Einfluss auf die Trenneigenschaften der Membran aus. Die Unterschiede in den Ergebnissen sind sehr gering, so dass in diesem Konzentrationsbereich kein Einfluss zu verzeichnen war. In Tab. 6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt.

			J		, - J			
		Mischgasmessung mit 4,8 mg/m ³ H ₂ S			Mischgasmessung ohne H ₂ S			
Temp.	Δp	Permeanz [m³/(m²hbar)]		Permselektivität	Permeanz		Permselektivität	
[°C]	[bar]			-	[m³/(m²hbar)]		-	
		CO ₂	CH_4	CO ₂ /CH ₄	CO_2	CH₄	CO ₂ /CH ₄	
	2	0,114	0,003	45	0,092	0,002	58	
	4	0,106	0,002	66	0,103	0,002	65	
25	6	0,107	0,002	61	0,107	0,002	63	
	8	0,106	0,002	60	0,102	0,002	57	
	10	0,104	0,002	57	0,106	0,002	54	

Tab. 6: Mischgasmessungen CO2:CH4 im Verhältnis 50:50 – mit 4,8 mg/m3 H2S und ohne H2S

In einem zweiten Schritt wurde die Membran mit einer deutlich erhöhten Konzentration an H_2S (128,4 mg/m³) beaufschlagt, um feststellen zu können, welchen Einfluss höhere H_2S -Frachten auf die Trennleistung der Membran besitzen. Die Untersuchungsergebnisse (siehe Tab. 7) zeigen, dass die Permeanzen sich zwar lediglich auf 80 % der ursprünglichen verringert hatten, aber die Permselektivitäten rund auf die Hälfte der Ausgangswerte gesunken waren.

			J								
		Mischga	asmessur	ng mit 128,4 mg/m³ H ₂ S	Mischgasmessung ohne H_2S						
Temp.	Δp	Perm	ieanz	Permselektivität	Perm	neanz	Permselektivität				
[°C]	[bar]	[m³/(m	²hbar)]	-	[m³/(m	²hbar)]	-				
		CO_2	CH_4	CO ₂ /CH ₄	CO_2	CH_4	CO ₂ /CH ₄				
	2	0,080	0,002	36	0,092	0,002	58				
	4	0,091 0,003		37	0,103	0,002	65				
25	6	0,085	0,003	35	0,107	0,002	63				
	8 0,083 0,003		0,003	32	0,102	0,002	57				
	10	0,093	0,003	30	0,106	0,002	54				

Tab. 7: Mischgasmessungen CO2:CH4 im Verhältnis 50:50 – mit 128,4 mg/m3 H2S und ohne H2S

Somit konnte ermittelt werden, dass im interessierenden Bereich keine kurzfristige Beeinflussung durch H₂S zu erwarten ist, aber eine Beaufschlagung im höheren Konzentrationsbereich das Trennverhalten der Membran verändern kann. Vermutlich wird H₂S ebenso wie Wasser durch die Membran befördert.

4.6 Bestimmung der Trenncharakteristik mit Biogasen (AP 7)

Bereits getrocknetes und entschwefeltes Biogas der Zusammensetzung 59% CH₄ und 41% CO₂ wurde mit einem Absolutdruck von 5,05 bar auf die CO₂-selektive C-Membran geleitet. Bei einem Permeatdruck von 1,05 bar lag damit ein Differenzdruck von 4 bar an. Damit war die Messung gut vergleichbar mit dem Datenpunkt 40% CO₂ und 4 bar Differenzdruck bei der Variation der Verfahrensparameter mit der selben Membran. Es zeigte sich, dass mit gereinigtem Biogas nahezu identische Werte erreicht wurden. Es wurde eine CO₂-Permeanz von 0,15 m³/(m²hbar) und eine CO₂/CH₄-Permselektivität von 29 erreicht, was über den für den 3. Meilenstein geforderten Werten von 10 liegt. Damit hatte die Membran ihre Funktionalität auch für reales Biogas bewiesen.

Tab. 8: Ergebnisse der Misch- und Biogaspermeationsmessung bei ähnlicher Zusammensetzung und Druckverhältnis an einer C-Membran

		Mischg	jasmessu	ng 40/60	Biogasmessung 41/59					
Membran	Präparation	Permeanz [m³/(m²hbar)]		Permeanz Permselek- Permeanz						
				tivität	[m³/(m ³	²hbar)]	tivität			
		CO ₂	CO ₂ CH ₄		CO ₂	CH₄	CO ₂ /CH ₄			
C0061	pyrolys. C	0,163	0,006	28	0,151	0,005	29			

4.7 Herstellung von Membranen für die Trennung von CH₄ und CO₂ im Technikumsmaßstab (AP 8)

Nach dem aussichtsreiche Membranen für eine effektive CO₂-Abtrennung aus Biogas gefunden worden waren, erfolgten die ersten Schritte zur Erhöhung der spezifischen Membranfläche. Dies sollte, wie im Antrag beschrieben, durch Verlängerung der Einkanalgeometrie auf 0,5 m erfolgen.

Es wurden daher α -Al₂O₃-Trägerkörper mit einer Länge > 0,5 m extrudiert, getrocknet und hängend gesintert. Anschließend erfolgte das Schneiden auf die Länge von 0,5 m und die schrittweise Innenbeschichtung mit zunächst Schlickern und letztlich Solen abnehmender Partikelgröße zur Herstellung des asymmetrischen Trägeraufbaus. Dabei war nach jedem Beschichtungsschritt eine Temperaturbehandlung notwendig. Letztlich erfolgte eine Versiegelung der Stirnseiten der Trägermembranen mit einem Glas, dass ebenfalls durch einen Brennschritt aufgebracht wurde.

Nach Präparation der Trägerrohre standen ca. 30 Trägermembranen für die Abscheidung von Kohlenstoffschichten zur Verfügung (Abb. 31). Die Precursorabscheidung und Pyrolyse waren zunächst Gegenstand der Tätigkeit. Dabei wurde auf die Syntheseparameter der erfolgreichsten Kohlenstoffmembranen zurückgegriffen und nur wenige Parameter (insbesondere Pyrolysetemperatur und - zeit) auf die Verlängerte Membrangeometrie angepasst.





Abb. 31:Einkanalrohre mit einer Länge von 0,5 m sowie Modul aus Edelstahl zum Testen einzelner Rohre dieser Länge

Parallel zur Herstellung der Trägermembranen erfolgten die Konstruktion und der Bau eines Moduls zur Aufnahme einzelner Membranen mit einer Länge von 0,5 m (Abb. 31). Der Modul gestattet die Charakterisierung der Trägermembranen mittels N₂-Permeation sowie die Membrancharakterisierung mittels Einzel- und Gemischgaspermeation.

