

Diplomarbeit

Trennung von Methan und Kohlendioxid mittels Gaspermeation

Aufbau eines Teststandes und Durchführung von Messungen

ausgeführt zum Zwecke des Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
unter der Leitung von

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Michael Harasek
und

Ao. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Anton Friedl

Ausgeführt am Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
der Technischen Universität Wien

von

Marlene Winkler

0125967

Sierninghofenstrasse 60, 4523 Neuzeug

Wien, am 12. Dezember 2008

Danksagung

Für ihre Unterstützung während meiner Diplomarbeit möchte ich mich bei den folgenden Personen bedanken:

Unter der Anleitung von Aleksander Makaruk konnte ich mich in dieses spannende Thema, das mir von Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, einarbeiten.

Christian Jordan und besonders Andras Horvath waren mit bei Computerproblemen und der Einarbeitung in LaTeX sehr behilflich. Bei Adam Feh möchte ich mich für seine Mitarbeit bei der Durchführung von Messungen in der kurzen Zeit, die er am Institut beschäftigt war, bedanken.

Kaum eine Zeile dieser Arbeit wäre ohne die Mithilfe dieser Personen möglich gewesen.

Yvonne, Richard, Wolfgang, Alex, Stefan, Judith, Evelyn, Sille, Petros, aber insbesondere meine Eltern Franz und Andrea und Geschwister Evamaria, Ronald und Viktoria und noch viele mehr waren für mich immer wieder eine Inspiration.

Ohne die persönliche Unterstützung und Motivation dieser Menschen wäre die Fertigstellung dieser Arbeit viel schwieriger gewesen.

Und im Speziellen möchte ich noch meinem Vater danken, der die Abgabe dieser Arbeit leider nicht mehr miterleben durfte.

Kurzfassung

Gaspermeation ist ein relativ junges und einfaches Membrantrennverfahren, das auch kosteneffizient zur Methananreicherung aus Biogas eingesetzt werden kann.

In dieser Arbeit wurde ein Teststand zur Durchführung von Versuchen zur Gaspermeation aufgebaut. Der Hohlfasermembranmodul wurde selbst gefertigt mit industriell hergestellten Polyimidhohlfasern. Die Steuerung des Teststands erfolgte mittels SPS, Gaszusammensetzungen in Retentat und Permeat konnten mittels Gasanalyse festgestellt werden. Eine genaue Dosierung und Volumenstrommessung der Gase war ebenfalls möglich. Die Prozessregelung umfasste eine Datenerfassung und eine Visualisierung.

Es wurden Versuche mit Kohlendioxid und Methan durchgeführt. Die Reingaspermeanzen dieser Gase wurden bei verschiedenen Temperaturen und Drücken festgestellt. Für die Temperaturabhängigkeit der Reingaspermeanz nach Arrhenius wurden Aktivierungsenergien bei verschiedenen Drücken berechnet. Die Permeanz der jeweiligen Gasspezies in einer binären Mischung wurde bei unterschiedlichen Feedkonzentrationen bestimmt. Der Einfluss der Stromführung (Gegenstrom und Gleichstrom) wurde untersucht und mit zwei zur Verfügung stehenden Modellen verglichen. Das erste Modell berücksichtigt bis zu 5 Komponenten im Feed. Die Berechnung erfolgt durch Teilung der Membranfläche in eine endliche Zahl von Abschnitten, für die alle Partialmassenbilanzen gelöst werden. Das zweite Modell wird in Matlab durchgeführt und enthält zusätzlich die Möglichkeit, zeitabhängige (instationäre) Phänomene im Membranmodul zu betrachten. An sich können beliebig viele Komponenten hiermit berechnet werden.

Ein Vergleich mit bereits publizierten Werten für solche Hohlfasern zeigt eine gute Anwendbarkeit des Teststands für weiterführende Untersuchungen mit anderen Modulen sowie die Eignung der erhaltenen Werte für das Upscaling für größere Anlagen.

Abstract

Gas permeation is a new and relatively simple membrane separation process, which can be used for methane enrichment from biogas.

In this work, a laboratory scale test rig for gas permeation was constructed. A hollow fibre membrane module was produced using commercially available polyimide hollow fibre membranes. The test rig was controlled by a PLC (Programmable Logic Controller), the gas concentrations in retentate and permeate could be determined by a gas analysis. Exact regulation and measurement of volume flows are feasible.

Experiments with carbon dioxide and methane were conducted. The permeances of the single gases were determined at various temperatures and pressures. The activation energy for the transport through the membrane could be calculated at various pressures using the Arrhenius approach for temperature dependency. The permeances of methane and carbon dioxide in a binary mixture at different feed compositions were studied. The influence of cocurrent and countercurrent flow in the membrane module was investigated. These results were compared with two models that were available. The first model, a static one, was using Excel, where up to five components in the mixture are considered. The other model was dynamic, but used for a static case and was performed in Matlab. The number of components that can be considered in this model is not limited.

Comparisons of the produced results and literature data showed that the test rig is qualified for further investigations with other modules and the results are suitable to be used for upscaling.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Abtrennung von Kohlendioxid	4
2.1. Absorptionsverfahren	4
2.2. Adsorptionsverfahren	6
2.3. Tieftemperaturdestillation	7
2.4. Einsatz von Membrantrennverfahren zur Kohlendioxidabtrennung	8
3. Membrantrennverfahren	10
3.1. Grundlagen der Membrantrennverfahren	10
3.1.1. Grundbegriffe	10
3.1.2. Upper Bound	11
3.1.3. Transportwiderstände	11
3.2. Übersicht der Membrantrennverfahren	13
3.3. Grundlagen der Gaspermeation	16
3.3.1. Trennung durch poröse Membrane	16
3.3.2. Trennung durch porenfreie Membrane	17
3.3.3. Temperaturabhängigkeit der Permeabilität	17
3.3.4. Druckabhängigkeit der Permeabilität	18
3.3.5. Membranwerkstoffe für die Gaspermeation	18
3.3.6. Module für die Gaspermeation	20
3.4. Wirtschaftliche Betrachtungen zur Auslegung von Gaspermeationsprozessen	20
3.4.1. Produktstrom ist das Retentat	21
3.4.2. Produktstrom ist das Permeat	22
3.4.3. Schlussfolgerungen	24
4. Auslegung des Membranmoduls	30
4.1. Abschätzung der Membranfläche	30
4.2. Bau des Membranmoduls	31
4.3. Modellierung	31
5. Aufbau des Teststands	34
5.1. Beschreibung des Aufbaus	34
5.2. Arbeitsvorbereitung des Systems	40
5.2.1. Mass Flow Meter und Mass Flow Controller	40
5.2.2. Gasanalyse	40
5.2.3. UEG-Sensoren	40
6. Durchführung	45
6.1. Reingasmessungen	45
6.1.1. Bestimmung der Reingaspermeanzen	45
6.2. Mischgasuntersuchungen	46
6.3. Modellierung	46

7. Ergebnisse	49
7.1. Reingasmessungen	49
7.1.1. Druckabhängigkeit	49
7.1.2. Temperaturabhängigkeit	52
7.1.3. Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius	57
7.2. Mischgasmessungen	60
7.2.1. Mischgaspermeanzen	60
7.2.2. Vergleich zwischen Gleichstrom und Gegenstrom	63
8. Diskussion und Schlussfolgerungen	75
8.1. Diskussion der Ergebnisse	75
8.2. Schlussfolgerungen	76
9. Zusammenfassung	78
A. Anhang	79
A.1. Überprüfung der Gasanalyse	79
A.2. Messungen der Reingase	81
A.3. Messwerte der Versuche zur Stromführung	83
A.4. Messung der Mischgaspermeanz	90

Abbildungsverzeichnis

1.1. Prozesskosten verschiedener Verfahren	2
2.1. Schema eines Absorptionsverfahrens	5
2.2. Verfahrensschema einer Druckwechseladsorptionsanlage	7
3.1. Upper Bound von CH_4/CO_2	12
3.2. Einfluss des Feeddrucks	22
3.3. Einfluss des Permeatdrucks	23
3.4. Einfluss der Feedreinheit	24
3.5. Einfluss der Produktreinheit	25
3.6. Einfluss des Feeddrucks	26
3.7. Einfluss des Permeatdrucks	27
3.8. Einfluss der Feedreinheit	28
3.9. Einfluss der Produktreinheit	29
4.1. Durchmesser der Membranhohlfasern	30
4.2. Abbildung des Membranmoduls	32
5.1. Teststand	36
5.2. Heizschrank	37
5.3. Brenner	38
5.4. Verrohrung auf dem Teststand	39
5.5. Test der Gasanalyse für Methan	41
5.6. Test der Gasanalyse für Methan	42
5.7. Kalibrierung der Methansensoren	43
5.8. Verschaltung der UEG-Gassensoren	44
6.1. Einstellungen zur Reingaspermeanzmessung	45
6.2. Einstellungen für Gleichstrom	46
7.1. Abhängigkeit der Permeanz von CO_2 von Δp	50
7.2. Abhängigkeit der Permeanz von CH_4 von Δp	51
7.3. Abhängigkeit der Permeanz von CH_4 von der Temperatur	53
7.4. Abhängigkeit der Permeanz von CO_2 von der Temperatur	54
7.5. Abhängigkeit der Selektivität von der Temperatur	56
7.6. Temperaturabhängigkeit von CH_4 nach Arrhenius	58
7.7. Temperaturabhängigkeit von CO_2 nach Arrhenius	59
7.8. Mischgaspermeanz von CO_2	61
7.9. Mischgaspermeanz von CH_4	62
7.10. Stagecut vs. Methan im Retentat bei 5 bar	64
7.11. Feedvolumenstrom vs. Methan im Retentat bei 5 bar	65
7.12. Stagecut vs. Methangehalt im Retentat bei 9 bar	66
7.13. Feedvolumenstrom vs. Methangehalt im Retentat bei 9 bar	67

7.14. Vergleich mit der Modellierung bei 5 bar, 20% Methan im Feed	69
7.15. Vergleich mit der Modellierung bei 5 bar, 50% Methan im Feed	70
7.16. Vergleich mit der Modellierung bei 5 bar, 80% Methan im Feed	71
7.17. Vergleich mit der Modellierung bei 9 bar, 20% Methan im Feed	72
7.18. Vergleich mit der Modellierung bei 9 bar, 50% Methan im Feed	73
7.19. Vergleich mit der Modellierung bei 9 bar, 80% Methan im Feed	74
A.1. Fließbild des Teststands	92

Tabellenverzeichnis

2.1. Vergleich der Gaszusammensetzung	4
3.1. Übersicht von Membrantrennverfahren	14
3.2. Permeabilitäten einiger Polymere	19
4.1. Ausgewählte und bestimmte Werte der Hohlfasern für das Membranmodul .	31
6.1. Parameter für die Modellierung in Excel	47
6.2. Parameter für die Modellierung in Matlab	48
7.1. Ergebnis der Regression für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius.	60
A.4. Reingasmessungen Methan	82
A.6. Messwerte der Mischgase bei 5 bar	84
A.8. Messwerte der Mischgase bei 9 bar	86
A.10. Ergebnisse der Matlab Modellierung	88
A.12. Ergebnisse der statischen Modellierung	89
A.14. Messwerte für die Mischgaspermeanz	91

Symbolverzeichnis

Griechische Buchstaben

- α Trennfaktor [-]
 $\alpha_{ij,id}$ ideale Selektivität [-]
 λ freie Weglänge [m]
 π osmotischer Druck [bar], SI: [Pa]

Indizes

- F Feed
i,j,k Komponenten i,j,k
P Permeat

Lateinische Buchstaben

- ΔH_L Lösungswärme [kJ/mol]
 \dot{m}''_{ges} flächenspezifischer Massenstrom [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
 \dot{n}'' flächenspezifischer Stoffmengenstrom [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{s}$]
 c Molenkonzentration [kmol/m^3]
 D Diffusionskoeffizient [m^2/s]
 d_p Porendurchmesser [m]
 E_a Aktivierungsenergie [kJ/kmol]
 k Boltzmannkonstante ($= 1,38 \cdot 10^{-26} \text{kJ}/\text{K}$)
 L Sorptionskoeffizient [kmol/m^3]
 M Molmasse [kg/kmol]
 M_k Moleküldurchmesser der Komponente K [m]
 p hydrostatischer Druck [bar], SI: [Pa]
 $P_{i,0}$ Permeanz bei $T \rightarrow \infty$ [$[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})]$], SI: [$[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$]
 Q integrale Permeabilität [$\text{kmol}/\text{m}^2 \text{h} \cdot \text{bar}$], SI: [$\text{kmol}/\text{m}^2 \text{h} \cdot \text{Pa}$]
 R Allgemeine Gaskonstante ($= 8,314472 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 R Rückhaltevermögen [-]

T	Temperatur [K]
t	Zeit [s]
u	Gasgeschwindigkeit im Feed [m/s]
v	Gasgeschwindigkeit im Permeat [m/s]
x	Molenbruch [-]
y	Molenbruch [-]
w	Massenbruch [-]

1. Einleitung

Gaspermeation ist ein relativ einfacher Prozess, der seit seinem ersten kommerziellen Einsatz 1979 immer mehr Verwendung in der Prozessindustrie findet. Zu den Anwendungen zählen unter anderem die Gewinnung von Helium, Stickstoff und Sauerstoff aus Luft, die Abtrennung von Wasserstoff in der petrochemischen Industrie als auch die Abtrennung von CO_2 (Scott [1995]).

Die Gaspermeation bietet gegenüber anderen Verfahren einige wesentliche Vorteile, dazu gehören höhere Energieeffizienz, geringere Betriebs- und Investitionskosten, kompakte modulare Konstruktion, geringe Instandhaltungskosten, einfache Installation und Betriebsführung und einfaches Scale-up.

Die Anwendung von Membranen in der Gasindustrie betrifft insbesondere die Behandlung von Erdgas und die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft. Die Zusammensetzung des Gases ist unterschiedlich je nach Quelle und erfordert weitere Aufbereitung. Toxische Verbindungen wie H_2S müssen auf ein sicheres Niveau reduziert werden. Das Risiko von Korrosion in den Rohrleitungen durch CO_2 und H_2S müssen ebenso minimiert werden.

Das klassische Verfahren zur Entfernung von CO_2 und H_2S aus Erdgas ist die Aminwäsche, die gut anwendbar ist für stark schwankende Gaszusammensetzungen. Dennoch gibt es einige Nachteile, durch die der Einsatz von Membrantrennverfahren für diesen Zweck neue Möglichkeiten eröffnet.

Membraneinheiten sind kosteneffektiver als die Absorption für kleinere Anwendungen und können direkt an der Gasquelle eingesetzt werden. Der hohe Druck des Gases direkt an der Quelle (bis zu 130 bar) stellt einen Vorteil für die Gaspermeationsmembrane dar. Beim Produktgas ist Methan auf der Hochdruckseite der Membran. Nähere Informationen hierzu können bei Scott [1995] und Noble u. Stern [1995] gefunden werden.

In Abbildung 1.1 ist der Vergleich der Prozesskosten der Aminwäsche der Membrantrennung für die Kohlendioxid/Methan-Trennung gegenübergestellt.

Eine relativ neue Quelle für Methan ist aus Gasen von Deponien, Biogasanlagen oder Faulgas. Dieses Biogas wird im anaeroben Prozess aus Deponien, Abwässern, kommunalen und landwirtschaftlichen Abfällen erzeugt. Beide Gase bestehen neben Methan hauptsächlich aus etwa 40-50% CO_2 , 2-3% Luft (im Fall von Deponiegas), H_2S und NH_3 .

Um CO_2 aus dem Biogas zu entfernen, kann Gaspermeation hervorragend eingesetzt werden, während schnelle Gase wie NH_3 und Wasser durch die Membran permeieren. Bei der Trennung mittels Membranen müssen schwankende Ausbeuten, Zusammensetzungen des Biogases und natürliche Schwankungen abhängig von der Quelle des Biogases bedacht werden. Solche Schwankungen können aber durch eine Regelung ausgeglichen werden.

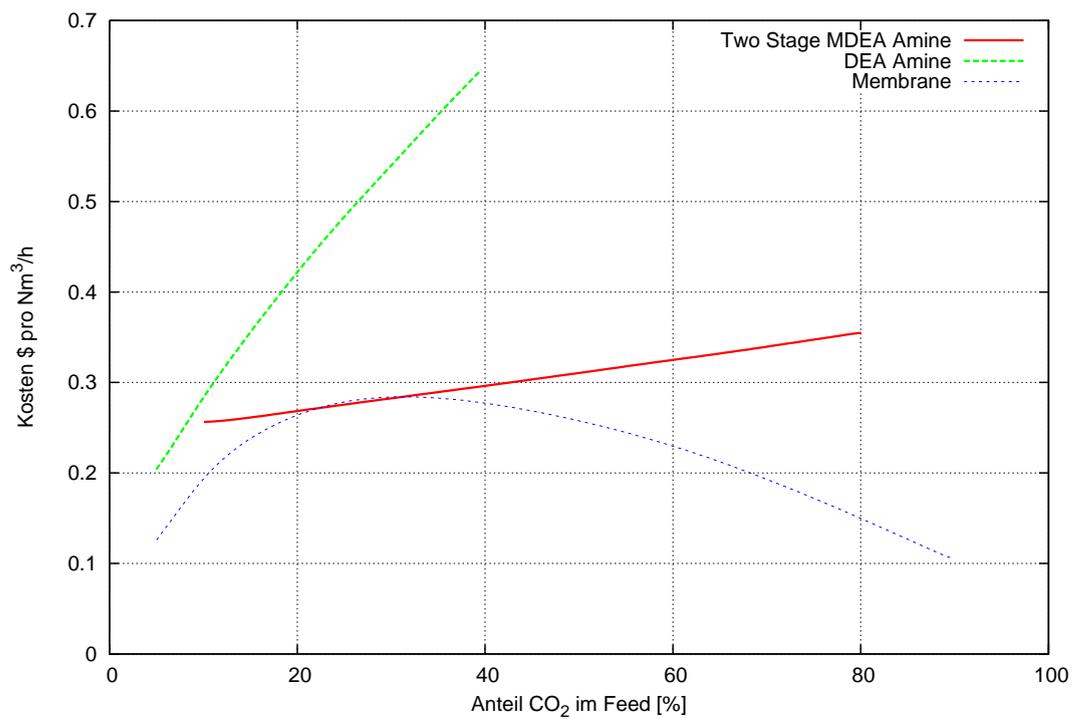


Abbildung 1.1.: Vergleich der Prozesskosten pro Nm^3/h Feed der gängigen Aminwäsche und der Membranverfahren zur Abtrennung von CO_2 bei verschiedenen Feedanteilen von CO_2 im Feed. Noble u. Stern [1995]

Für die Umsetzung der Membrantrennung von Kohlendioxid und Methan gibt es verschiedene Möglichkeiten, zum Beispiel kann der Membrantrennprozess in 2 Stufen durchgeführt werden, wobei CO_2 -reiches Permeat von der zweiten Stufe in den Feedkompressor rezykliert wird (Scott [1995]).

Während die Gaspermeation immer mehr an Bedeutung zunimmt, wird auch das Verständnis der Performance der Membrantrennung und ihrer Parameter immer wichtiger. Die Analyse und Vorhersage der Leistung des Trennprozesses fällt bereits am Beginn des Designs einer Gaspermeationsanlage ins Gewicht, zumal Membrantrennprozesse auch in Verbindung mit anderen Verfahren eingesetzt werden (Noble u. Stern [1995]).

Ziel dieser Arbeit war es einerseits einen Laborteststand für die Gaspermeation von Methan und Kohlendioxidmischungen aufzubauen, mit dem genaue Messungen der Leistung des Membranmoduls und der verwendeten Hohlfasermembranen möglich sind. Dazu sollte das Membranmodul selbst gebaut werden, um eine bekannte Membranfläche für weitere Berechnungen zur Verfügung zu haben, sowie ein für diesen Teststand größenmässig passendes Hohlfasermembranmodul zu erhalten.

Ergebnisse ähnlicher Aufgabenstellungen zur Untersuchung der Verwendung von Polyimidfasern zur Trennung von Erdgas und Biogas sind in Schwarz u. a. [2004] publiziert worden.

Durch die Messung von Außen- und Innendurchmesser der zur Verfügung stehenden Membranhohlfasern und Kenntnis der ungefähren Permeabilitäten durch den Hersteller sollte die erforderliche Membranfläche abgeschätzt werden und im Weiteren für den Bau des Moduls verwendet werden. Diese industriell gefertigten Membrane wurden für alle folgenden Versuche am Teststand eingesetzt.

In Messungen sollten die Reingaspermeanzen für diese Membran festgestellt werden. Weitere Versuche sollten die unterschiedlichen resultierenden Qualitäten der Anreicherung von Methan im Retentat in Abhängigkeit von der Stromführung klären. Zwei zur Verfügung stehende Modelle sollten des weiteren mit diesen Versuchen verglichen werden. Eines der Modelle basiert auf einer Stufendiskretisierung in Excel, das andere wurde als statisch und dynamisch einsetzbares Modell in Simulink/Matlab entwickelt (Makaruk [2008]).

Schließlich wurden noch Versuche durchgeführt, um die Mischgaspermeanzen von Kohlendioxid und Methan bei verschiedenen Feedzusammensetzungen zu berechnen.

2. Abtrennung von Kohlendioxid

Gase, die hauptsächlich aus Kohlendioxid/Methan-Mischungen bestehen, müssen nach ihrer Gewinnung bzw. Erzeugung für eine weitere Verwendung meist voneinander getrennt werden. Angereichertes Methan kann dann als Ersatz oder Zusatz für Erdgas, Stadtgas (vergleiche dazu auch [Watanabe \[1999\]](#)) oder Treibstoff eingesetzt werden.

Es bieten sich unterschiedliche Möglichkeiten zur Abtrennung des Kohlendioxids aus vorrangig Methan/Kohlendioxid-Mischungen an. Hier spielt unter anderem auch die Zusammensetzung des Gemisches eine Rolle, die sich je nach Herkunft des Gases stark unterscheiden kann, vergleiche dazu auch Tabelle 2.1. Auch unterschiedliche Anlagengrößen und das geographische Umfeld sind zur Verfahrensauswahl von Bedeutung.

Die häufigsten großtechnisch angewandten Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus einer Mischung mit Methan (und anderen Begleitstoffen) werden im Folgenden kurz beschrieben.

2.1. Absorptionsverfahren

Bei einem Absorptionsverfahren wird das zu reinigende Gas mit einer Waschflüssigkeit in einer Kolonne (mit Einbauten zur Verbesserung des Gas-Flüssigkeits-Kontaktes ausgestattet) in Kontakt gebracht, wodurch sich einer oder mehrere Bestandteile in dieser lösen. Üblicherweise wird dieses Verfahren im Gegenstrom geführt. Die Waschflüssigkeit wird regeneriert und wieder in den Prozess zurückgeführt. Die Regeneration kann durch Entspannen, Strippen mit Inertgas oder Aufkochen umgesetzt werden. Das Schema eines Absorptionsverfahrens ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Nach dem Mechanismus der Absorption unterscheidet man zwischen chemischer und physikalischer Absorption. Bei der physikalischen Absorption erfolgt die Beladung des Lösungsmittels gemäß dem Henry'schen Gesetz, wobei der Partialdruck (annähernd) linear mit der Konzentration der abgetrennten Komponente in der Waschflüssigkeit ansteigt.

	CH_4 [%]	CO_2 [%]	N_2 [%]	H_2S [ppm]	andere Begleitstoffe
Erdgas	75 - 99	0 - 30	0 - 15	0 - 30000	höhere Kohlenwasserstoffe, Hg, COS, Mercaptane
landwirtschaftliches Biogas	55 - 70	30 - 40	0 - 5	10 - 2000	O_2 , H_2
Klärgas	55 - 65	35 - 45	< 1	10 - 40	Siloxane, FCKW, VOC
Deponiegas	45 - 55	30 - 40	5 - 15	50 - 300	O_2 , Siloxane, FCKW, VOC

Tabelle 2.1.: Zusammensetzungen an Hauptkomponenten und Begleitstoffen je nach Ursprung des Gases. [Ullmann \[2007\]](#)

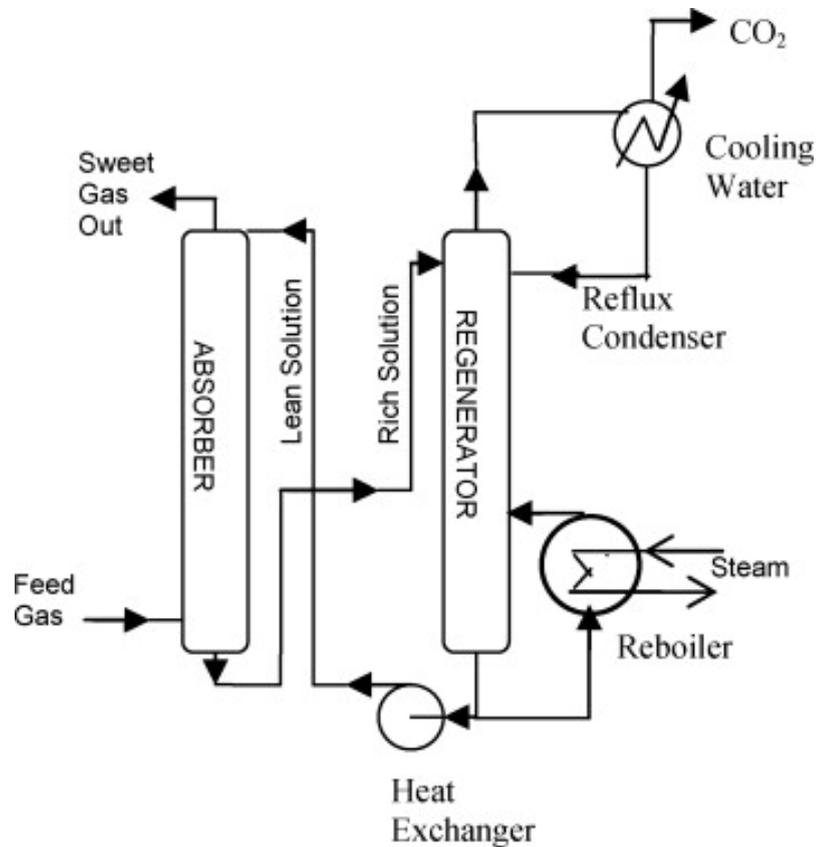


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines Absorptionsverfahrens mit Regenerations-einheit. [Ahmadi u. a. \[2008\]](#)

Bei der chemischen Absorption steigt der Partialdruck mit der Konzentration sehr viel stärker an, nachdem sich eine Sättigung eingestellt hat. Die gelöste Komponente kann danach nur noch physikalisch gelöst werden.

Bei der Absorption wirken sich ein hoher Absorptionsdruck, niedrige Temperatur und ein hoher Waschmittelstrom positiv auf die Trennleistung des Prozesses aus.

Bei hohen Gaskonzentrationen zeigt die physikalische Absorption ein besseres Ergebnis der Reinigung, während die chemische Absorption bei geringen Gaskonzentrationen effektiver ist. Bei chemischen Absorptionsverfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid werden alkalische Lösungen als Absorptionsmittel eingesetzt.

Anwendung findet die chemische Absorption mit wässrigen Aminlösungen (zum Beispiel MEA (1-3 N Monoethanolamin), DEA (2-4 N Diethanolamin), MDEA (2-5 N Methyl-diethanolamin)), alkalischen Lösungen (heißem Kaliumkarbonat); die physikalische Absorption wird beispielsweise mit Methanol oder Wasser oder durchgeführt. Auch Kombinationen beider Mechanismen sind bekannt, wie das Amisol-Verfahren von Lurgi, wobei hier Methanol mit MEA, DEA oder DETA eingesetzt wird ([Ullmann \[2007\]](#)).

Durch die hohe Effizienz und mittlerweile einiger Erfahrung mit diesen Verfahren wird die Aminwäsche meist bevorzugt zur Kohlendioxidabtrennung eingesetzt. Jedoch besitzt

die Aminwäsche einige Nachteile, die die Überlegung zur Anwendung von Alternativverfahren rechtfertigen (Scott [1995]):

- Absorptionseinheiten verbrauchen viel Platz und sind und haben eine große Masse
- Ein hoher Grad an Überwachung und Instandhaltung ist notwendig
- Die Aminregeneration konsumiert einen Teil des Gases, der bei der Absorption aufgenommen wurde
- Die Aminregeneration stellt Brandgefahr dar
- hoher Energiebedarf für die Regeneration

2.2. Adsorptionsverfahren

Bei der Adsorption wird die abzutrennende Komponente der Gasmischung physikalisch an der Oberfläche eines Feststoffs gebunden. Als Adsorptionsmittel dienen zur Kohlendioxidabtrennung unter anderem Aktivkohle, Zeolith, Silicagel oder Aluminiumoxid. Näheres dazu kann Richter [1987] und Jana u. a. [2001] entnommen werden.

Drei Mechanismen können bei adsorptiven Trennprozessen auftreten: durch sterische, kinetische oder Gleichgewichtseffekte. Der sterische Effekt tritt zum Beispiel bei Zeolithen mit enger Verteilung von Mikroporen auf. Nur Komponenten mit einem kritischen Durchmesser kleiner als die Mikroporendurchmesser werden adsorbiert. Die kinetische Trennung ist aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsgeschwindigkeiten der Komponenten - verursacht durch verschiedene Diffusionskoeffizienten - einer Mischung möglich. Die Adsorption durch Gleichgewichtseffekte beruht auf unterschiedlich stark gebundenen Molekülen an das Adsorbens, zum Beispiel durch elektrostatische Kräfte.

Vor allem Zeolithe sind für die Abtrennung polarer Moleküle wie Wasser oder Kohlendioxid einsetzbar. Jedoch nimmt die Desorption mehr Zeit in Anspruch als Silicagel, wodurch höhere Gasverluste und Restbeladungen auftreten.

Die meisten großtechnischen Adsorptionseinheiten sind Festbettverfahren mit mehreren Schichten. Nach der angewandten Regenerationstechnik benannt, haben sich drei Hauptverfahren etabliert: Regeneration durch Erwärmung (Temperature Swing Process (TSA)), durch Entspannung (Pressure Swing Process (PSA) oder (VSA), bzw. Druckwechseladsorption) und durch Spülen mit einem anderen Gas (Concentration Swing Process (CSA)) (Ullmann [2007]).

Als Beispiel ist das Verfahrensschema einer Druckwechseladsorptionsanlage (PSA) mit Kohlenstoffmolekularsieb in Abbildung 2.2 dargestellt. Nach der Partikel- und Wassertropfenabscheidung wird das Rohbiogas auf 4 bis 10 bar komprimiert und wird in die H_2S -Abtrennung eingespeist. H_2S muss vor dem Eintritt des Gases in die Adsorptionskolonnen entfernt werden, da es sich irreversibel an das Kohlenstoffmolekularsieb bindet. Nach Kühlung und Trocknung gelangt das Gas in die Druckwechseladsorptionsanlage. Zur Abscheidung von eventuell anwesenden höheren Kohlenwasserstoffen und anderen Spurenverunreinigungen ist vor jedem Absorber noch ein Vorfilter mit gewöhnlicher Aktivkohle geschaltet. Ein Adsorber durchläuft vier Phasen, wie ebenfalls in Abbildung 2.2 gezeigt

ist. In der ersten Phase (Phase A) wird bei Adsorptionsdruck kontinuierlich Methan gewonnen. In der darauffolgenden Phase (Phase B) werden die gebundenen Gaskomponenten desorbiert und das Molsieb regeneriert. Das Molsieb wird in Phase C evakuiert und mit Reingas gespült. In Phase D wird einerseits dem regenerierten Adsorber von dem gerade in Phase B befindlichen Adsorber Gas zugeführt und andererseits vom Verdichter neues Biogas geliefert, wodurch sich der geforderte Adsorptionsdruck einstellt und wieder mit Phase A Methan gewonnen werden kann (Harasek [2008]).