Alle auf 0,5 m langen Rohren hergestellten Membranen wurden mittels Einzelgaspermeation charakterisiert (Abb. 32). Dabei zeichneten sich alle Membranen durch sehr hohe CO₂-Permeanzen von ca. 20 m³/(m²·h·bar) aus. Die CO₂/CH₄-Permselektivität war mit Ausnahme zweier Membranen immer > 10. Auffällig bei den Membranen war, dass die kleineren Moleküle H₂ und He langsamer durch die Membran permeierten, als CO₂. Folglich handelte es sich bei diesen Membranen nicht um eine molsiebende, sondern um adsorptionsselektive Trennaktivität. Erfreulicherweise waren aber die Poren so klein waren, dass sie die Permeation größerer, gut adsorbierender Moleküle behindert wurde, so dass die höchste Permeanz für das kleine, gut adsorbierende CO₂ gemessen wurde.

Damit lagen Membranen im vergrößerten Maßstab vor, die sich zwar von den molsiebenden Membranen im Labormaßstab unterschieden, aber sehr gut für eine CO₂-Abtrennung aus Biogas geeignet sein sollten.



Abb. 32: Ergebnisse der Einzelgaspermeationsmessung an Kohlenstoffmembranen, präpariert im Inneren von 0,5 m langen Einkanalrohren

Bei der Mischgasmessung an einer auf 0,5 m langen Trägern hergestellten Membran in einer 50/50-Mischung aus CO_2/CH_4 konnten unabhängig von der transmembranen Druckdifferenz hohe Permselektivitäten von > 10 gemessen werden (Abb. 33). Damit bewiesen die Membranen auch im vergrößerten Maßstab ihre Eignung zur CO_2 -Abtrennung aus Biogas.

Allerdings zeigte sich, dass die Permeanzen mit zunehmenden Differenzdruck sank. Damit unterschieden sich die Membranen von den Labormustern, die nahezu druckunabhängige Permeanzen aufwiesen. Ursache ist das adsorptionsselektive Verhalten der vergrößerten Membranen im Gegensatz zur molsiebenden Trenncharakteristik der Labormuster. Eine Druckerhöhung führt also bei den vergrößerten Membranen nur zu einer mäßigen Erhöhung des Permeatflusses. In der praktischen Anwendung kann daher nur in Grenzen durch Erhöhung des Feeddruckes die zu installierende Membranfläche minimiert werden.



Abb. 33: Permeanzen und Permselektivität einer Kohlenstoffmembran auf 0,5 m langem Trägerrohr bei der Mischgasmessung in einem 0,5/0,5 CO₂/CH₄-Gemisch

4.8 Aufbau einer Versuchsanordnung für die Trennung von CH₄ und CO₂ im Technikumsmaßstab (AP 10)

Zur Realisierung einer Versuchsanordnung im Technikumsmaßstab wurde ein Container mit einer entsprechenden Membran-Anlage ausgerüstet. Die Container-Anlage bestand im Wesentlichen aus vorgeschalteter Trocknung und Entschwefelung, einem Verdichter und den Membran-Modulen.

Die Versuchsanlage wurde so konzipiert, dass ein abgezweigter Teilstrom des Rohbiogases zunächst getrocknet und entschwefelt werden konnte. Nach diesen ersten beiden Prozessstufen wurden die Verdichtung und die Thermostatisierung des Biogases vorgesehen. Nach der Vorkonditionierung wurde das Biogas als Feed den Membran-Modulen zugeführt. Das nach passieren der Membran-Module entstandene Retentat konnte entspannt und dem Gesamtbiogasstrom der Biogasanlage erneut zugeführt werden. In Abb. 34 ist die Container-Anlage schematisch dargestellt. Die Anlage wurde so gestaltet, dass ein hohes Maß an Variabilität hinsichtlich der interessierenden Einflussgrößen gegeben war. Es konnten einzelne Apparate der Vorreinigung umfahren werden, um verschiedene Wasser- und Schwefelgehalte zu realisieren. Auch Volumenstrom, Druck und Temperatur des Feed-Gasstroms waren steuer-Zur Erfassung der eingestellten Parameter bzw. regelbar. wurden die Volumenströme, Feuchte, Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck sowohl feed- als auch permeatseitig gemessen. Die meisten Parameter wurden direkt auf einem PC mittels Labor-Software aufgezeichnet.



Abb. 34: Schematische Darstellung der Biogas-Membrananlage im Technikumsmaßstab

Insgesamt wurden drei Module mit jeweils drei Membranen in der Anlage untergebracht. Die drei Membran-Module waren so angeordnet und verschaltet worden, dass diese in Reihen-, Parallel- und Stufenschaltung betrieben werden konnten.

Eine der drei möglichen Schaltungsvarianten war die Stufenschaltung. Bei Stufenschaltung wurden die ersten zwei Module in Parallelschaltung beaufschlagt, und deren Permeatstrom als Feed auf das dritte Modul geführt.

In Abb. 35 ist die errichtete Membran-Anlage und in Abb. 36 die im Wasserbad befindlichen Membran-Module abgebildet.





Abb. 35: Container-Anlage Biogas-Membran

Abb. 36: Membran-Module im Wasserbad

Einer der eigens zur Aufnahme der Membranen entworfenen Module ist in Abb. 37 dargestellt. Der realisierbare Druck und Volumenstrom des Feed war durch den Verdichter auf 6 bar Überdruck und 1 Nm³/h festgelegt. Somit konnten die in den Laboruntersuchungen ermittelten strömungstechnischen Parameter und die als geeignet ermittelte transmembrane Druckdifferenz eingestellt werden.



Abb. 37: Edelstahlmodul für 3 Membranen in Einkanalrohrgeometrie und einer Länge von 0,5 m

4.9 Einsatz der kleintechnischen Anlage an einer Biogasanlage (AP 11)

Zur Bereitstellung eines geeigneten Standortes für den Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage im Technikumsmaßstab konnte ein Biogasanlagenbetreiber im Westen von Leipzig gewonnen werden. Dort betreibt die in der Lützschenaer Straße 100 in Leipzig (Böhlitz-Ehrenberg) ansässige Gundorfer Agrargenossenschaft e.G. seit rund 10 Jahren eine Biogasanlage zur energetischen Verwertung von Rindergülle und Futterresten aus der Milchviehhaltung.

Die Anlage produziert im Durchschnitt 180 m³ Biogas pro Stunde, die nach einer biologischen Entschwefelung einem BHKW zugeführt und verstromt werden. Die neben dem Strom anfallende Wärme wird für den Betrieb der Milchviehhaltung genutzt.



Abb. 38: Container mit Biogas-Membrananlage im Technikumsmaßstab (Leipzig Gundorf)

Die Biogasanlage in Leipzig Gundorf bot gute Voraussetzungen zur Realisierung des geplanten Vorhabens.

Die für die Untersuchungen errichtete Container-Anlage am Standort der Biogasanlage ist in Abb. 38 zu sehen. Direkt hinter dem Container befindet sich der Fermenter und links daneben ist der Waschturm zur biologischen Entschwefelung des Rohbiogases zu erkennen.