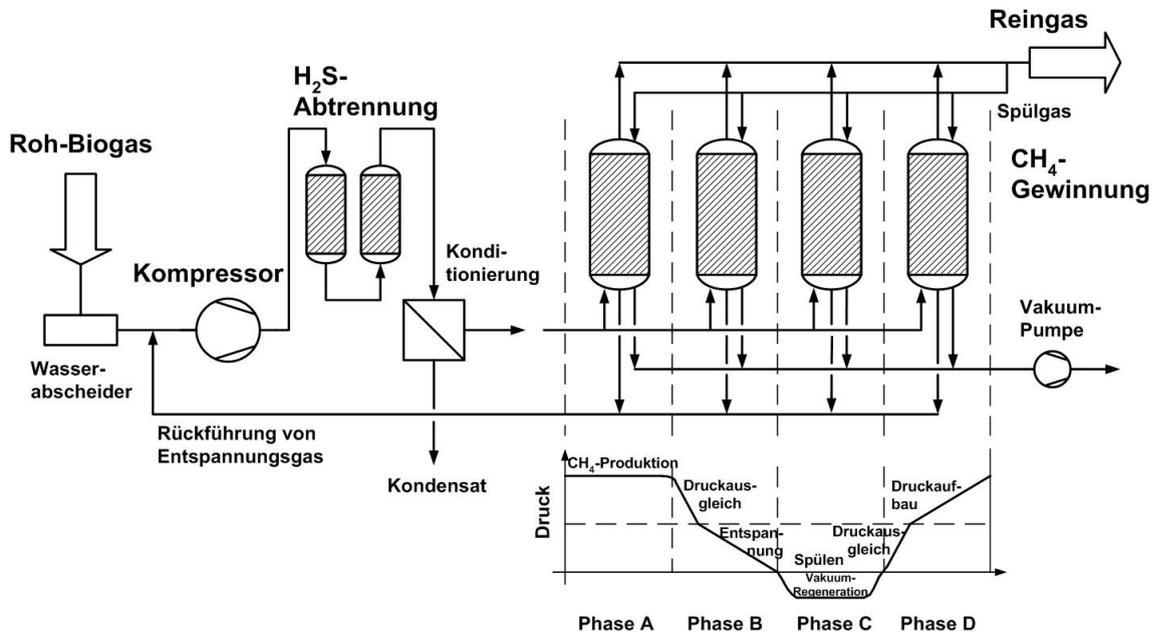


Abbildung 2.2.: Verfahrensschema einer Druckwechseladsorptionsanlage mit Kohlenstoffmolekularsieben (Harasek [2008])

2.3. Tieftemperaturdestillation

Die Trennung von Methan und Kohlendioxid durch Tieftemperaturdestillation ist zwar schwierig, aber wirtschaftlich vor allem wenn das zu reinigende Gasgemisch unter einem hohen Druck vorliegt und zuvor von Komponenten, die einen Gefrierpunkt oberhalb der Betriebstemperatur besitzen (z.B. Wasser), entfernt wurden.

Der Vorteil einer Destillation zur Abtrennung des Kohlendioxids liegt in der hohen Produktreinheit, die erreicht werden kann.

Die Mischung von Methan und Kohlendioxid weist nichtideales Verhalten auf, Feststoff und Gasphase befinden sich mitunter im Gleichgewicht. Dieses Phänomen wird umgangen, indem eine Stufe mit hohem Temperaturgradienten eingeführt wird, wobei sich das feste Kohlendioxid am Kolonnenboden ablagert und wieder verflüssigt wird. Durch den Joule-Thomson Effekt wird durch Entspannen des komprimierten Gases eine starke Abkühlung erreicht (Schwarz u. a. [2004]).

Tieftemperaturdestillation kann jedoch sehr gut zur Trennung von Stickstoff und Methan verwendet werden. Hier stellt die Membrantrennung keine Alternative dar, da die

Permeabilitäten der beiden Gase zu nahe beieinander liegen.

2.4. Einsatz von Membrantrennverfahren zur Kohlendioxidabtrennung

Der Gehalt von Kohlendioxid in Erdgas und Kohlenwasserstoffgasen ist unterschiedlich wie in Tabelle 2.1 gezeigt wurde. Sogar Kohlendioxidgehalte von 80% und mehr können bei der Anwendung von EOR (Enhanced Oil Recovery) auftreten. Um die Ölgewinnung in "sterbenden" Ölreservoirs zu verbessern wird CO_2 mit hohem Druck in den Boden in der Peripherie des Ölfeldes injiziert. Das Kohlendioxid diffundiert durch die Bodenschichten und treibt Restölgehalte im Boden in Richtung der existierenden Ölquellen. Mit der Zeit erreicht auch das CO_2 die Ölquellen, daher ist das auf diesem Weg erhaltene Erdgas stark mit CO_2 angereichert. Üblicherweise sind die Kohlendioxidgehalte im zu trennenden Gasgemisch wie beispielsweise in Biogas jedoch niedriger (Noble u. Stern [1995]).

Aufgrund diverser Nachteile anderer Verfahren (siehe oben) stellt die Gaspermeation als Membrantrennverfahren eine gute Alternative dar.

Bevor die Gasmischung jedoch einem Membranprozess zugeführt werden kann, ist eine Vorbehandlung des Rohgases notwendig. Solche Substanzen, die die Membrantrennung negativ beeinflussen, sind:

- **Flüssigkeiten:** Sie können eine Quellung der Membran verursachen und dadurch den Trennprozess negativ beeinflussen.
- **Kohlenwasserstoffe $< C_{15}$:** Diese können sich an der Membran anlegen und so die Permeationsrate verringern.
- **Partikel:** Durch Partikel werden insbesondere bei Hohlfasermembranen die Fasern verstopft. Die Gefahr der Verstopfung ist bei Spiralwickelmodulen zwar geringer, jedoch wirkt sich die Anwesenheit von Partikeln im Gasstrom langfristig immer in einer Blockade des feedseitigen Strömungskanals aus.
- **Höhsiedende organische Verbindungen:** diese können in der Membran kondensieren.
- **Korrosive Verbindungen:** Die aktive Trennschicht der Membran kann durch einige korrosive Verbindungen (z.B.: halogenierte Kohlenwasserstoffe, Säuren) zerstört werden.

Traditionell besteht die Vorbehandlung des Gasstroms aus einem koaleszierenden Filter zur Entfernung von Flüssigkeiten, Adsorber zur Abscheidung von Kontaminaten (z.B. schwere Kohlenwasserstoffe) und einem Partikelfilter zur Staubabscheidung nach dem Adsorberbett. Je nach Anforderung durch das Feedgas kann die Vorbehandlung erweitert werden (Dortmundt u. Doshi [1999]).

Passende Gaspermeationsmembrane zeigen höhere Affinitäten für Kohlendioxid als Methan mit Selektivitäten höher als 20. Dadurch ist eine effektive Entfernung von Kohlendioxid aus Kohlenwasserstoffen möglich. Üblicherweise werden für diesen Zweck Hohlfasermodule eingesetzt.

Die Anwendung der Membraneinheit ist nach [Noble u. Stern \[1995\]](#) abhängig von der Größenordnung des Prozesses. Einstufige Membraneinheiten sind passend für geringe Flussraten, für höhere Flussraten sind mehrstufige Anlagen mit Rezyklierung des Produktgases zur Minimierung der Kohlenwasserstoffverluste erforderlich. Typischerweise werden in einstufigen Verfahren CO_2 -Gehalte im Permeat von 92 bis 95% erreicht bei einem Feedgehalt von 55 bis 65% an CO_2 .

3. Membrantrennverfahren

3.1. Grundlagen der Membrantrennverfahren

3.1.1. Grundbegriffe

Membrantrennprozesse sind im Prinzip sehr einfache verfahrenstechnische Operationen. Eine Membran kann als teilweise durchlässige Barriere zwischen zwei Phasen angesehen werden, bei dem die Trennung erfolgt, indem zumindest eine Komponente des zu trennenden Gemisches passieren kann, während die andere(n) Komponente(n) weitestgehend zurückgehalten werden. Dem Mechanismus nach sind innerhalb der Membrantrennverfahren verschiedene Mechanismen des Transports möglich, das Lösungs-Diffusionsmodell und Knudsen-Fluss sowie Poiseuille-Fluss durch poröse Membrane (siehe unten).

Membrantrennverfahren sind hauptsächlich durch zwei Eigenschaften gekennzeichnet:

- Die Trennung ist von rein physikalischer Natur, es finden weder chemische oder biologische Veränderungen der zu trennenden Komponenten statt. Das ermöglicht eine Wiedergewinnung und Wiederverwertung dieser Komponenten.
- Durch den modularen Aufbau von Membranprozessen können diese an jede Kapazität angepasst werden.

An der Membran selbst finden die zugrundeliegenden Transportvorgänge statt, die Membran ist in einem Modul eingebaut entlang dem sich Konzentrationen, Drücke und Ströme ändern. In Anlagen werden meist mehrere Module in unterschiedlicher Weise - in Serie oder in Reihe - miteinander verschalten. Im Gesamtprozess ist noch eine eventuelle Vor- und Nachbehandlung der einzelnen Ströme zu berücksichtigen, zum Beispiel die Entfernung von H_2S und Partikeln aus dem Gasstrom bei der Methananreicherung von Erdgas oder Biogas (siehe auch Abschnitt 2.4).

Für die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit eines Membrantrennprozesses sind zwei Parameter von Bedeutung: Die Selektivität und die Leistungsfähigkeit der Membran (also wieviel Permeatfluss bei gegebenem Druck und gegebener Membranfläche erzeugt werden kann). Werden für einen Prozess Membrane mit geringer Selektivität verwendet, muss dieser meist mehrstufig ausgeführt werden, was die Kosten entsprechend erhöht. Eine zu geringe Leistungsfähigkeit kann jedoch sehr viel einfacher mit mehr Membranfläche ausgeglichen werden (siehe dazu auch Abschnitt 3.1.2).

Ein Selektivitätsmaß einer Membran stellt der Trennfaktor dar. Der Trennfaktor der Membran ist über die Zusammensetzung des Produktes und der Ausgangsmischung definiert:

$$\alpha_{ij}|_x = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_{ij}|_w = \frac{w_{iP}/w_{jP}}{w_{iF}/w_{jF}} \quad (3.1)$$

Der Fluss ist der auf die Fläche bezogene Stoffstrom:

$$\dot{m}''_{ges} = \dot{m}''_i + \dot{m}''_j + \dots \quad (3.2)$$

Fluss und Trennfaktor ändern sich entlang der Membran, sie sind also lokale Größen. Ein Feedstrom wird in Retentat und Permeat aufgespalten. Die Konzentration der schlechter durchgehenden Komponente steigt mit zunehmender Membranfläche entlang des Moduls an, daher stellt sich am Permeatausgang eine mittlere Permeatkonzentration ein ([Rautenbach \[1997\]](#))

Für die Bestimmung der Trennschärfe von Membranen der Umkehrosmose und der Nanofiltration ist auch das sogenannte Rückhaltevermögen für eine bestimmte Komponente i als Maß verwendbar:

$$R_i = \frac{w_{iF} - w_{iP}}{w_{iF}} = 1 - \frac{w_{iP}}{w_{iF}} \quad (3.3)$$

Die Werte von Fluss und Selektivität sind durch den Stofftransport in der Membran bestimmt. Dieser kann grundsätzlich auf zwei Arten stattfinden: Transport durch die Poren oder Transport durch Diffusion, wobei hier die Komponente zuerst in der Membranphase gelöst sein muss. Zur Vereinfachung werden Membrane daher entweder als reine poröse Membrane oder reine Lösungs-Diffusions-Membrane angesehen. Tatsächlich können aber beide Mechanismen nebeneinander vorkommen.

Beim Transport durch poröse Membrane geht man von einem konvektiven Transport durch die Poren aus, die Triebkraft für den Stofftransport ist eine Druckdifferenz zwischen den Seiten der Membran (oder auch eine elektrochemische Potentialdifferenz bei der Elektrodialyse). Bei porenfreien, also dichten Membranen, stellt eine Differenz des elektrochemischen Potentials an beiden Seiten der Membran die Triebkraft für den diffusiven Transport dar. Vergleiche dazu auch [Tabelle 3.1](#).

Weitere Informationen hierzu können [Harasek \[1997\]](#) und [Rautenbach \[1997\]](#) entnommen werden.

3.1.2. Upper Bound

Es wurde festgestellt, dass der Trennfaktor von Gasen für unterschiedliche Polymere invers mit der Permeabilität des schneller permeierenden Gases eines spezifischen Paares variiert. Eine Analyse von Literaturdaten für binäre Gasmischungen zeigt die Existenz einer oberen Grenze für diese Mischungen. Die Darstellung erfolgt über einen log-log Plot des Trennfaktors zur Permeabilität. Dieser Zusammenhang ist für das System CH_4 und CO_2 in [Abbildung 3.1](#) dargestellt. Daraus ist zu folgern, dass für die Membranauswahl bei industriellen Anwendungen immer ein Kompromiss zwischen Trennfaktor und Permeabilität gefunden werden muss.

Nähere Informationen hierzu können [Robeson \[1991\]](#) und [Robeson \[2008\]](#) entnommen werden.

3.1.3. Transportwiderstände

Nicht nur die Membran selbst stellt einen Widerstand gegenüber dem Transport der permeierenden Komponente(n) dar. Unter den Transportwiderständen müssen auch noch fol-

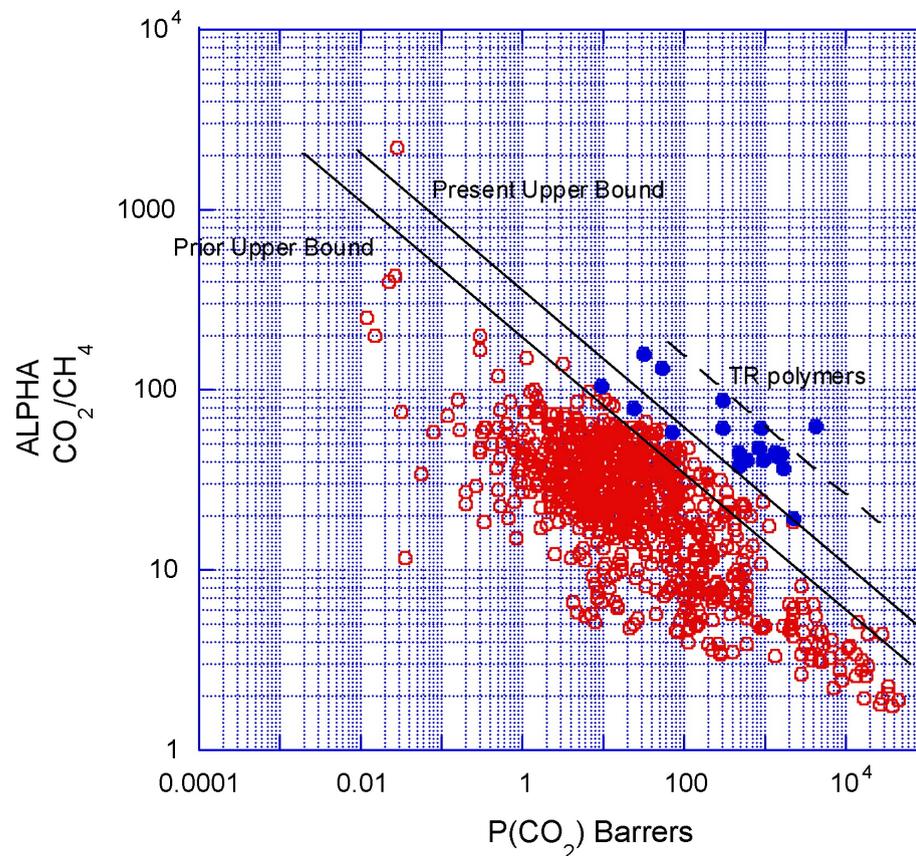


Abbildung 3.1.: Festlegung der Upper Bound des Gaspaars CH_4 und CO_2 nach Robeson [1991] und Robeson [2008]

gende einbezogen werden:

- Triebkraftverluste entstehen durch Druckverluste in Feed und Permeat
- Konzentrationspolarisation: Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente
- Transportwiderstand der porösen Stützschrift
- Wärmetransportwiderstände bei der Pervaporation

Je nachdem, wie die Triebkraft für die Membrantrennung erzeugt wird, herrschen die Transportwiderstände unterschiedlich stark. Aggregatzustände und Druckniveau sind hier von Bedeutung. Wird zum Beispiel die Triebkraft über ein partielles Vakuum realisiert (zum Beispiel bei der Pervaporation), wird die Triebkraft schon durch kleine Druckverluste entscheidend herabgesetzt. Diese Effekte spielen bei der Modulkonstruktion und der Entwicklung poröser Stützschriften für asymmetrische Membrane eine Rolle (Rautenbach [1997]).

3.2. Übersicht der Membrantrennverfahren

Membrantrennverfahren decken eine große Bandbreite an möglichen Trennproblemen flüssiger und gasförmiger Mischungen ab. Dementsprechend vielfältig sind auch die eingesetzten Membrantypen und zugrunde liegenden Mechanismen der Membrantrennung ([Friedl \[2000\]](#)).

Tabelle 3.1 stellt einen Überblick über die wichtigsten Membranprozesse und die aufgeführten Triebkräfte dar.

Membranprozess	Phasen	Triebkraft	Membrantyp	Anwendung
Umkehrosmose	fl/fl	Druckdifferenz bis zu 200 bar	asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membran (LDM)	Aufbereitung wässriger Systeme
Nanofiltration	fl/fl	Druckdifferenz bis zu 60 bar	asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membran mit eingebauten ionogenen Gruppen	Fraktionierung von gelösten Stoffen in wässriger Lösung
Ultrafiltration	fl/fl	Druckdifferenz bis zu 10 bar	asymmetrische Porenmembran	Konzentrieren, Fraktionieren und Reinigen makromolekularer, wässriger Lösungen
Elektrodialyse	fl/fl	elektrisches Feld orthogonal zur Membran	symmetrische LMD mit eingebauten ionogenen Gruppen	Abtrennung von Ionen aus wässrigen Lösungen
Pervaporation	fl/g	Absenken des permeatseitigen Partialdrucks	asymmetrische LMD	Abtrennung von Spurenstoffen aus wässrigen oder organischen Lösungen
Gaspermeation	g/g	Überdruck Feed 80 bar oder partielles Vakuum permeatseitig	asymmetrische LMD	Trennung von: Wasserstoff/Stickstoff Kohlenstoff/Methan Sauerstoff/Stickstoff

Tabelle 3.1.: Übersicht über die verschiedenen Membrantrennverfahren und ihre Triebkräfte Rautenbach [1997]

Bei der *Umkehrosmose* werden mittels nichtporöser Membrane niedermolekulare Stoffe wie Salze und Zucker aus ihrem Lösungsmittel - zumeist Wasser - entfernt, zum Beispiel bei der Entsalzung von Meer- und Brackwasser. Ist bei der Wasserabtrennung die hydrostatische Druckdifferenz Δp größer als die osmotische Druckdifferenz $\Delta \pi$ der Salzlösung, fließt Wasser durch die Umkehrosmosemembran. Ist diese Differenz kleiner, spricht man von Osmose und Wasser fließt auf die Salzseite. Die verwendeten Membrane sind von asymmetrischem Aufbau mit poröser Trägerschicht von 50 bis 150 μm Dicke und einer selektiven Trennschicht von weniger als 1 μm Dicke.

Die bei der *Nanofiltration* angewandten mikroporösen Membrane (0,5 bis 5 nm Porendurchmesser) besitzen einen geringen Rückhalt für anorganische Salze - und verhalten sich dabei wie nichtporöse Umkehrosmosemembrane - und einen hohen Rückhalt für organische Verbindungen mit Molmassen über 200 bis 500 g/mol - weisen also gegenüber großen organischen Molekülen das Verhalten poröser Membrane mit kleinen Porendurchmessern auf (Friedl [2000]).

Aufgrund ihres guten Rückhaltevermögens für Makromolekülen mit molaren Massen zwischen 10^3 und 10^5 g/mol wird die *Ultrafiltration* gerne für die Trennung von Öl/Wasser-Emulsionen, Lackrückgewinnung der Elektrotauchlackierung und der Aufkonzentrierung von Bleicherei- und Färbereiabwässern verwendet. Die porösen Membrane besitzen Porendurchmesser von 1 bis 100 nm.

Zu den typischen Anwendungen der Ultra- und auch Nanofiltration zählt - je nach Größe der abzutrennenden Moleküle - die Entsalzung von organischen Produktlösungen, Abwasserbehandlung oder die Enthärtung von Trinkwasser. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Biotechnologie, beispielsweise kann auch die Schönung von Wein mittels Nanofiltration durchgeführt werden. Auch im pharmazeutischen Bereich finden Ultra- und Nanofiltration breite Anwendung zur Konzentration von Wirkstoffen in Lösungen (Samhaber).

Die Triebkraft der *Elektrodialyse* ist im Gegensatz zu allen anderen Membrantrennverfahren eine elektrische Potentialdifferenz. Während ungeladene Moleküle durch eine angelegte Potentialdifferenz über einer Salzlösung nicht transportiert werden können, bewegen sich positiv geladene Ionen (Kationen) zur negativ geladenen Elektrode (Kathode) und negativ geladene Ionen (Anionen) zur positiv geladenen Elektrode (Anode). Kationenaustauschermembrane werden zum selektiven Transport positiv geladener Moleküle verwendet, Anionenaustauschermembrane zum Transport negativ geladener Moleküle. Zu ihren Anwendungen zählen die Kochsalzelektrolyse und die Entsalzung von Lebensmitteln und Pharmazeutika.

Pervaporation wird zur Trennung von Lösungsmittelgemischen eingesetzt. Bei diesem Verfahren erfolgt erst retentatseitige Sorption der permeierenden Komponenten am dichten Membranpolymer, Diffusion der sorbierten Komponenten und schließlich deren Desorption durch Verdampfung ins Vakuum oder einen Trägergasstrom auf der Permeatseite. Die notwendige Verdampfungsenthalpie wird meist durch Beheizung des Feed erreicht.

Der Prozess der *Mikrofiltration* hat am meisten Ähnlichkeit mit der klassischen Partikelfiltration und trennt nach dem Siebprinzip Partikel größer als 50 nm aus Lösungen, Suspensionen und Emulsionen. Dabei werden organische und anorganische Membrane mit Porendurchmessern von 0,05 bis 10 μm eingesetzt. Mikrofiltration wird unter anderem

bei der Abwasserbehandlung und Sterilfiltration von Getränken und Pharmazeutika eingesetzt.

Aufgrund einer Konzentrationsdifferenz zwischen Permeat und Retentat diffundieren bei der *Dialyse* gelöste Moleküle durch die Membran und werden permeatseitig wieder gelöst. Ausschlaggebend für die Trennung sind unterschiedlich große Diffusionskoeffizienten der zu trennenden Stoffe. Der Rückhalt für höhermolekulare Verbindungen (z.B.: Proteine, Zucker..) ist hierbei größer als für niedermolekulare anorganische und organische Verbindungen (z.B.:Harnstoff, Salze, ...). Durch die Verwendung von Ionentauschermembranen können auch Säuren aus Mischungen mit Salzen oder organischen Verbindungen abgetrennt werden, beispielsweise kann so die Schwefelsäure- und Aluminiumkonzentration im Eloxalbad konstant gehalten werden.

Die Trennung durch *Gaspermeation* funktioniert aufgrund unterschiedlicher Permeabilitäten von Gasen und Dämpfen in dichten Polymermembranen und wird zumeist durch das Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben. In den folgenden Abschnitten werden Mechanismen und Anwendungen detaillierter beschrieben. [Friedl \[2000\]](#)

3.3. Grundlagen der Gaspermeation

Obwohl die Gaspermeation in ihrer Einfachheit wesentliche Vorteile gegenüber Trennverfahren wie der Rektifikation bei tiefen Temperaturen oder physikalischer und chemischer Absorption besitzt, konnten sich großtechnische Gaspermeationsanlagen erst durch die Erfindung der asymmetrischen Membranen durchsetzen.

Prinzipiell ist Gaspermeation nach 3 Mechanismen möglich: Trennung durch porenfreie, mikroporöse und poröse Membrane.

3.3.1. Trennung durch poröse Membrane

Ist die Knudsenzahl größer als 1 (Knudsen-Bereich), d.h. ist die freie Weglänge λ größer als der mittlere Porendurchmesser d_p , werden die Gasmoleküle unabhängig voneinander durch Gas/Wand-Stöße transportiert. In diesem Fall gilt für den Molenfluss, der durch die Membran permeiert:

$$\dot{n}_k'' = \frac{4 \cdot d_p}{3 \cdot (\sqrt{2} \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot M_k)} \frac{\Delta p_k}{L} z \quad (3.4)$$

Die ideale Selektivität $\alpha_{ij,id}$ vereinfacht sich bei der Knudsen-Diffusion zu:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad (3.5)$$

Der Trennfaktor bei porösen Membranen ist daher nur sehr gering. Mit ansteigender Druckdifferenz erhöht sich zwar der transmembrane Fluss, jedoch nimmt gleichzeitig die Selektivität ab, da der Bereich der reinen Knudsenströmung verlassen wird.

Aufgrund dieser Eigenschaften poröser Membrane werden diese nur dort eingesetzt, wo es keine Alternativverfahren gibt, zum Beispiel bei der Trennung der Uranisotope U^{235} und U^{238} als Uranhexafluorid im gasförmigen Zustand ([Rautenbach \[1997\]](#)).

3.3.2. Trennung durch porenfreie Membrane

In porenfreien Membranen bestimmt der Lösungs/Diffusionsmechanismus den Transportvorgang. Unter der Voraussetzung, dass keine Kopplung zwischen den Permeatflüssen stattfindet und Gleichheit des chemischen Potentials zwischen äußerer und Membranphase an beiden Seiten der aktiven Schicht ($\mu_k = \mu_{k,m}$) besteht, lässt sich folgender linearer Zusammenhang aus dem verallgemeinerten Fick'schen Ansatz herleiten:

$$\dot{n}_k'' = Q_k \cdot (x_k p_F - y_k p_P) \quad (3.6)$$

Der Molenfluss der permeierenden Komponente ist somit proportional zur Partialdruckdifferenz dieser Komponente zu beiden Seiten der Membran. Die Permeabilität Q_k ist bezogen auf die Membrandicke und eine membran- und stoffspezifische Größe, die experimentell ermittelt wird. Sie ist proportional zur Diffusivität D_k und zur Löslichkeit L_k und umgekehrt proportional zur Membrandicke σ :

$$Q_k = \frac{D_k \cdot L_k}{\sigma} \quad (3.7)$$

mit

$$L_k = \frac{c_{km}}{p_k} \quad (3.8)$$

Die Permeabilität wird häufig auch in der Einheit Barrer angegeben: 1 Barrer entspricht $10^{-11} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$ bzw. in SI Einheiten ausgedrückt $7,5005 \cdot 10^{-18} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$ (Kjeldsen [1993]).

Wird die Dicke der Membran (i.e. der selektiven Schicht) nicht eingerechnet, spricht man von Durchlässigkeit oder Permeanz. Diese wird oft ausgedrückt in $\text{cm}^3(STP)/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$. Ähnlich wie bei der Verwendung von Barrer bei Permeabilitäten, um eine "handlichere" Zahl zu erhalten, ist die Verwendung von GPU (Gas Permeation Unit) häufig zu finden, das sind $1 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3(STP)/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$. Weitere Informationen hierzu sind in Chung u. a. [1999] zu finden.

Die ideale Selektivität $\alpha_{ij,id}$ errechnet sich aus der Definition für den Trennfaktor unter der Voraussetzung, dass das Permeat frei abfließt, d.h. dass $p_P \rightarrow 0$ (Rautenbach [1997]):

$$\lim_{p_P \rightarrow 0} \alpha_{ij,id} = \alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (3.9)$$

3.3.3. Temperaturabhängigkeit der Permeabilität

Sowohl Löslichkeit als auch Diffusionsfähigkeit einer Komponente in Polymermembranen sind temperaturabhängig, daher sind auch die Permeabilitäten und die Selektivität temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit kann durch den Arrheniusansatz beschrieben werden:

Temperaturabhängigkeit der Diffusionsfähigkeit:

$$D_i = D_{i0}^T e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (3.10)$$

Temperaturabhängigkeit der Selektivität:

$$\alpha_i = \alpha_{i0}^T e^{-\frac{\Delta H_L}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} \quad (3.11)$$

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität mit:

$$Q_i^T = Q_{i0}^T e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} \quad (3.12)$$

wobei

$$E = E_a + \Delta H_L \quad (3.13)$$

Während die Aktivierungsenergie für die Diffusion E_a stets positiv ist, kann die Lösungswärme ΔH_L sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Die Lösungswärme ist für permanente Gase sehr klein und die Aktivierungsenergie für die Permeabilität wird positiv. Daher steigt sie mit der Temperatur.

Die Aktivierungsenergie kann negativ werden, wenn die Lösungswärme hohe negative Werte annimmt. Dies ist für leicht kondensierbare Gase und Dämpfe der Fall. In diesem Fall sinkt die Permeabilität mit der Temperatur.

Die Selektivität steigt sowohl für leicht kondensierbare Gase als auch permanente Gase im allgemeinen mit abnehmender Temperatur ([Rautenbach \[1997\]](#)).

3.3.4. Druckabhängigkeit der Permeabilität

Für permanente Gase ist die Druckabhängigkeit in der Regel vernachlässigbar, für reale Gase ist jedoch häufig eine Druckabhängigkeit vorhanden. Meist weicht das Lösungsverhalten realer Gase vom linearen Henry-Verhalten ab und die Adsorptionsisothermen sind nicht linear. Besonders bei Membranen mit hohem Lösungsvermögen macht sich diese Nichtlinearität in der Permeabilität schließlich bemerkbar. Bei der Verwendung von entsprechenden Gas/Membran-Kombination darf diese nichtlineare Druckabhängigkeit keinesfalls vernachlässigt werden ([Rautenbach \[1997\]](#)).

3.3.5. Membranwerkstoffe für die Gaspermeation

Für leistungsfähige Membrane sollte das Produkt aus Löslichkeit und Diffusivität im Membranpolymer für eine Komponente des zu trennenden Gemisches möglichst groß sein und für die anderen Komponenten möglichst klein. Des weiteren sollte die Dicke δ der aktiven (also trennenden) Schicht der Membran möglichst klein sein. Der Diffusionskoeffizient von in Polymeren löslichen Komponenten nimmt üblicherweise mit der Molekülgröße ab, die Löslichkeit nimmt mit der Molekülgröße zu ([Rautenbach \[1997\]](#)). Der Diffusionskoeffizient ist aber auch von der Polarität der Moleküle abhängig.

Die Löslichkeit in der Membran ist davon abhängig, ob die Membran aus einem Polymer besteht, das sich im Arbeitsbereich des Prozesses im Glaszustand befindet (z.B.: Polysulfon, Polyetherimid) oder aus einem Polymer, das sich im Arbeitsbereich im "gummiähnlichen" Zustand befindet (z.B.: Polydimethylsiloxan). In glasartigen Polymeren werden eher kleinere Moleküle aufgrund der besseren Diffusionsfähigkeit transportiert. Gummiähnliche Membrane besitzen hingegen ein gutes Löslichkeitsvermögen gegenüber größeren Molekülen.

Polymerbezeichnung	P(CH_4) [Barrer]	P(CO_2) [Barrer]	Selektivität [-]
PMDA-MDA (Polyimid)	0,0930	4,000	43
6FDA-6FmDA (Polyimid)	0,0800	5,100	64
6FDA-mTrMPD (Polyimid)	26,0000	431,000	17
BDPA-ODA (Polyimid)	0,0099	0,642	64
PIM 1 (Polymer mit intrinsischer Mikroporosität)	125,0	2300	18
PIM 7 (Polymer mit intrinsischer Mikroporosität)	62,0	1100,0	18
PTMSP Poly(1-Trimethylsilyl-1-propyne)	4186,0	18000,0	4
TM-LPS Poly(Tetramethyl bis L-Sulfon)	1,73	65,0	38

Tabelle 3.2.: Permeabilitäten P in Barrer für CH_4 und CO_2 für einige Polyimide (siehe auch [Park u. Paul \[1997\]](#) und [Tanaka u. a. \[1992\]](#)), sowie Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (siehe auch [Budd u. a. \[2005\]](#)) und weitere Polymere (siehe auch [Robeson \[1991\]](#)).