Für die Untersuchungen wurde ein Teilstrom des produzierten Biogases unmittelbar nach der Entschwefelung entnommen, über die Membrananlage geführt und anschließend in den Gesamtbiogasstrom zurückgeführt.

4.10 Auswertung (AP 12)

Nach dem die Anlage im August 2010 fertiggestellt und zur Biogas-Anlage in Gundorf transportiert worden war, wurde sie von Anfang September bis Anfang November betrieben.

Die Inbetriebnahme verlief planmäßig und die ersten Messwerte deuteten bereits auf gute mit den Laborwerten vergleichbare Ergebnisse hin.

Datum	Schaltung					Konzentrationen in Vol%															
Datum	Schartung	Mes	sstelle	1 (Feed	d M1)	Mest.	2 (P M1	L & M2 =	F M3)	Mes	st. 3 (Pe	ermeat	M3)	Mes	sstelle	2 (Rete	ntat)	Mes	sstelle	3 (Rete	ntat)
		02	N2	CH4	CO2	02	N2	CH4	CO2	02	N2	CH4	CO2	02	N2	CH4	CO2	02	N2	CH4	CO2
7.9.10 14:08		1,3	7,2	54,5	37,0	1	1	-	1	0,4	1,0	16,7	81,9	-	1	-	-	1,4	8,2	60,3	30,1
8.9.10 14:30	Reihe	0,6	3,6	55,5	40,3	-	-	-	-	0,4	1,2	16,8	81,6	-	-	-	-	0,6	3,9	59,9	35,6
10.9.10 14:30	M1+M3	1,4	6,5	58,2	33,9	-	-	-	-	0,4	1,3	21,3	76,9	-	-	-	-	1,5	6,9	61,2	30,4
14.9.10 14:30		0,6	3,5	54,3	41,6	-	-	-	-	0,4	1,2	16,2	82,2	-	-	-	-	0,6	3,7	57,1	38,6
16.9.10 14:07		1,3	6,4	51,3	40,9	0,9	4,1	32,6	62,3	4,7	17,7	19,1	58,5	1,2	6,2	49,5	36,6	0,1	1,1	35,5	63,1
17.9.10 10:00	Stufe	1,5	7,9	51,6	38,9	1,0	3,7	27,4	67,7	7,5	28,4	19,5	44,7	1,5	7,8	50,5	34,8	-0,9	-3,6	29,7	74,5
20.9.10 14:00	M1(Permeat)=M3(Feed)	0,6	3,5	55,4	40,4	0,6	2,5	33,8	63,0	1,4	4,6	23,9	69,9	0,6	3,4	53,7	36,2	0,4	2,0	36,1	61,4
22.9.10 10:20		0,7	4,1	53,9	41,2	0,8	4,1	38,8	56,2	1,9	5,9	25,7	66,4	0,7	3,9	51,8	37,6	0,5	3,6	42,2	53,6
24.9.10 12:00	nur M3	0,8	4,7	53,1	41,4	-	-	-	-	0,4	1,2	12,2	86,2	-	-	-	-	0,8	4,8	54,8	39,5
27.9.10 13:30	Reihe	1,5	5,6	53,1	40,3	1,7	8,3	50,9	39,1	0,6	1,3	23,1	75,0	-	1	-	-	1,5	5,8	54,6	38,6
30.9.10 12:48	M1+M3	1,0	5,3	54,3	39,3	1	1	-	1	0,6	2,2	21,9	76,8	-	1	-	-	1,0	5,6	57,6	35,5
1.10.10 15:00	Stufe	-	-			1	1	-	1	0,4	1,4	35,1	63,8	-	1	-	-	1	-		
4.10.10 13:15	M1,M2(Permeat)=M3(Feed)	1,2	5,8	49,9	36,8	0,9	3,6	55,2	40,2	0,3	1,2	25,3	73,1	-	-	-	-	0,9	5,9	50,2	36,4
8.10.10 13:25		0,7	2,7	53,0	43,3	1	1	-	1	0,4	1,6	26,0	72,1	-	1	-	-	0,8	2,9	59,1	36,8
11.10.10 14:05		1,1	5,7	53,2	40,0	-	1	-	-	0,8	2,8	29,4	67,0	-	1	-	-	1,1	6,0	55,9	37,0
12.10.10 12:10		1,9	7,0	51,6	40,5	1	1	-	1	1,0	3,9	29,9	66,4	-	1	-	-	1,9	7,3	53,6	38,2
13.10.10 14:34		1,3	4,7	52,4	41,3	1	1	-	1	0,7	2,6	29,6	67,8	-	1	-	-	1,4	4,9	54,7	38,6
15.10.10 11:00	Reihe	1,4	5,4	52,4	40,6	1	1	-	1	1,4	5,3	40,1	52,6	-	1	-	-	1,4	5,4	53,2	39,9
18.10.10 0:00	M1+M2+M3	0,6	3,1	56,3	40,1	-	-	-	-	0,4	2,0	36,9	60,7	-	-	-	-	0,6	3,2	58,1	38,2
21.10.10 14:45		1,4	5,1	54,3	40,1	1	1	-	1	1,0	3,7	35,8	64,1	-	1	-	-	1,4	5,2	56,0	37,9
25.10.10 11:00		2,2	8,1	51,2	39,0	-	-	-	-	1,5	5,6	32,9	61,3	-	-	-	-	2,3	8,3	52,7	37,1
27.10.10 13:50		1,6	5,9	53,0	39,6	-	-	-	-	1,4	5,2	39,9	53,3	-	-	-	-	1,6	5,9	53,8	38,7
29.10.10 13:45		1,8	6,6	53,7	37,5	-	-	-	-	1,9	7,0	35,8	50,6	-	-	-	-	1,8	6,6	55,1	36,5
1.11.10 14:15		1,7	5,6	53,2	39,3	-	-	-	-	1,4	5,3	35,6	57,2	-	-	-	-	1,7	5,6	54,5	37,9

Tab. 9: Aufstellung der Versuchsergebnisse der Membrananlage im Technikumsmaßstab

Am Anfang wurden die Module 1 und 3 mit Membranen bestückt und in Reihenschaltung gefahren. Die Messwerte aus den Untersuchungen sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Die Anlage wurde zunächst über einen Zeitraum von sieben Tagen in Reihenschaltung gefahren. In diesem Zeitraum lagen die feedseitigen CO₂-Konzentrationen bei durchschnittlich 38,2 Vol.-%, und im Permeat wurden Konzentrationen von durchschnittlich 80,7 Vol.-% erzielt, wobei das Maximum bei 82,2 Vol.-% lag. Aus den gemessenen Werten ließ sich eine durchschnittliche Permselektivität von 9,2 errechnen.