Für symmetrische Membrane ist zu bemerken, dass selbst bei einer hohen Packungsdichte im Modul die Flüsse durch diese relativ klein sind. Daher war die Gaspermeation für den wirtschaftlichen Einsatz hauptsächlich erst seit der Erfindung der asymmetrischen Membranen von Interesse. Dadurch konnte der Permeatfluss bei annähernd gleicher Selektivität um den Faktor 100 verbessert werden.

Im Gegensatz zu symmetrischen Membranen bestehen asymmetrische Membrane aus einer sehr dünnen (dichten) Schicht - der aktiven Schicht - und einer porösen Stützschiicht. Diese dient lediglich als Träger der aktiven Schicht.

Membrane im Glaszustand besitzen hohe Permeabilitäten für Wasserdampf, Helium und Wasserstoff, zeigen aber nur geringe Permeabilität für Stickstoff und Methan. Hingegen besitzen gummiähnliche Polymere hohe Permeabilitäten für organische Lösungsmittel, jedoch geringe Permeabilitäten zu Permanentgasen wie Sauerstoff oder Stickstoff. Diese finden daher Anwendung in der Reinigung von Abluft von Lösungsmitteln. Die Permeabilitäten für einige glasartige Polymere sind in Tabelle 3.2 beispielhaft aufgelistet.

Metallmembrane stellen einen Sonderfall unter den verwendeten Membranwerkstoffen dar. Sie werden für die Herstellung von hochreinem Wasserstoff verwendet, der in der Halbleiterfertigung benötigt wird. Als Membranmaterialien werden Palladium und Palladium-Silber-Legierungen eingesetzt. Während ihre gute Temperaturbeständigkeit (bei Arbeitstemperaturen von 300 bis 500°C) von Vorteil sind, zeigen sie jedoch hohe Empfindlichkeiten gegenüber Verunreinigungen (wenn auch nur in Spuren) von Chlor, Arsen, Quecksilber und Schwefelverbindungen.

Auch anorganische Materialien wie Graphit, Keramik und Zeolithe können als Membranwerkstoffe verwendet werden. Sie zeichnen sich vor allem durch ihre hohe chemische und thermische Beständigkeit aus. Sie können als poröse und mikroporöse Membrane einge-

setzt werden. Von Nachteil ist bei diesen Materialien allerdings die geringe Biegefestigkeit und ein hohe Material- und Fertigungskosten. Die Werkstoffe sind im allgemeinen sehr brüchig, sodass sehr schnell Beschädigungen auftreten (Rautenbach [1997]).

3.3.6. Module für die Gaspermeation

Bei der Modulkonstruktion ist das Erreichen einer möglichst großen Packungsdichte (Verhältnis der Membranfläche zum Modulvolumen) und eine kostengünstige Fertigung der Module am wichtigsten. Da nur Gase den Modul passieren, sind Membranreinigungsprobleme wie bei anderen Membrantrennverfahren nicht von Bedeutung. Verwendet werden für die Gaspermeation Hohlfaser-, Kapillar-, Wickel- und Kissenmodule (Rautenbach [1997]).

3.3.6.1. Hohlfaser- und Kapillarmodul

Die Membranen liegen bei dieser Modulbauart in Form von sehr dünnen Röhren vor, die entweder axial oder teilweise auch als Helix zusammengefasst werden. Dabei können die Kapillaren von der zur trennenden Gasmischung sowohl von außen als auch von innen angeströmt werden. Der Vorteil von Kapillaren oder Hohlfasern ist deren verhältnismäßig große Druckstabilität.

Je nach Anströmung der Fasern durch das Gasgemisch (außen oder innen) sind die Module unterschiedlich gebaut. Üblicherweise befindet sich die aktive Schicht auf der angeströmten Seite der Faser, d.h. befindet sie sich außen, werden die Fasern von außen angeströmt. Bei feedseitig innendurchströmten Hohlfasern werden allerdings auch Fasern eingesetzt, deren aktive Schicht außen liegt (also auf der Permeatseite), da dadurch die Packungsdichte im Modul erhöht werden kann (Rautenbach [1997]).

3.3.6.2. Wickelmodul

Die Anwendung von Spiralwickelmodulen in der Gaspermeation befindet sich eher in der Minderheit, sie kommen hauptsächlich erst dann zum Einsatz, wenn sich das gewählte Polymer für die entsprechende Anwendung schlecht zu Hohlfasern verarbeiten lässt. Erreichbare Packungsdichten bei Spiralwickelmodulen liegen bei circa $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (Rautenbach [1997]).

3.3.6.3. Kissenmodul

Auch Kissenmodule werden wie Spiralwickelmodule eher selten für die Gaspermeation eingesetzt. Das Kissenmodul fand Anwendung in der Abtrennung organischer Dämpfe (Rautenbach [1997]).

3.4. Wirtschaftliche Betrachtungen zur Auslegung von Gaspermeationsprozessen

Ausgehend von einem einstufigen Trennprozess, können mehrere Verallgemeinerungen getroffen werden, die zur Optimierung herangezogen werden können. Die Trennung von Gasgemischungen via Membrane ist ein partialdruckgetriebener Prozess, was bei Gasen einen direkten Zusammenhang zu den Partialdrücken der jeweiligen Gaskomponente besitzt. Die Partialdruckdifferenz zwischen Feed- und Permeatstrom stellt den größten Einflussfaktor

auf die Performance der Trennung dar. Diese Differenz beeinflusst sowohl die erforderliche Membranfläche als auch Volumenstrom und Zusammensetzung von Retentat und Permeat.

Prinzipiell kann das gewünschte Produkt im Retentat oder im Permeat erhalten werden, in manchen Fällen auch in beiden. Beispielsweise befindet sich bei der Erdgasreinigung das gewünschte Methan auf der Hochdruckseite im Retentat, während bei der Wasserstoffreinigung das Produkt Wasserstoff ins niederdruckseitige Permeat transportiert wird ([Noble u. Stern \[1995\]](#)).

In allen unten dargestellten Abbildungen ist unter der relativen Membranfläche vom Wert 1 die maximale Membranfläche unter den gegebenen Rahmenbedingungen zu verstehen.

3.4.1. Produktstrom ist das Retentat

In den Abbildungen 3.2 bis 3.5 sind relative Membrananforderungen und Methanrückgewinnung als Funktion von Feeddruck, Permeatdruck, Feedreinheit und Produktreinheit im Falle eines Feedstroms mit nur 2 Komponenten (90% CH_4 und 10% CO_2) dargestellt. Das Produktgas enthält dabei 97% CH_4 und wird als hochdruckseitiges Retentat erhalten. Für andere Trennprobleme, bei denen das Produkt im Retentat ist, nehmen die Kurven denselben Trend an ([Noble u. Stern \[1995\]](#)).

In Abbildung 3.2 ist die Bedeutung der Partialdruckdifferenz der Membrananforderungen und der Methanrückgewinnung gegenübergestellt. In einigen Fällen wird der Feedstrom zusätzlich komprimiert, um Membrankosten zu reduzieren und die Rückgewinnung zu erhöhen. Bei niedrigeren Drücken nimmt die hohe Packungsdichte von Hohlfasermembranen wegen einer höheren benötigten Membranfläche stark an Bedeutung zu.

Aus Abbildung 3.3 wird ersichtlich, dass auch mit derselben Druckdifferenz zwischen Feed und Permeatseite die Gesamtperformance eine Funktion des Permeatdrucks ist. Eine Vakuumpumpe auf der Permeatseite kann das Druckverhältnis (und die Trenneffizienz) signifikant erhöhen, ohne besonderen Einfluss auf die Druckdifferenz zu nehmen.

Abbildung 3.4 stellt den Einfluss der Feedreinheit auf die erforderliche Membranfläche und Produktrückgewinnung dar. Interessanterweise wird das Maximum der erforderlichen Membranfläche bei 60% Methan im Feed erreicht. Die Gaspermeationsmembrane sind höchst effizient bei einer hohen CO_2 -Beladung und die nötige Membranfläche nimmt ab wie dargestellt. Dieser Effekt tritt auf, da die Membrane am Anfang des Moduls genug CO_2 entfernen, sodass der resultierende Gasstrom erheblich im Verlauf der Membran reduziert wird. Der geringere Fluss erfordert weniger Membranfläche und dies entlastet die noch übrige Membranfläche von der anfänglichen höheren CO_2 Beladung.

Abbildung 3.5 zeigt, je näher die Produktreinheit von 100% erreicht wird, desto schneller steigen die Kosten für die Membrantrennung. Obwohl dies für jedes Trennverfahren zutrifft, ist der Anstieg der Kosten für Membrantrennverfahren wesentlich stärker. Aus diesem Grund werden Membrane meist nicht als Endstufe eines Produktionsprozesses verwendet, in dem sehr hohe Reinheit des Produktes gefordert wird. Membrantrennungen werden am besten für Reinheiten von 99% und darunter ausgenutzt. Eine Ausnahme stellt hier zum Beispiel die Entfeuchtung von Luft dar ([Noble u. Stern \[1995\]](#)).

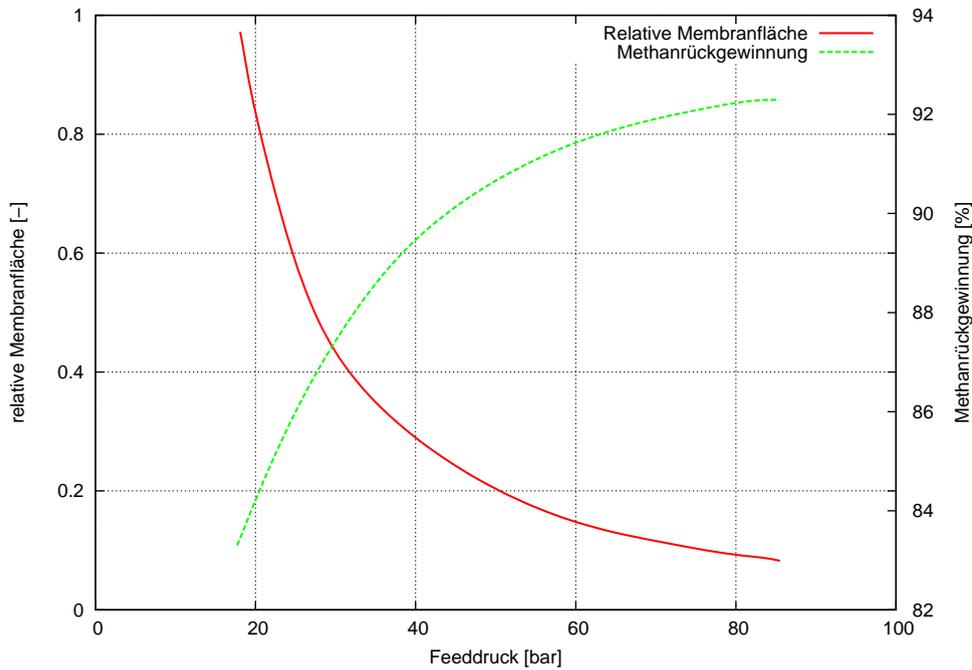


Abbildung 3.2.: Einfluss des Feeddrucks auf die erforderliche Membranfläche und die Methanrückgewinnung. Die Anreicherung erfolgt von 90% auf 97% Methan (Noble u. Stern [1995]).

3.4.2. Produktstrom ist das Permeat

Da diese Option für die Durchführung dieser Arbeit nicht zu sehr von Bedeutung ist, soll hier nur der Vollständigkeit halber am Beispiel Wasserstoffreinigung kurz darauf eingegangen werden.

Wie bereits erwähnt, wird bei den meisten Anwendungen für die Wasserstoffreinigung das Produkt im Permeat erhalten. Membrane sind meist höchst durchlässig für Wasserstoff (eine Ausnahme stellen zum Beispiel PEG Membrane dar) und meist ist dieser auch das gewünschte Produkt. Eine Anwendung stellt zum Beispiel die Trennung von Wasserstoff und Methan zur Rückgewinnung und Rezyklierung in einen Raffinerieprozess dar.

Vergleicht man dieselben Parameter der Prozesse wie oben für Retentat als Produkt, zeigt sich ein signifikant unterschiedlicher Kurvenverlauf, wie man in Abbildung 3.6 bis 3.9 sehen kann.

Die Konzentration von Wasserstoff im Permeatstrom ist dort am höchsten, wo der Feedstrom zum ersten Mal mit der Membran in Kontakt kommt. Dadurch ist die Triebkraft an diesem Punkt am höchsten. Entlang der Membran nimmt die Wasserstoffkonzentration und somit auch die Triebkraft ab.

Im Gegensatz zum Retentatstrom als Produkt zeigt sich hier, dass ein geringerer Per-

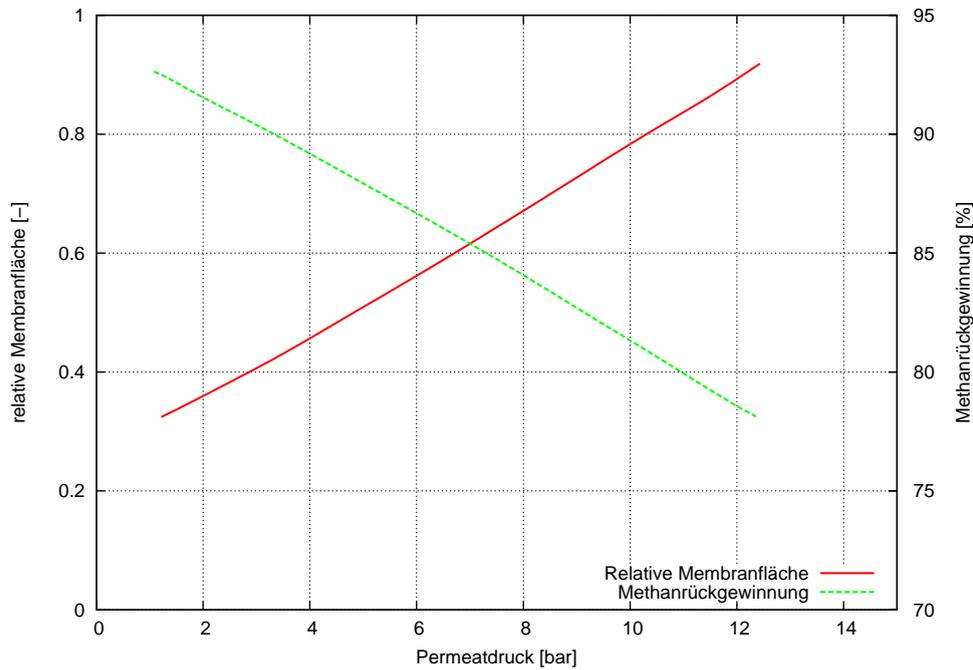


Abbildung 3.3.: Einfluss des Permeatdrucks auf die erforderliche Membranfläche und die Methanrückgewinnung bei einer konstanten Druckdifferenz von 67 bar. Die Anreicherung erfolgt von 90% auf 97% Methan (Noble u. Stern [1995]).

Permeatdruck einen Anstieg der notwendigen Membranfläche verursacht, um dieselbe Produktreinheit zu erreichen. Dieser Effekt resultiert daraus, dass die angezielte Produktreinheit dieselbe in den dargestellten Beispielen war. Der geringere Permeatdruck würde in einem reineren Permeat resultieren, wenn die Membranfläche konstant geblieben wäre. Durch die Fixierung der anvisierten Produktreinheit wurde eine höhere Membranfläche benötigt, sodass das zusätzliche Permeatgas den Strom verdünnt, um die verlangte Reinheit zu erreichen. Dies geschieht, da das schneller permeierende Gas sich im Wasserstoff anreichert.

Gleichzeitig wird die Produktrückgewinnung enorm gesteigert. Der geringere Permeatdruck ermöglicht eine bessere Trennung, der Anstieg der Membranfläche resultiert aus der verbesserten Wasserstoffrückgewinnung. Würde man die Rückgewinnungsrate statt der Produktreinheit festhalten, würde die Membranfläche sinken bei sinkendem Permeatdruck (Noble u. Stern [1995]).