In Abb. 39 sind die Messwerte der CO_2 -Konzentrationen, der Taupunkttemperaturen und der Volumenströme graphisch dargestellt. Es geht hervor, dass die CO_2 -Konzentration einen annähernd konstanten Verlauf zeigt. Auch der Permeatvolumenstrom verhält sich nach einer kurzen Einlaufphase konstant. Das gleiche ist für die Eingangskonzentration an CO_2 im Feed anzunehmen. Hier sind lediglich tageszeitliche Konzentrations-Schwankungen zu erwarten, wie sie sich in der Permeat-Konzentration widerspiegeln.



Datum/Uhrzeit [TT:MM:JJ hh:mm]

Abb. 39: Reihenschaltung Module 1 und 3: CO₂-Konzentrationen, Permeatvolumenstrom und Taupunkttemperatur als Funktion der Zeit

In einem zweiten Schritt wurden die Module 1 und 3 in Stufenschaltung betrieben. Dabei ergaben sich gegenüber der vorangegangene Reihenschaltung etwas geringere CO₂-Konzentrationen im Permeat.

Auf Grund der kleineren Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat und der damit schien geringeren Triebkräfte es. als würden in diesem Fall keine Leistungssteigerung durch die Stufenschaltung erzielt werden. Eine weitere Ursache wurde in der geringeren Überströmung der zweiten Stufe gesehen, da in diesem Fall lediglich das Permeat vom ersten Modul als Feed zur Verfügung stand. Bei Berechnung der Permselektivitäten zeigte sich jedoch, dass Permselektivitäten mit Werten bis zu 15,3 vorlagen.

Im weiteren Verlauf (siehe Tab. 10 Versuch FT3) wurde zunächst das Modul M3 im Einzelbetrieb gefahren, hierbei war im Permeat eine CO₂-Konzentrationen von 86,2 Vol.-% und eine Permselektivität von 12,5 gemessen worden.

Anschließend wurde die Anlage wieder in Reihenschaltung (Versuch FT4) betrieben. Dabei konnten ähnliche Ergebnisse wie bei dem anfänglich durchgeführten Versuch erzielt werden. Die CO₂-Konzentration im Permeat lag bei rund 77 Vol.-% und somit geringfügig unter der Anfangs erzielten. Zeitgleich zu den an der Biogasanlage durch das DBI durchgeführten Untersuchungen wurden am IKTS weitere Membranen vorbereitet, um diese mit in die Tests einfließen zu lassen. Ab dem Versuch FT5 wurden die Membran-Module mit den neuen Membranen bestückt.

Zunächst wurde die Anlage in Stufenschaltung betrieben, d. h. das Permeat der Module 1 und 2 (Reihenschaltung) wurde als Feed auf Modul 3 geleitet. Die Ergebnisse waren erneut mit denen aus vorangegangenen Untersuchungen vergleichbar.

Zum Abschluss wurden die Membran-Module nochmal in Reihenschaltung gefahren. Dabei wurden anfänglich ähnliche Ergebnisse wie in Versuch FT4 erzielt. Im weiteren Verlauf kam es zu einem Versagen der Vorkonditionierung (Ausfall der Vortrocknung) des Biogases, die sich in einem deutlichen Anstieg der Taupunkttemperatur äußerte.

Die Erhöhung des Wassergehalts im Feed führte zu einer Verschlechterung der Ergebnisse.

Dat	Vers.	Schaltung	V(Ret)	V(Perm)	V(Perm/Feed)	V(Feed)		CO2 in Vol%		Gesan	ntfluss	Per Mes. 2 Per Mes. 3		, Permselektivität		
Dal.			l/h	l/h	l/h	l/h	Mest. 1	Mes. 2	Mest. 3	Mest. 3	. 3 Mest. 2 in I/(h*m2*bar)		Mest. 3	Mest. 2		
				M3	M1,M2		(F M1)	(P M1&M2, F M3)	(P M3)	in l/(h*	m2*bar)	CC	CO2		C02/CH4	
7.9.10 14:08			312,0	48,0	-	360	37,0	-	81,9	121,3	-	-	336,5	10,10	-	
8.9.10 14:30	ET1	Reihe	323,1	36,9	-	360	40,3	-	81,6	93,2	-	-	227,6	9,00	-	
10.9.10 14:30	FII	M1 + M3	332,9	27,1	-	360	33,9	-	76,9	68,4	-	-	196,6	8,69	-	
14.9.10 14:30			335,4	24,6	-	360	41,6	-	82,2	62,1	-	-	146,7	8,83	-	
16.9.10 14:07			177,7	2,3	13,0	180	40,9	62,3	58,5	23,5	131,6	662,8	21,7	1,79	11,78	
17.9.10 10:00	572	Stufe	182,2	2,8	12,1	185	38,9	67,7	44,7	27,9	122,5	-	16,5	0,91	-	
20.9.10 14:00	FIZ	M1(P) = M3(F)	177,6	2,4	12,6	180	40,4	63,0	69,9	24,3	127,3	781,3	27,9	1,79	15,29	
22.9.10 10:20			177,4	2,6	12,6	180	41,2	56,2	66,4	26,1	127,3	337,5	32,8	2,11	5,06	
24.9.10 12:00	FT3	nur M3	153,5	6,5	-	160	41,4	-	86,2	32,7	-	-	83,2	12,48	-	
27.9.10 13:30	ET4	Reihe	190,7	9,3	-	200	40,3	39,1	75,0	23,5	-	-	102,1	5,47	-	
30.9.10 12:48	F14	M1 + M3	181,4	18,6	-	200	39,3	-	76,8	47,0	-	-	109,2	6,33	-	
1.10.10 15:00	ET5	Stufe	786,2	13,8	-	800	-	-	63,8	23,2	-	-	-	-	-	
4.10.10 13:15	115	M1,M2(P) = M3(F)	553,6	6,4	-	560	36,8	40,2	73,1	96,4	-	-	38,2	5,07	-	
8.10.10 13:25			489,0	111,0	-	600	43,3	-	72,1	186,9	-	-	349,8	4,14	-	
11.10.10 14:05			503,6	56,4	-	560	40,0	-	67,0	95,0	-	-	179,4	3,67	-	
12.10.10 12:10			568,6	51,4	-	620	40,5	-	66,4	86,6	-	-	158,9	3,39	-	
13.10.10 14:34			544,2	55,8	-	600	41,3	-	67,8	94,0	-	-	172,8	3,49	-	
15.10.10 11:00			565,0	35,0	-	600	40,6	-	52,6	58,9	-	-	80,3	1,85	-	
18.10.10 0:00	FT6	Reihe	458,6	41,4	-	500	40,1	-	60,7	69,7	-	-	115,4	2,67	-	
21.10.10 14:45		M1 + M2 + M3	457,4	42,6	-	500	40,1	-	64,1	71,7	-	-	127,4	2,85	-	
25.10.10 11:00			443,2	36,8	-	480	39,0	-	61,3	62,0	-	-	107,7	2,86	-	
27.10.10 13:50			432,4	27,6	-	460	39,6	-	53,3	46,5	-	-	66,4	1,98	-	
29.10.10 13:45			407,8	32,2	-	440	37,5	-	50,6	54,2	-	-	77,7	2,27	-	
1.11.10 14:15			408,9	31,1	-	440	39,3	-	57,2	52,4	-	-	82,5	2,48	-	

Tab. 10: Zusammenstellung der Messergebnisse aus dem Feldtest

An der Biogasanlage konnten adäquat zu den Laborversuchen ein Permeat gewonnen werden, das eine hohe CO_2 -Konzentration von > 80 % aufwies, womit die Funktionalität der Membranen in realem Biogas nachgewiesen war. Allerding enthielt der Retentatstrom bei allen Versuchen mit ca. 33% immer noch sehr viel CO_2 (Abb.

40, Verfahren 1). Ein CH₄-reicher Produktstrom war damit noch nicht gewonnen. Die Ursache für die mäßige Aufkonzentrierung des Biogases lag in der an der Anlage realisierten hohen Überströmung von 120 l/h. Die Überströmung war durch die eingesetzte Pumpe vorgegeben und konnte nur in Grenzen reduziert werden. Auch der Einbau einer Vielzahl weiterer Membranen in Reihe war nicht realisierbar.

Es wurde daher eine Membranrohr nach Beendigung der Versuche der Biogasanlage entnommen und erneut mittels Gemischgasmessung (0,5/0,5 CO_2/CH_4) an der Laboranlage untersucht. Auch wenn unter Standardlaborbedingungen (Transmembrandruckdifferenz von 1,5 bar) erwartungsgemäß auf Grund der geringeren Triebkraft eine niedrigere CO₂-Konzentration von 68% im Permeat erhalten wurde (Abb. 40, Verfahren 2), führte die geringere Überströmung von 24I/h zu einer Erhöhung der CH₄-Konzentration im Retentat auf 72% (CO₂-Konzentration 28%). Eine Erhöhung des Transmembrandruckes auf 3,5 bar (Maximalwert der Laboranlage) erhöht die Triebkraft (Abb. 40, Verfahren 3). Folglich wurde höher konzentriertes CO₂ (78%) im Permeat gefunden und eine stärkere CO₂-Abreicherung im Retentat auf 22% CO₂ = 78% CH₄ erreicht.

Eine weitere Reduktion der Überströmgeschwindigkeit auf 12 l/h bei Beibehaltung des Transmembrandruckes von 3,5 bar (Abb. 40, Verfahren 4) ergab schließlich eine CO_2 -Abreicherung im Retentat auf 9%. Damit war es erstmalig gelungen, mit nanoporösen Kohlenstoffmembranen in einer Länge von 0,5 m konzentriertes CH₄ mit > 90% Methangehalt herzustellen.

Eine weitere Erhöhung des CH_4 -Gehaltes auf 94% konnte durch Verdünnen des Permeatgases (Sweepgas, Reduzierung des CO_2 -Partialdruckes) erreicht werden (Abb. 40, Verfahren 5). Dieses Verfahren scheint jedoch für die praktische Anwendung nicht geeignet, liegt doch dann auf der Permeatseite ein Gemisch aus Sweepgas, CO_2 und etwas CH_4 vor, das nur schlecht verwertet werden könnte.





Folgende Resultate ergeben sich aus den Feldversuchen und den anschließenden Labortest:

- Die Technologie hat ihre Eignung im Felde unter Beweis stellen können.
- Die Gesamtheit der Anlagenkomponenten hat dem Dauerbetrieb (ca. 2 Monate) ohne Probleme standgehalten.
- Die Membran-Module sind ihrer Aufgabe zuverlässig gerecht geworden, so dass diese keiner zwingenden konstruktiven Veränderung bedürfen.
- Die C-Membranen haben ihre Tauglichkeit im Feldtest gleichermaßen unter Beweis gestellt. Folgende Eigenschaften sind hervorzuheben: Einfaches Handling bei der Montage sowie gute Trenneigenschaften. Der geforderte Meilenstein mit einer Permeanz von 0,1 m³/(m²hbar) und einer Permselektivität > 10 konnte auch im Feldtest erreicht werden. Nicht zuletzt ist die gute mechanische Belastbarkeit (Flächenpressung Dichtelemente) und die Beständigkeit gegen mechanische Schwingungen (Verdichter) zu nennen.
- Im anschließenden Laborversuch konnte gezeigt werden, dass bei Einstellung geeigneter Verfahrensparameter nahezu reines Methan (>90 %) mit den im Feldtest verwendeten Membranen erzeugt werden kann.

 Eine Vortrocknung und Entschwefelung des aufzubereitenden Biogases ist vorteilhaft, wenn in Betrieb hohe Selektivität und Gaspermeanzen erreicht werden müssen. Eine Schädigung der Membranen durch H₂O und H₂S geschieht jedoch nicht.

4.11 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die CO₂-Abtrennung ist der aufwändigste Teilschritt der Biogasaufbereitung und kann bis zu 30% der Gesamtkosten in der Prozesskette von Biogaserzeugung bis zur -einspeisung verursachen. Entsprechend machen sich Kostensenkungen in diesem Schritt erheblich in der Gesamtbilanzierung bemerkbar. Derzeit sind drei Verfahren zur CO₂-Abtrennung am Markt etabliert:

- Druckwasserwäsche (DWW)
- Aminwäsche
- Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption PSA)

Im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes "Biogaseinspeisung" erfolgte unter Anderem eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und eine Gegenüberstellung dieser drei Verfahren¹⁷. Dieser Bericht von 2009 spiegelt hinsichtlich der CO₂-Abtrennung nach wie vor den aktuellen Stand der Technik wieder, so dass mit den Angaben dieses Berichtes gearbeitet werden kann.

In der Studie wurde versucht, für jede Verfahrensweise Daten von jeweils zwei kommerziellen Anbietern zu gewinnen. Darüber hinaus hat man für zwei Anlagengrößen kalkuliert:

- 500 Nm³/h Rohbiogas als typischer Vertreter für landwirtschaftliche Betriebe
- 1.000 Nm³/h Rohbiogas als eine durch Energieerzeuger und –versorger betriebene Anlage

Belastbare Daten liegen ausschließlich für die Druckwasserwäsche und Druckwechseladsorptionsanlagen vor. In einigen Fällen sind bisher nur Schätzungen möglich, da die Anlagenzahl zu gering oder die abweichende Gasvolumina hergestellt werden. Außerdem hängen die Kosten einer Aminwäscheaufbereitung beispielsweise stark von den Wärmegestehungskosten ab.