Genauso steigt die notwendige Membranfläche mit höheren Rückgewinnungsraten. Die höchste Reinheit des Permeats wird mit der geringsten Membranfläche erreicht, jedoch mit schlechter Rückgewinnung. Daraus kann geschlossen werden, dass falls eine hohe Produktreinheit gewünscht wird, nur eine relativ kleine Membranfläche nötig ist. Noble u. Stern [1995]

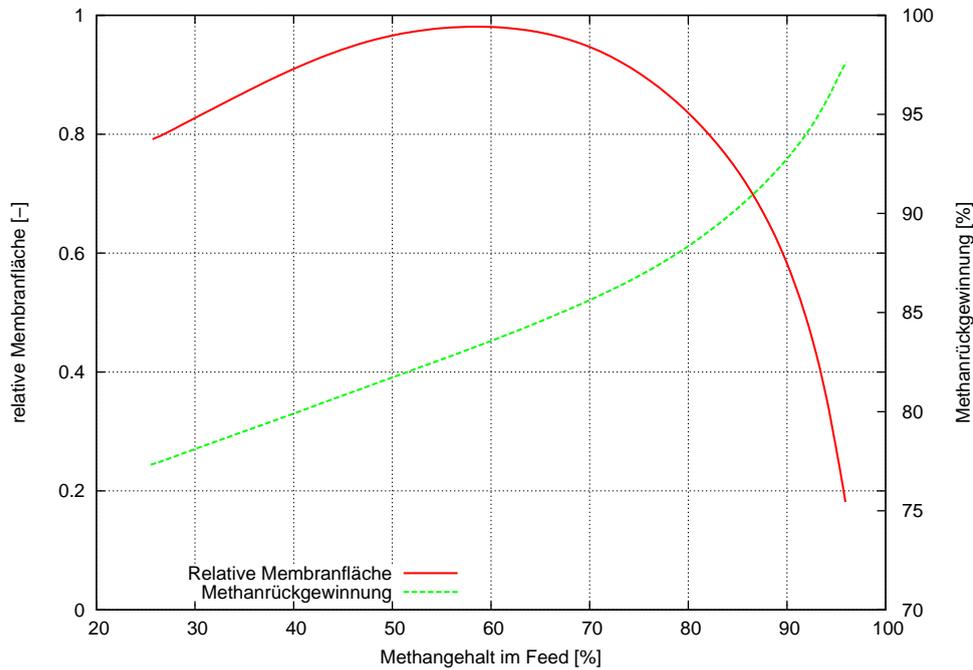


Abbildung 3.4.: Einfluss der Feedreinheit auf die erforderliche Membranfläche und Methanrückgewinnung, wobei das Produktgas 97% Methan enthält (Noble u. Stern [1995]).

3.4.3. Schlussfolgerungen

Aus den oben angeführten Ausführungen können einige generelle Schlussfolgerungen für einstufige Membranverfahren getroffen werden (Noble u. Stern [1995]):

- Bei steigender Druckdifferenz sind geringere Membranflächen erforderlich und gleichzeitig steigt die Produktrückgewinnung
- Der absolute Permeatdruck (bzw. das Druckverhältnis) sind ebenfalls von großer Bedeutung für die Trennperformance, nicht lediglich die Druckdifferenz. Ein höheres Druckverhältnis führt zu einer verbesserten Trennleistung
- Eine höhere Membranfläche führt zwar zu einem reineren Retentat, aber weniger reinem Permeat
- Die Rückgewinnungsrate sinkt beträchtlich bei steigenden Anforderungen an die Produktreinheit.

Membrane sind sehr gut geeignet zur Aufkonzentrierung von Stoffen, sie werden effizienter, wenn keine Produktreinheit von nahe 100% verlangt wird. Dadurch können sie in solchen Fällen alternativen Trennverfahren wie der Aminabsorption, PSA oder kryogenischen Verfahren vorgezogen werden. Durch mehrstufige Verfahren können einige dieser Nachteile wie oben erwähnt ausgeglichen werden.

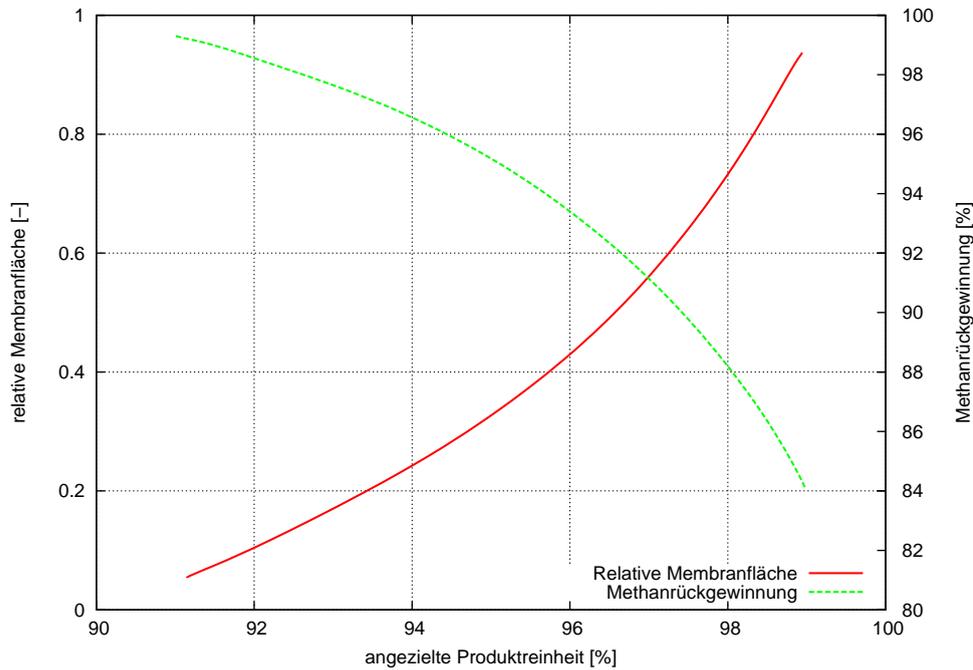


Abbildung 3.5.: Einfluss der Produktreinheit auf die erforderliche Membranfläche und die Methanrückgewinnung, wobei der Feed 90% Methan enthält (Noble u. Stern [1995]).

Ein wichtiger Vorteil von Membrantrennverfahren ist ein relativ einfaches Scale-up. Funktioniert eine Membrantrennung für einen kleinen Feedgasstrom, wird dieselbe Performance auch im vergrößerten Volumenstrom erreicht. Im Gegensatz zu anderen Trennverfahren gibt es hier keine nichtlinearen Zusammenhänge bei der Vergrößerung zu beachten. Dies bringt nur den Nachteil mit sich, dass auch die Kosten für einen größeren Gasstrom stärker als bei konventionellen Verfahren ansteigen.

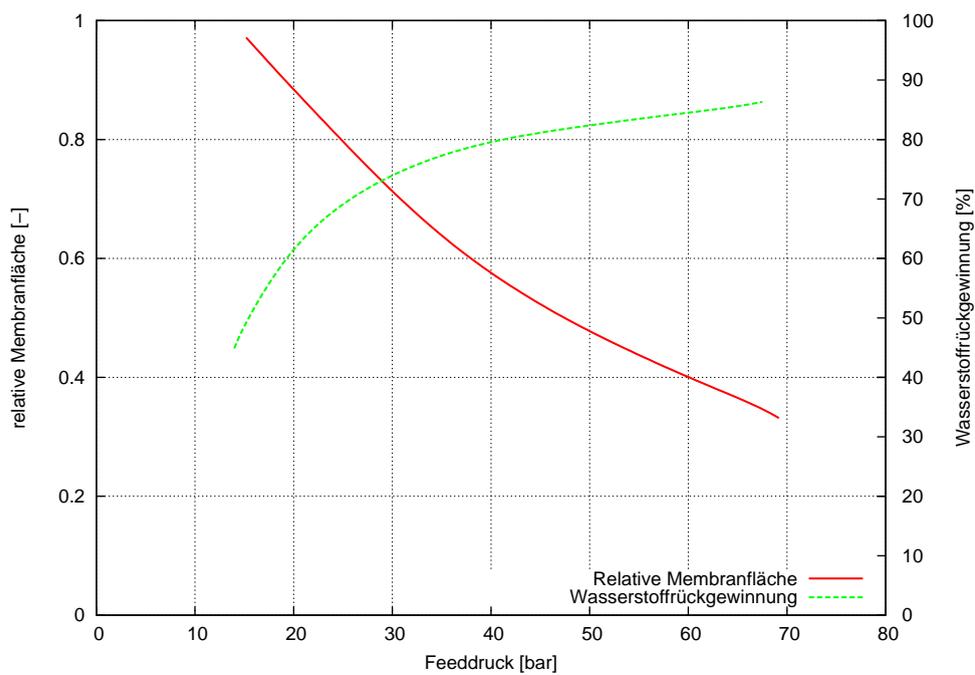


Abbildung 3.6.: Einfluss des Feeddrucks auf die erforderliche Membranfläche und die Wasserstoffrückgewinnung. Die Anreicherung erfolgt von 50% auf 95% Wasserstoff (Noble u. Stern [1995]).

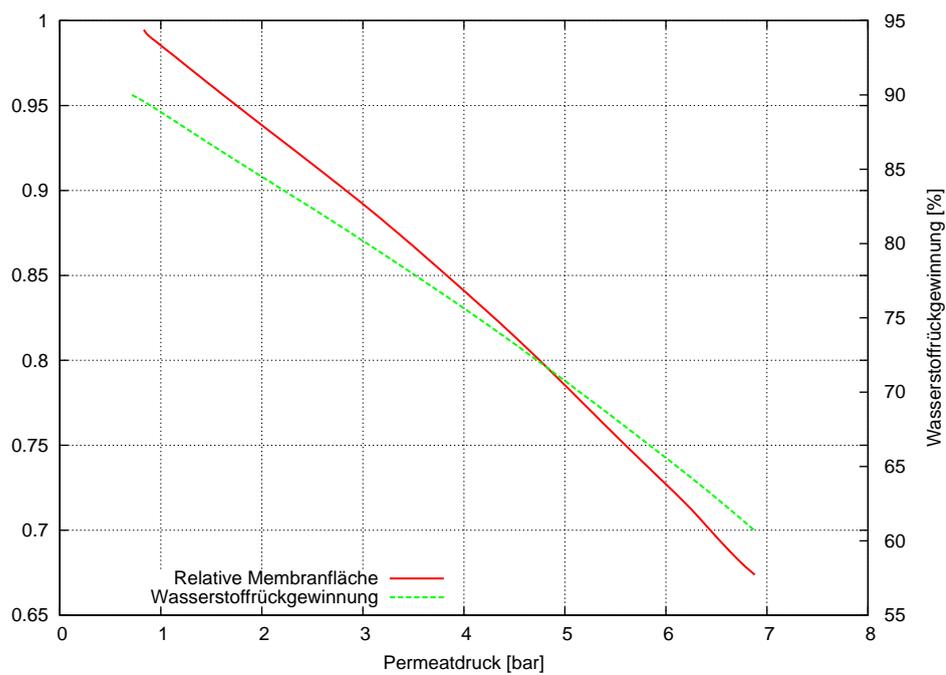


Abbildung 3.7.: Einfluss des Permeatdrucks auf die erforderliche Membranfläche und die Wasserstoffrückgewinnung. Die Anreicherung erfolgt von 50% auf 95% Wasserstoff bei einer konstanten Druckdifferenz von 31 bar (450 psi) (Noble u. Stern [1995]).

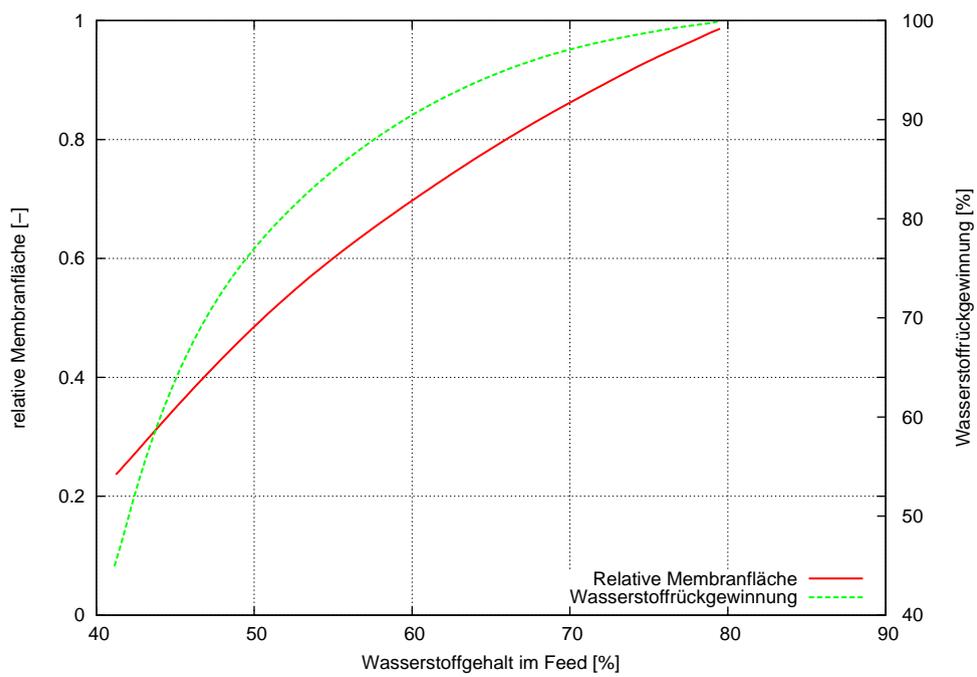


Abbildung 3.8.: Einfluss der Feedreinheit auf die erforderliche Membranfläche und Wasserstoffrückgewinnung, wobei das Produktgas 95% Wasserstoff enthält (Noble u. Stern [1995]).

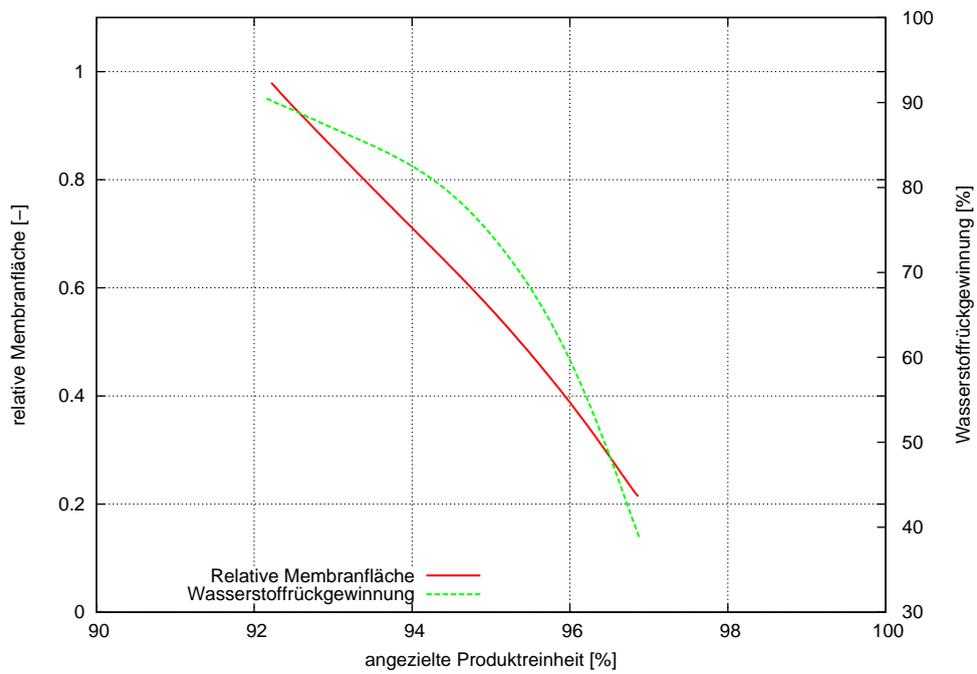


Abbildung 3.9.: Einfluss der Produktreinheit auf die erforderliche Membranfläche und die Wasserstoffrückgewinnung, wobei der Feed 50% Methan enthält (Noble u. Stern [1995]).