Folgende Randbedingungen liegen den Kostenbetrachtungen für alle Verfahren und Anlagengrößen zu Grunde:

- Gaszusammensetzung mit 53 Vol.-% Methan und 43,7 Vol.-% CO₂.
- pauschale Schätzung der Baunebenkosten, der Planungskosten und bauseitiger Leistungen
- Rückbaukosten sind in den Analgenkosten enthalten
- Die Wartungskosten betragen jährlich 2 % der Investitionskosten
- Die Strombezugskosten betragen 15 ct/kWh,
- 8.000 Betriebsstunden pro Jahr
- Nutzungsdauer 15 Jahre , Zinssatz 6 %
- CO₂-Abtrennung zu 97 %
- Methanverluste betragen für die PSA 3%, DWW 1% und Aminwäsche 0,1%.

Die Kalkulation der Kosten für eine CO₂-Abtrennung mit keramischen Membranen erfolgte nach dem in der Studie verwendeten Rechenchema und unter Verwendung der gleichen Randbedingungen. Es wurde ein Methanverlust von 0,5% angenommen.

Im Rahmen des Projektes wurden Membranen äußerst unterschiedlicher Trennleistung präpariert und getestet. Die im Maßstab vergrößerten und an der Biogasanlage getesteten Membranen wiesen im Vergleich zu den im Labormaßstab hergestellten und getesteten Membranen erheblich geringere CO₂-Permeanzen und CO₂/CH₄-Selektivitäten auf. Geringere Trennleistungen führen zu einem höheren Membranflächenbedarf und damit zu höheren Investitions- und Betriebskosten. Die an der Biogasanlage ermittelten Trennleistungen wurden daher als worst-case, die im Labor ermittelten Werte als best-case-Szenario verwendet (Tab. 11). Darüber hinaus wurden mit hypothetischen Membrankennwerten gearbeitet, die für Membranen nach optimiertem up-scaling realistisch erscheinen (Realwert).

			500 1	Nm³/h	1.000 Nm ³ /h			
	J _{CO2}		Membranfläche	Membrankosten	Membranfläche	Membrankosten		
	[m³/(m²hbar)]	ГЗ _{СО2/СН4}	[m²]	[T€]	[m²]	[T€]		
worst	0,1	12	470	940	940	1.880		
best	5,0	150	9	19	19	38		
real	1,0	20	47	94	94	188		

 Tab. 11: Trenneigenschaften keram. Membranen unterschiedlicher Qualität und daraus resultierende

 Membranflächenbedarfe und Membrankosten für die CO2-Abtrennung aus Biogas

Ausgehend Membrankennwerten den wurde für oben genannte von Randbedingungen der Membranflächenbedarf ermittelt. Die spezifischen Membrankosten einschließlich Edelstahlumhausung wurden basierend auf den Herstellungskosten für Sol-Gel-Membranen und Zeolithmembranen am IKTS auf 2.000 €/m² geschätzt (Tab. 11). Es zeigte sich, dass der Membranflächenbedarf und die somit anfallenden Membrankosten erheblich ganz von den Membraneigenschaften abhängen.

Rohgasmenge [Nm³/h]		500			1000			
Szenario	worst	best	real	worst	best	real		
Investkosten [€	2.050.000	603.800	889.000	3.837.500	1.076.350	1.594.250		
Anlage (o. Membr.)	1.000.000	500.000	700.000	1.750.000	875.000	1.225.000		
Membranen	940.000	18.800	94.000	1.880.000	37.600	188.000		
Abgasbehandlung	60.000	60.000	60.000	120.000	120.000	120.000		
Baunebenkosten	50.000	25.000	35.000	87.500	43.750	61.250		
jährliche Kosten [€]	358.623	180.759	215.835	683.161	343.577	407.271		
Betriebskosten Summe	147.500	118.576	124.280	287.950	232.727	243.085		
Strom	93.000	93.000	93.000	186.000	186.000	186.000		
Wasser	300	300	300	600	600	600		
therm. Abgasbehdl.	6.000	6.000	6.000	12.000	12.000	12.000		
Personal	7.200	7.200	7.200	12.600	12.600	12,600		
Wartg. u. Instanth.	41.000	12.076	17.780	76.750	21.527	31.885		
Kapitalkosten	211.123	62.183	91.555	395.211	110.850	164.186		
Spez. Kosten								
Rohgas [ct/Nm³]	8,97	4,52	5,40	8,54	4,29	5,09		
Produktgas [m³]	265	265	265	530	530	530		
Methan [ct/Nm³]	16,92	8,53	10,18	16,11	8,10	9,61		
ct/kWh (H _{i,N})	1,70	0,86	1,02	1,62	0,81	0,96		
ct/kWh (H _{i,N}) _(CH4-Verlust)	1,69	0,85	1,02	1,61	0,81	0,96		

Tab. 12: Kostenrechnung für die CO₂-Abtrennung aus Biogas mit keram. Membranen für zwei Anlagengrößen und verschiedene Membranqualitäten

Die berechneten Membrankosten wurden dann für die Berechnung der Investitionskosten herangezogen (Tab. 12). Dabei ergab sich. dass die Investitionskosten vor allem von den anfallenden Membrankosten abhängen. So sind im worst-case ca. 1 Mio. € (500 Nm³/h) bzw. 2 Mio. € (1.000 Nm³/h) allein für die keramischen Membranen aufzuwenden, womit die Membrankosten ca. 50% der gesamten Investitionskosten ausmachen. Im best- sowie im real-case hingegen liegen die Membrankosten nur bei ca. 4 % bzw. 10 % der Gesamtinvestitionskosten. Die Investitionskosten werden dann durch die übrigen Anlagenkosten dominiert. Geringere Membrankosten reduzieren natürlich auch den Gesamtinvestitionsbedarf. Im best- und im real-case fallen nur 30% bis 45% der Investitionskosten im Vergleich zum worst-case an.

Hohe Investitionskosten verursachen hohe Kapital- und erhöhte Wartungs- und Instanthaltungskosten. Die übrigen Verbrauchskosten sind jedoch abhängig von der durchgesetzten Gasmenge und daher für alle Szenarien gleich. Der größte Posten stellen dabei Stromkosten dar. Diese ergeben sich aus der Notwendigkeit der Gasverdichtung auf ca. 5 bar für den Membranprozess. Allerdings fällt das Produktgas (CH₄) bereits verdichtet an, weshalb Kosteinsparungen für die weitere Verdichtung auf 16 bar zur Einspeisung in ein Erdgasnetzt erreicht werden, die hier aber nicht berücksichtigt wurden.

Die Unabhängigkeit der einzelnen Verbrauchskosten von der Membranfläche reduzieren zwar den Unterschied zwischen den jährlichen Kosten der unterschiedlichen Szenarien, dennoch fallen im best- und real-case nur 50% bzw. 60% der Kosten/Jahr des worst-case an.

Aus den jährlichen Kosten konnten dann unter Berücksichtigung des abtrennbaren Methangasses, den Methanverlusten und dem Energiegehalt (H-Gasqualität) der spezifische Preis zur CO₂-Abtrennung aus Biogas in ct/kWh errechnet werden. Demzufolge ist für die CO₂-Abtrennung aus Biogas mit verhältnismäßig schlechten keramischen Membranen (worst-case) mit einem Aufwand von ca. 1,7 ct/kWh bei mittleren und 1,6 ct/kWh bei größeren Biogasanlagen zu rechnen. Mit Membranen ausgezeichneter Qualität bzw. mit im industriellen Maßstab realistisch erscheinenden Trenneigenschaften (best- und real-case) fallen für beide Biogasanlagengrößen nur Aufbereitungskosten in Höhe von ca. 0,8 ct/kWh bzw. 1,0 ct/kWh an.

Rohgasmenge [Nm³/h]		500			1.000	
			Mittelw.			Mittelw.
Szenario	worst	best	bzw. real	worst	best	bzw. real
PSA ¹⁷	1,65	1,64	1,64	-	1,31	1,31
DWW ¹⁷	1,79	1,56	1,68	1,55	1,25	1,40
Aminwäsche 17	1,72	1,58	1,65	1,55	1,27	1,41
Membran ^{this work}	1,69	0,85	1,02	1,61	0,81	0,96

 Tab. 13: Kostenvergleich (ct/kWhH_{i,N}) für die CO₂-Abtrennung aus Biogas mit unterschiedlichen Verfahren

Die kalkulierten Kosten zur CO₂-Abtrennung aus Biogas mit keramischen Membranen konnten mit den Kosten zur Biogasaufbereitung mit anderen Verfahren verglichen werden (Tab. 13, Abb. 41, Abb. 42). Von den jeweils zwei untersuchten Anlagen pro Verfahren wurde hier der schlechtere Wert als worst-case, der bessere Wert als best-case bezeichnet sowie der Mittelwert aus beiden Anlagen ermittelt.





Für Biogasanlagen mit einer Kapazität von 500 Nm³/h Rohgas fallen mit herkömmlichen Technologien (PSA, DWW, Aminwäsche) Kosten in Höhe von 1,56 ct/kWh (best-case DWW) bis 1,79 ct/kWh (worst-case DWW) zur CO₂-Abtrennung an (Abb. 41). Ähnliche Kosten fallen auch mit einer Membrananlage an,

die mit keramischen Membranen, wie sie im Rahmen des Projektes an der Biogasanlage verwendet worden waren (worst-case), ausgestattet ist (ca. 1,7 ct/kWh). Die an der Biogasanlage getesteten Membranen würden den Aufbau einer Membrananlage gestatten, die für die kommerzielle CO2-Abtrennung an einer mittelgroßen Biogasanlage konkurrenzfähig zu herkömmlichen Technologien ist. Keramische Membranen mit Trenneigenschaften, wie sie im Rahmen des Projektes im Labor gefunden worden waren (best-case), würden eine erhebliche Reduktion der Aufbereitungskosten auf nur noch 0,85 ct/kWh ermöglichen. Selbst mit Membranen mit realistisch erscheinenden Trenneigenschaften nach fortgesetzter Optimierung des up-scalings (real) würden Aufbereitungskosten von ca. 1 ct/kWh ermöglichen. Mit einer industriellen Membrananlage könnten die Kosten zur CO₂-Abtrennung aus Biogas Mittelgroßen Biogasanlage Vergleich einer im zur besten Alternativtechnologie (best-case DWW) um 45% gesenkt werden.



Abb. 42: Kostenvergleich für die CO₂-Abtrennung aus Biogas mit unterschiedlichen Verfahren bei einer Biogasanlagenkapazität von 1.000 m³/h Rohgas

Bei der CO₂-Abtrennung aus Biogas großer Biogasanlagen (1.000 Nm³/h) können mit herkömmlichen Technologien deutlich geringere Kosten realisiert werden als an mittleren Biogasanlagen (Scaling-Effekt). So werden im günstigsten Fall nur noch 1,25 ct/kWh (best case DWW), im ungünstigsten Fall 1,55 ct/kWh (worst-case DWW) benötigt. Der Scaling-Effekt für Membrananlagen fällt hingegen nicht so groß aus. Ursache ist, dass die zu verarbeitende Gasmenge sich linear auf die einzusetzende Membranfläche auswirkt, aber die Anzahl von Membranen, die in einem Edelstahlgehäuse (Modul) untergebracht werden können, begrenzt ist. Die Erhöhung des Durchsatzes durch eine Membrananlage bewirkt folglich eine lineare Erhöhung der Anzahl von Modulen einschließlich Verrohrung. Dennoch werden bei den spezifischen Kosten Einsparungen erreicht, da die Anzahl an Pumpen, Ventilen, Mess- und Steuergeräten weitestgehend konstant bleibt, nur deren Auslegung anzupassen ist. Eine Membrananlage zur Biogasreinigung an einer großen Biogasanlage (1.000 Nm³/h), ausgestattet mit Membranen der Qualität, wie sie im Projekt an einer Biogasanlage getestet wurden (worst-case), verursacht Kosten in Höhe von ca. 1,6 ct/kWh und ist damit nicht mehr konkurrenzfähig zu herkömmlichen Technologien. Für keramische Membrane einer Qualität wie im Labormaßstab ermittelt oder einer potenziellen industriellen Qualität (best- bzw. real-case) werden nur Kosten von 0,81 ct/kWh bzw. 0,96 ct/kWh nötig. Damit können mit Membrananlagen auch in Kombination mit großen Biogasanlagen 22% bis 35% Kosteneinsparungen für die CO₂-Abtrennung im Vergleich zur besten herkömmlichen Technologie (DWW best-case) erzielt werden.

Der große Scaling-Effekt für herkömmliche Anlagen zur CO₂-Abtrennung aus Biogas erweist sich allerdings auch als Nachteilig bei der Auslegung für kleine Biogasanlagen, wie typische bäuerliche Hofanlagen. Im BMBF-Verbundprojektes "Biogaseinspeisung"¹² wurden für zwei Anlagen (DWW worst-case und Aminwäsche best-case) auch Kalkulationen für eine Methanreinigung an einer Biogasanlage mit einer Rohgaskapazität von 250 Nm³/h vorgenommen (Abb. 43). Dabei stiegen die Kosten auf ca. 2 ct/kWh bis 2,5 ct/kWh und lagen damit deutlich über dem Wert von 1,8 ct/kWh für eine Membrananlage, ausgestattet mit keramischen Membranen verhältnismäßig geringer Permeanz (worst-case). Mit keramischen Membranen in Laborqualität (best-case) oder mit potenziell realistischen Trenneigenschaften im industriellen Maßstab (real) kann auch an kleinen Hofanlagen die CO₂-Abtrennung aus Biogas mit einem Aufwand von ca. 1 ct/kWh realisiert werden. Das sind ca. 50% der Kosten im Vergleich zu bekannten, herkömmlichen Technologien und stellt damit einen wesentlichen Schritt dar, die Biogasaufbereitung auch für kleine Biogasanlagen wirtschaftlich attraktiv zu gestalten.