4. Auslegung des Membranmoduls

4.1. Abschätzung der Membranfläche

Zum Bau des Moduls wurden kommerziell übliche Hohlfasermembrane verwendet. Für eine Abschätzung der notwendigen Membranfläche wurde zuerst die Dicke einer Membranhohlfaser bestimmt. Um daher den inneren und äußeren Durchmesser der Membranen zu bestimmen, wurden REM-Aufnahmen durchgeführt. Dazu wurde ein Rasterelektronenmikroskop Quanta 200 Mk2 des Instituts für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien verwendet. Eine Bestimmung der Dicke der aktiven Trennschicht ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich.

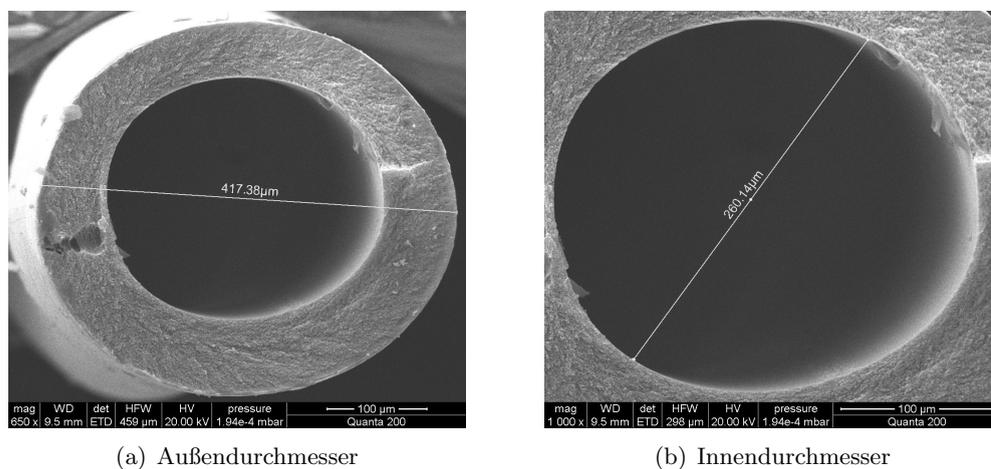


Abbildung 4.1.: Bestimmung des äußeren und inneren Durchmessers der Polyimidhohlfasern mittels REM

Aufgrund der hohen Flexibilität der Hohlfasern mussten diese in flüssigem Stickstoff erst spröde gemacht werden und dann vorsichtig gebrochen werden, sodass der Querschnitt der Faser nicht verändert wurde. Die Faserstücke wurden auf einem Probenträger befestigt und besputtert. Der innere und äußere Durchmesser wurde mit Hilfe eines einfachen Bildbearbeitungsprogramms aus den REM-Aufnahmen, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, festgelegt. Aus den verschiedenen Aufnahmen wurde daher der Mittelwert der verschiedenen Werte bestimmt, um daraus die Membranfläche zu berechnen. Dazu wurden auch die ungefähren Permeanzen, die vom Hersteller angegeben wurden, verwendet: diese betrug für CH_4 ca. $3 \cdot 10^{-6}$, für CO_2 ca. $1,13 \cdot 10^{-4}$ und für N_2 ca. $4,5 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s \cdot bar}$.

Die Länge des Moduls wurde durch die Größe des Trockenschanks, in dem das Modul platziert wurde, beschränkt. Die Limitierung der Gesamtlänge des Hohlfasermembranbündels wurde daher auf ca. einen halben Meter festgelegt.

Faseranzahl	Faserlänge [mm]	Außendurchmesser [μm]	Innendurchmesser [μm]	Membranfläche [m^2]
199	410	392	263	0,1

Tabelle 4.1.: Ausgewählte und bestimmte Werte der Hohlfasern für das Membranmodul

Mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Modelle konnte die Leistung des Membranmoduls bei verschiedenen Membranflächen abgeschätzt werden. Schließlich wurde aus der festgelegten Membranfläche die Faseranzahl mithilfe der maximalen Faserlänge und den Durchmessern des Faserquerschnitts auf ca. 200 Fasern festgelegt. Die exakten Werte sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

4.2. Bau des Membranmoduls

Die Fasern wurden in ein Edelstahlrohr eingelegt und T-Verschraubungen zum Anschluss an die Verrohrung aufgesetzt, sodass die Fasern einen kleinen Überstand hatten. Für das Einkleben der Fasern in das Membranmodul und somit eine dichte Abtrennung zwischen Feed- bzw. Retentat- und Permeatraum zu erreichen, wurde ein Zwei-Komponenten-Kleber auf Epoxidharzbasis vorsichtig in das obere Ende der Verschraubung eingespritzt. Zum gleichmäßigen Trocknen des Klebers wurde das Modul gelegentlich gedreht bis eine vollständige Aushärtung des Klebers nach 24 Stunden gewährleistet war. Überstehende Fasern wurden dann abgeschnitten. Das fertige Modul ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Das Modul wurde in die Versuchsanlage eingebaut.

4.3. Modellierung

Um ungefähre Voraussagen treffen zu können, einerseits wie sich die Leistung der Membran im Mischgasversuch verhält und andererseits um eine weitere Abschätzung der erforderlichen Membranfläche erhalten zu können, wurden zwei Modelle verwendet, die in der Arbeitsgruppe entwickelt wurden.

Eines der Modelle kann in einem beliebigen Tabellenkalkulationsprogramm ausgeführt werden, bei der Berechnung werden bis zu 5 Komponenten in der Mischung berücksichtigt. Die Modellierung wurde in diesem Fall wie die Experimente am Teststand nur mit zwei Komponenten - CO_2 und CH_4 - durchgeführt. In diesem statischen Modell können bis zu 5 Komponenten berücksichtigt werden. Die Stromführung (Gleich- oder Gegenstrom), Membranfläche, Permeat- und Feeddruck, Feedkomponentenanteile (mol/mol), Feedstrom und Permeabilitäten werden für die Berechnung vorgegeben. Als Ergebnis wird der Anteil der Komponenten in Permeat und Retentat, Retentat- und Permeatstrom, Stagecut und ideale Selektivität erhalten.

Die Berechnung erfolgt in Stufen, d.h. eine endliche Anzahl an Elementen, in die die Membranfläche zur Berechnung unterteilt wird. Für jede Stufe werden die Partialmassenbilanzen gelöst mit Hilfe der vorgegebenen Ausgangswerte. Das Resultat einer Stufe stellt die Ausgangswerte für die nächste Stufe zur Verfügung. Die Lösung erfolgt somit iterativ.

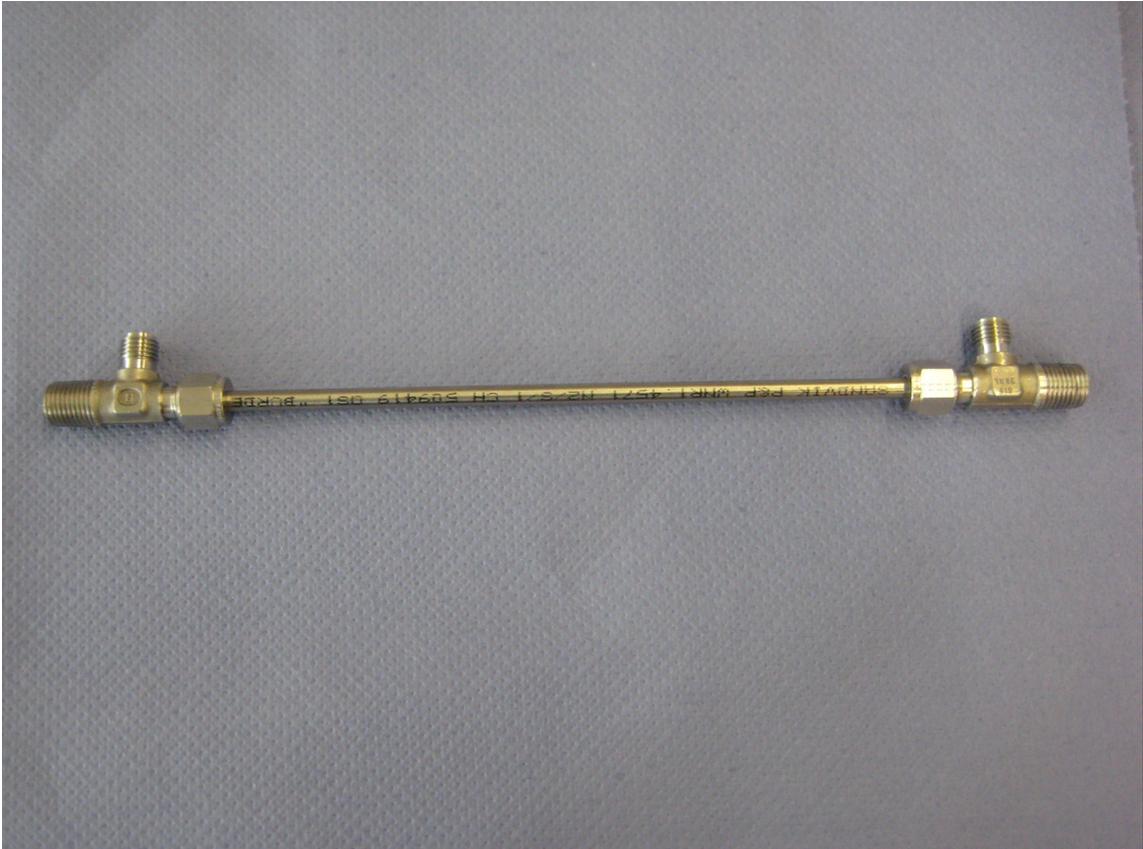


Abbildung 4.2.: Darstellung des fertigen Membranmoduls mit bereits angebrachten Verschraubungen

Das zweite Modell, das in Matlab mit Simulink ausgeführt wird, wurde ebenfalls in der Arbeitsgruppe entwickelt. Hier handelt es sich um ein dynamisches eindimensionales Modell (das wie hier auch für den statischen Fall eingesetzt werden kann), in dem beliebig viele Komponenten in beliebig vielen Stufen berechnet werden können. Auch hier erfolgt die Berechnung mittels Stufendiskretisierung der finiten Differenzen, in die die Membranfläche unterteilt wird. Neben den oben erwähnten Eingabewerten für das erste Modell werden hier zusätzlich noch Merkmale des Membranmoduls wie Durchmesser und Länge der Fasern und Ausmaße des Gehäuses berücksichtigt. Als Ergebnis werden ebenfalls die Werte für den Anteil der Komponenten in Permeat und Retentat, Retentat- und Permeatstrom, Stagecut und ideale Selektivität erhalten.

Für die Umsetzung der Modellierung werden folgende Annahmen getroffen:

- Der Fluss im Membranmodul und in der Verrohrung wird ist eindimensional
- Turbulente Vermischung, Diffusion und Dispersion aufgrund des Geschwindigkeitsprofils im Membranmodul und der Verrohrung sind vernachlässigbar
- Es findet normal zur Membran keine Konzentrationspolarisation statt

Der Transport der Gaskomponenten in Feed und Retentat kann durch die folgenden Partialgleichungen ausgedrückt werden:

$$\frac{\delta x_i}{\delta t} + \frac{\delta(ux_i)}{\delta l} = -\frac{S_i}{p_F} \quad (4.1)$$

$$\frac{\delta y_i}{\delta t} + \frac{\delta(vy_i)}{\delta l} = -\frac{S_i}{p_P} \quad (4.2)$$

Hier entsprechen u und v der Gasgeschwindigkeit in Feed bzw. Permeat, l ist die Koordinate entlang der Membran und S_i ist die Konzentrationsquelle.

Aufgrund der Kontinuitätsbedingung gelten für Feed und Permeat:

$$\frac{\delta u}{\delta l} = \sum_{i=1}^k -\frac{S_i}{p_F} \quad (4.3)$$

$$\frac{\delta v}{\delta l} = \sum_{i=1}^k -\frac{S_i}{p_P} \quad (4.4)$$

k ist die Anzahl der Komponenten im Gas. Die Gasgeschwindigkeiten u und v sind von der Konzentration der Gaskomponenten abhängig. Die Konzentrationsquelle S_i ist ebenfalls eine Funktion der Konzentrationen.

Die Gleichungen 4.1 und 4.2 konnten mithilfe der FVM (Finite Volume Method) diskretisiert werden.

Der Druckverlust über eine Länge Δl einer Hohlfaser wurde mittels der Hagen-Poiseuille Gleichung berechnet:

$$\Delta p = -\frac{32u\Delta l\eta}{d^2} \quad (4.5)$$

Dabei entspricht d dem inneren Durchmesser der Hohlfaser und η ist die dynamische Viskosität des Gases, die konstant mit $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$ angenommen wurde.

Weitere Informationen können [Makaruk u. a. \[2008\]](#) und [Miltner u. a. \[2008\]](#) entnommen werden.

In der Literatur wurde gefunden, dass in Modellen, die 4 Komponenten im Erdgas berücksichtigen (CH_4 , CO_2 , N_2 und H_2S), eine höhere CH_4 Rückgewinnung errechnet als in binären Modellen wird. Dies rührt von der geringeren Triebkraft für die Permeation im vierkomponentigen Modell, die durch die geringeren Konzentrationen verursacht wird. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei der Entfernung von CO_2 und deren endgültiger Gehalt im Permeat. Die Anwesenheit anderer schnell permeierender Komponenten wie H_2S (bei einem Gehalt von 5% H_2S im Feed) verringern die Permeationsrate des Kohlendioxids. Jede schlechter permeierende Komponente in der Feedmischung reduziert den erreichbaren Gehalt an CH_4 im Retentat ([Ettouney u. a. \[1995\]](#)).

5. Aufbau des Teststands

5.1. Beschreibung des Aufbaus

Durch den aufgebauten Teststand sollten handelsübliche Hohlfasermembrane in einem selbst gebauten Modul wie in den vorigen Abschnitten beschrieben, getestet werden. Dadurch sollte einerseits die korrekte Bauweise des Moduls festgestellt werden und mithilfe der Modelle die Ergebnisse verifiziert werden. Weiters war der Teststand für zukünftige geplante Versuche zu evaluieren.

Der Aufbau des Teststandes ist in Abbildung 5.1 dargestellt, das Fließbild ist in Abbildung A.1 gezeigt. Die Gaszufuhr erfolgt von Gasflaschen für Methan, Kohlendioxid und Stickstoff. Die Druckreduzierventile ermöglichen eine Druckeinstellung auf bis zu 20 bar. Der Heizschrank wurde in ein Gestell mit Rollen aus Aluminiumprofilen eingepasst, dadurch konnte einerseits auch eine Platte mit einem Teil der Verrohrung angebracht werden sowie eine Platte für die Wärmetauscher und die Gasanalyse. Andererseits war der Teststand dadurch beweglich. Die Teile im Inneren des Heizschanks waren ebenfalls auf einem Aluminiumprofilgestell befestigt.

Der Heizschrank fasst 222l und kann bis zu 250°C erreichen, bei nur sehr geringen Schwankungen. Da einerseits Membrane nicht für allzu hohe Temperaturen geeignet sind, andererseits aufgrund der verwendeten Teflonschläuche und der Magnetventile wurden die Betriebstemperaturen aber nicht höher als 50°C gewählt. Ein Widerstandsthermometer Pt 100 misst die genauen Temperaturen im Heizschrank.

Das Herzstück der Apparatur bildet der Modul, der im Heizschrank fixiert ist. Die maximale Länge des Membranmoduls wurde mit 0,5 m festgelegt, damit der Modul noch bequem im Heizschrank Platz hat und somit auch problemlos ausgetauscht werden kann, wie aus Abbildung 5.2 ersichtlich ist.

Der Differenzdrucktransmitter (GE Druck) in einem Aluminiumgehäuse im Heizschrank übermittelt die Druckdifferenz zwischen Feed und Retentat in der Nähe des Moduls. Der Differenzdruck kann von 0 bis 0,5 bar gemessen werden. Die Leitungen zur Gasstrommessungen sind nach den Instruktionen des Herstellers über oder neben der Prozesslinie anzubringen. Der Transmitter sollte dabei neben oder oberhalb der Verbindung montiert werden, um eventuell auftretende Flüssigkeiten in die Prozesslinie abfließen zu lassen (nicht in den Differenzdrucktransmitter) (GEDruck [1994]). Jedoch ist hier anzumerken, dass das Auftreten von Flüssigkeiten im Teststand bzw. im Gasstrom in diesem Fall nicht vorkommt.