Abb. 43: Kosten für die CO₂-Abtrennung aus Biogasanlagen verschiedener Größe mit verschiedenen Verfahren

Die Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die CO₂-Abtrennung von Biogas mit keramischen Membranen kann erhebliche ökonomische Vorteile gegenüber herkömmlichen Technologien erbringen
- Der ökonomische Vorteil ist stark abhängig von den Membrantrenneigenschaften und der Größe der Anwendung
- Keramische Membranen mit einer Qualität, wie sie im Rahmen des Projektes auf 0,5 m langen Einkanalrohren hergestellt worden waren und mit Trenneigenschaften, wie sie in direkter Kombination mit einer Biogasanlage gemessen worden waren, sind bei der CO₂-Abtrennung aus mittelgroßen Biogasanlagen (500 Nm³/h Rohgas) konkurrenzfähig zu herkömmlichen Technologien. In Kombination mit kleinen Biogasanlagen (250 Nm³/h Rohgas) entstehen bezüglicher der spezifischen Kosten Vorteile in Höhe von ca. 10%.
- Keramische Membranen mit Trenneigenschaften, wie sie im Labor ermittelt worden waren, weisen an allen betrachteten Biogasanlagen mit einer Größe

zwischen 250 Nm³h und 1.000 Nm³/h erheblich geringere spezifische Kosten auf als alle herkömmlichen Technologien.

 Bei weiterer Optimierung der Membranen und des up-scalings könnten keramische Membranen im industriellen Maßstab zur Verfügung stehen, die bei der CO₂-Abtrennung aus Biogas Kostenersparnisse zwischen 50% (250 Nm³/h Rohgas) und 30% (1.000 Nm³/h Rohgas) ermöglichen.

Neben den untersuchten, betriebswirtschaftlichen Größen gibt es noch eine Reihe weiterer Vorteile für keramische Membranen, die in die Untersuchungen nicht mit einbezogen worden waren:

- Das Produktgas CH₄ ist bereits vorkomprimiert. Im Vergleich zur Aminwäsche fallen erheblich geringere Kosten f
 ür die weitere Gaskomprimierung nach der CO₂-Abtrennung an.
- Membrananlagen können quasi augenblicklich an- und abgeschaltet werden.
 Es entfallen lange An- und Abfahrzeiten und es geht keine Energie für Aufheiz- und Abkühlprozesse verloren.
- Membrananlagen sind modular aufgebaut. Bei Erweiterung einer Biogasanlage kann auch die bestehende Membrananlage erweitert werden.
- Der nahezu wartungsfreie Betrieb von Membrananlagen sollte zu einer Anlagenverfügbarkeit von 98% führen (DWW 96%, PSA 94%).

4.12 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Biogasaufbereitung wurde eine Vielzahl anorganischer, mikroporöser Membranen entwickelt, charakterisiert und getestet. Es zeigte sich, dass alle untersuchten Zeolithmembranen nur ungenügende CO₂/CH₄-Trenneigenschaften aufwiesen. Am Fraunhofer IKTS vorhandene Kohlenstoffmembranen hingegen zeigten im Labor ein exzellentes CO₂/CH₄-Trennverhalten. Die Membranen erfüllten alle Meilensteinparameter und zeigten sich robust gegen Gasverunreinigungen, wie H₂O und H₂S. Kohlenstoffmembranen konnte erfolgreich auf 0,5 m langen Einkanalrohren hergestellt werden und die Membranen bewiesen ihre Funktionalität in einer eigens konstruierten Testanlage in direkter Anbindung an eine Biogasanlage. Damit liegen mikroporöse Membranen vor, die sich für eine praktische

Biogasaufbereitung eignen. Im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung konnte gezeigt werden, das die CO2-Abtrennung aus Biogas mit keramischen Membranen mit einem bis zu 50% geringeren Kostenaufwand realisiert werden kann, als mit herkömmlichen Verfahren.

Aufbauend auf diesen ausgezeichneten Ergebnissen werden die Projektpartner die Entwicklung fortsetzten. Folgende Schwerpunkte und Zielrichtungen werden dabei Verfolgt.

- Optimierung der Membrantrenneigenschaften im vergrößerten Maßstab (molsiebende Kohlenstoffmembranen auf 0,5 m langen Einkanalrohren) und weitere Maßstabsvergrößerung (Mehrkanalrohr)
- Versuche zur gemeinsamen Abtrennung von H_2O , H_2S und CO_2 aus Biogas
- Planung, Konstruktion und Aufbau einer Pilotanlage zur membrangestützten Biogasreinigung für Biomethantankstellen
- Optimierung der Membranen und Technologieentwicklung zur Gewinnung von reinem CO₂ aus Rauch- und Biogas

Zur Bearbeitung der verschiedenen Zielstellungen wurden weitere Industriepartner gewonnen. Es wurde eine Projektskizze beim BMBF eingereicht. Ein Projektantrag bei der FNR ist in Planung.

5 Literatur

⁸ M.Lassinatti, J.Hedlund, J.Sterte, Microprous and Mesoporous Materials, 38, (200) 25

- ¹⁰ X. Xu et al., Journal of Membrane Science 249 (2005) 51-64
- ¹¹ Unterstützt durch DBU-Promotionsstipendium für Marcus Weyd, sowie durch BMWA 121/04
- ¹² H. Richter et al.,9th ICIM, Lillehammer/Norway, June 25-29, 2006, Proceedings, 329-332
- ¹³ H. Richter etal., 10th International Conference on Inorganic Membranes, August 18-22, 2008, Tokyo, Electronic Proceedings, ISBN 978-4-904353-01-1
- ¹⁴ H. Voss et al., Journal of Membrane Science 329 (2009), 11-17

¹⁵ F. Steininger, "CO₂-Abtrennung aus Biogas unter Verwendung nanoporöser anorganischer

Membranen", Bachelor-Arbeit, Studiengang Prozessintgrierter Umweltschutz, FH Jena, 2009

- ¹⁶ M. Keller, Bericht zum praktischen Studiensemester, Studiengang Maschinenbau, FH Jena 2009
- ¹⁷ http://www.biogaseinspeisung.de/download/2008_UMSICHT_Technologien_und_Kosten_der_ Biogasaufbereitung _und_Einspeisung_in_das_Erdgasnetz.pdf

¹ Poshusta et al., Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3928

² Li et al., Journal of Membrane Science 241 (2004) 121-135

³ Simmen et al., Zeolites, 11, 654-661 (1991)

⁴ Bhagwat, Bull. Catal. Soc. India, 2 (2003) 60-67

⁵ Caro, Girnus, Verified Synthesys of Zeolitic Materials, Second Revised Edition, p. 90

⁶ Lechert, Cui, Verified Synthesys of Zeolitic Materials, Second Revised Edition, p. 233

⁷ Unterstützt durch das BMBF 03WKF11A

⁹ J.-Th. Kühnert et al, 12. Aachener Membran Kolloquium, October 29th-30th, 2008, Proceedings, 439-442, ISBN 978-3-00-026060-5