Die verbrauchten Gase werden zu einem Sicherheitsbrenner (siehe Abbildung 5.3), der in einem Laborabzug neben dem Teststand abgebracht war, abgeleitet. Über dem Brenner ist ein Temperaturfühler, der bis +1300°C messen kann (bei einer Genauigkeit von $\pm 2,5^\circ\text{C}$), fixiert, der die Flammentemperatur in der Visualisierung anzeigt.

Ein Teil der Verrohrung - von der Gaszufuhr bis zum Eintritt der Gase in den Modul - wurde aus platzsparenden Gründen auf einer Platte auf dem Heizschrank angebracht, wie aus Abbildung 5.1 ersichtlich ist.

Die Massedurchflussregler (mass flow controller, MFC) ermöglichen eine Dosierung des jeweiligen Gases von 0 bis 5 l/min. Die Massedurchflussmesser (mass flow meter, MFM) werden zur genauen Durchflussmessung von Gasen, hier von Retentat bzw. Permeat, eingesetzt. Über einen thermischen Durchflusssensor, der den Gasfluss in ein elektrisches Signal umwandelt, zeigen sie den Volumenstrom der Gase von 0 bis 10 l/min an. Anmerkungen zur Kalibrierung der MFMs und MFCs sind in Abbildung 5.2.1 näher beschrieben.

Die Volumenanteile von CO_2 und CH_4 in Retentat bzw. Permeat können von der Gasanalyse der Firma madur gemessen werden.

Die Drucktransmitter der Firma GE messen den Absolutdruck für das Retentat bis 25 bar, für das Permeat bis 10 bar. Das Messprinzip der Drucktransmitter basiert auf dem piezoelektrischen Effekt, d.h. die einwirkende mechanische Kraft bewirkt eine Verschiebung der Kristallgitterstruktur und eine Ladung tritt an die Oberfläche des Kristalls im Sensor. Dies wird in ein messbares elektrisches Signal umgewandelt, das von der Zeit abhängt und somit den Transmitter für dynamische Prozesse geeignet macht (Isermann [2002]). Der gemessene Wert wird in der Visualisierung dargestellt. Proportionalventile hinter Retentat und Permeat geschaltet, ermöglichen eine genaue Druckeinstellung in Retentat und Permeat.

Durch die verwendeten Magnetventile ist beispielsweise das Umschalten in der Stromführung (Gleich- oder Gegenstrom), die Zudosierung des oder der gewünschten Gase oder das Umschalten zwischen Retentat- oder Permeatzuführung zur Gasanalyse sehr flexibel möglich. Weiters ist auch Sweepgasbetrieb möglich durch zwei zusätzliche Magnetventile, die an den Modul entsprechend angeschlossen wurden.

Um im Falle einer undichten Stelle in den Rohrleitungen den Teststand rechtzeitig abschalten zu können, wurde ein UEG-Sensor auf der Platte mit der Verrohrung angebracht, siehe 5.4. Die Kalibrierung ist im Kapitel 5.2.3 erklärt.

Zur Steuerung und Regelung der Anlage wurde eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) verwendet. Alle Komponenten der Anlage wurden entsprechend über digitale, analoge oder serielle Schnittstellen mit der Steuerung verbunden. Die Visualisierung zur Anlagenbedienung erfolgte durch ein HMI (Human Machine Interface) Programm, Cimplicity von GE Fanuc. Näheres dazu ist auch im Kapitel 6.1 beschrieben und dargestellt.



Abbildung 5.1.: Abbildung des Teststands



Abbildung 5.2.: Das Innere des Heizschrankes: rechts befindet sich das Modul

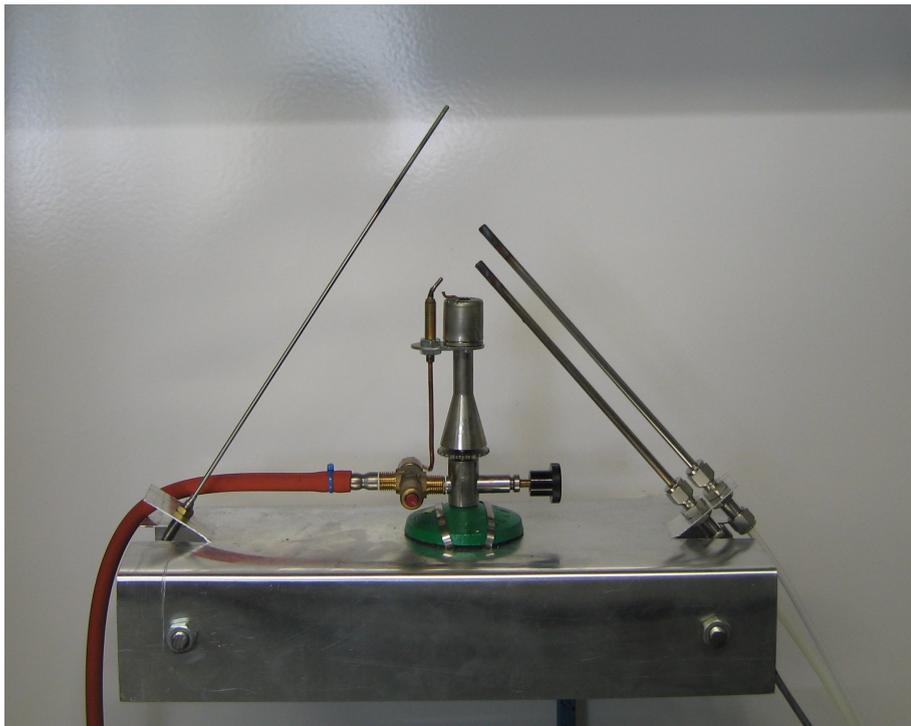


Abbildung 5.3.: Die Gase werden nach Verbrauch im Teststand in einen Sicherheitsbrenner geleitet.

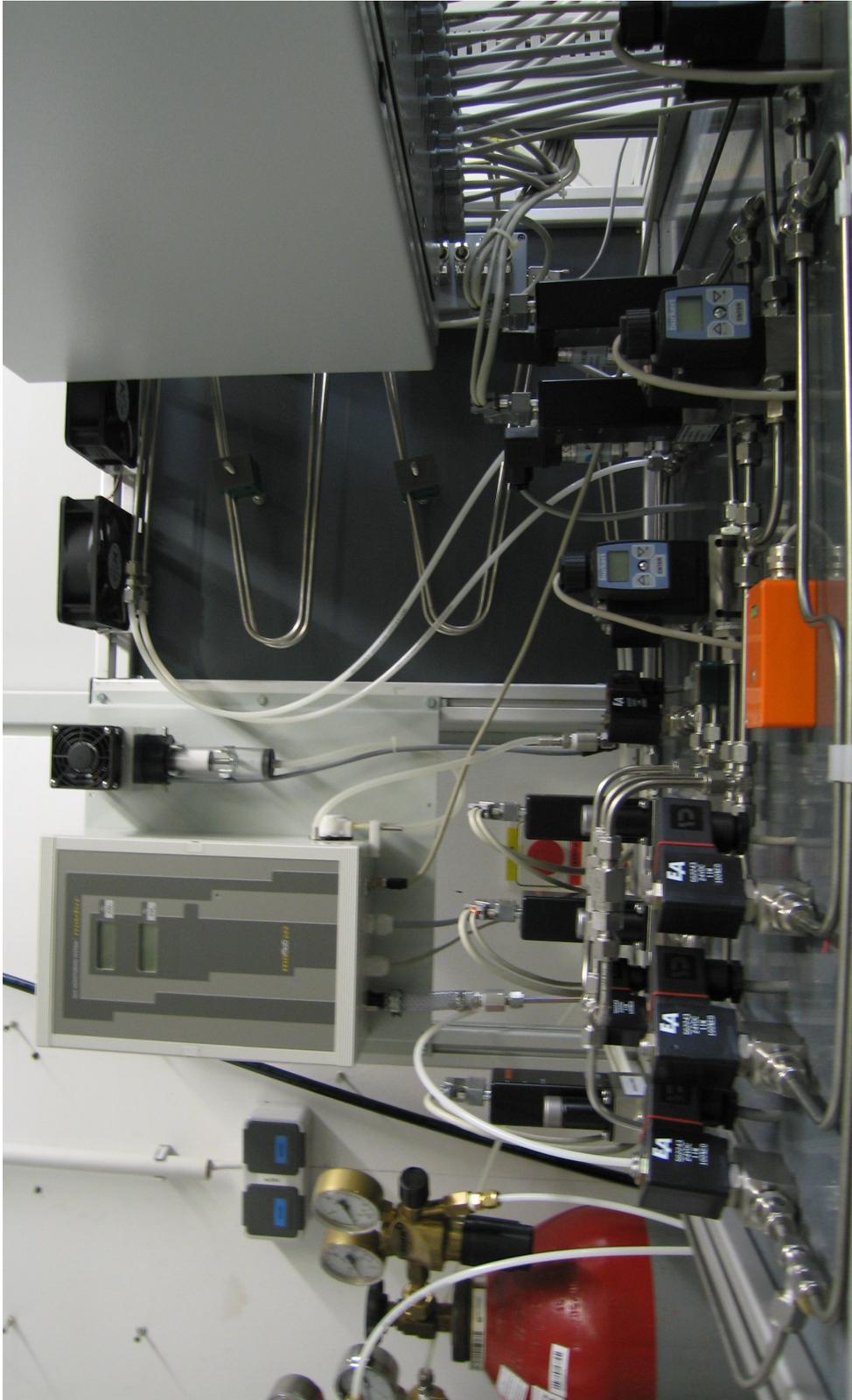


Abbildung 5.4.: Diese Abbildung stellt die Verrohrung von der Gaszufuhr bis zum Eintritt in den Heizschrank zum Modul dar, die aus Platzgründen am Heizschrank angebracht wurde. Des weiteren sind die Gasanalyse, Wärmetauscher, Schaltschrank und UEG Sensor (orange) zu sehen.

5.2. Arbeitsvorbereitung des Systems

5.2.1. Mass Flow Meter und Mass Flow Controller

Die Mass Flow Controller (MFCs) wurden vom Hersteller auf 10 bar für CO_2 , CH_4 und N_2 kalibriert. Sie sind jedoch auch für andere Gase geeignet, z.B. CO und H_2 Untersuchungen am Teststand zur Genauigkeit der Anzeige in der Prozessvisualisierung verdeutlichten, dass bei höheren Drücken als 10 bar an den Gasflaschen zunehmend höhere Abweichungen an den MFCs angezeigt werden. Dies betrifft insbesondere CO_2 . Dementsprechend wurden nach Möglichkeit die Versuche beim kalibrierten Druck durchgeführt. Wurde ein höherer Druck benötigt, wurde eine Druckkompensationsfunktion zum Ausgleich in der SPS Software aktiviert.

Zur Kalibrierung der Mass Flow Controller/Meter wurde vom Hersteller eine entsprechende Kennlinie eingestellt für das jeweils zu messende Gas. Da die Kalibrierung der MFM für nur jeweils ein Gas erfolgt, Messungen aber auch mit Gasmischungen durchgeführt werden, muss ein entsprechender Korrekturfaktor einbezogen werden, um die korrekten Volumenströme zu erhalten. Dies betrifft in erster Linie die Versuche zur Bestimmung der Mischgaspermeanzen. Die Berechnung der Durchflusswerte erfolgte wie in Gleichung 5.1 dargestellt:

$$\text{Durchflusswert} = \text{Ablesewert} \cdot \frac{\text{Faktor, neuesGas}}{\text{Faktor, Kalibriergas}} \quad (5.1)$$

Anhand von tabellierten Korrekturfaktoren in der Gebrauchsanweisung des Herstellers kann der jeweilige Gesamtkorrekturfaktor wie in Gleichung 5.2 berechnet werden:

$$\text{Korrekturfaktor} = \frac{100}{\frac{P_1}{\text{Faktor}_1} + \frac{P_2}{\text{Faktor}_2} + \dots + \frac{P_n}{\text{Faktor}_n}} \quad (5.2)$$

wobei P_1 bis P_n die Volumenprozent (%) der Gase 1 bis n entsprechen (Brooks [2000]).

5.2.2. Gasanalyse

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Gasanalyse von Madur wurden Tests durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass die Abweichung des Istwertes vom Sollwert nur geringfügig ist. Über den gesamten Wertebereich von 0 bis 100% wurden für die Genauigkeit von CH_4 durchschnittlich 3,2% gefunden, für CO_2 durchschnittlich 3,7%. Über eine genaue Dosierung der Volumenströme von Methan und Kohlendioxid in einem Gesamtgasstrom von $4 \text{ l}_N/\text{min}$ wurde somit ein bestimmter Volumenanteil an einer Gassorte vorgegeben, dieser Wert wurde mit der Anzeige der Gasanalyse überprüft. Die Ergebnisse der Messungen zur Überprüfung der Gasanalyse sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt. Die Werte, die aus den Messungen erhalten wurden, wurden ohne weitere Korrekturen zur Auswertung herangezogen.

5.2.3. UEG-Sensoren

Der UEG-Sensor in der Nähe der Verrohrung auf der Platte auf dem Heizschrank soll im Falle des Austretens von Methan aus den Rohrleitungen den Teststand rechtzeitig abschalten. Dazu wurde ein Methansensor von Figaro entsprechend kalibriert. Die verwendeten Daten sind in Abbildung 5.7 dargestellt. R_S entspricht dabei dem Sensorwiderstand des

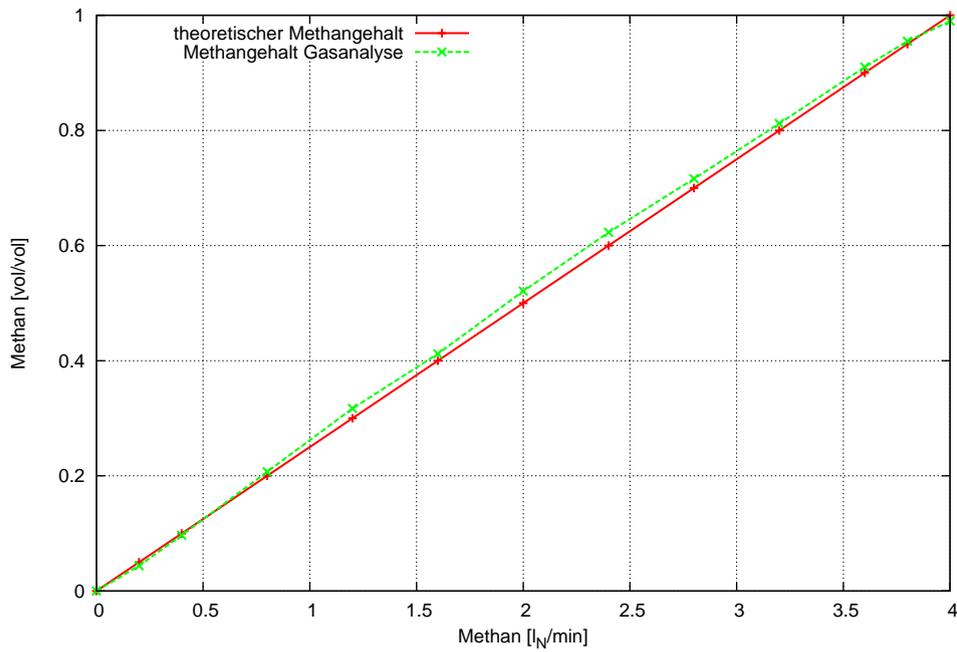


Abbildung 5.5.: Ergebnis der Überprüfung der Gasanalyse für Methan

jeweiligen Gases bei verschiedenen Konzentrationen, R_0 bezeichnet den Sensorwiderstand in 5000 ppm Methan (Figaro).

Die Verschaltung des Sensors ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Der Sensor wird mit einer 24V Spannung versorgt, die Ausgabe erfolgt als Spannung. Die Einstellung der Empfindlichkeit des Sensors erfolgte durch die Potentiometer R11 und R12.

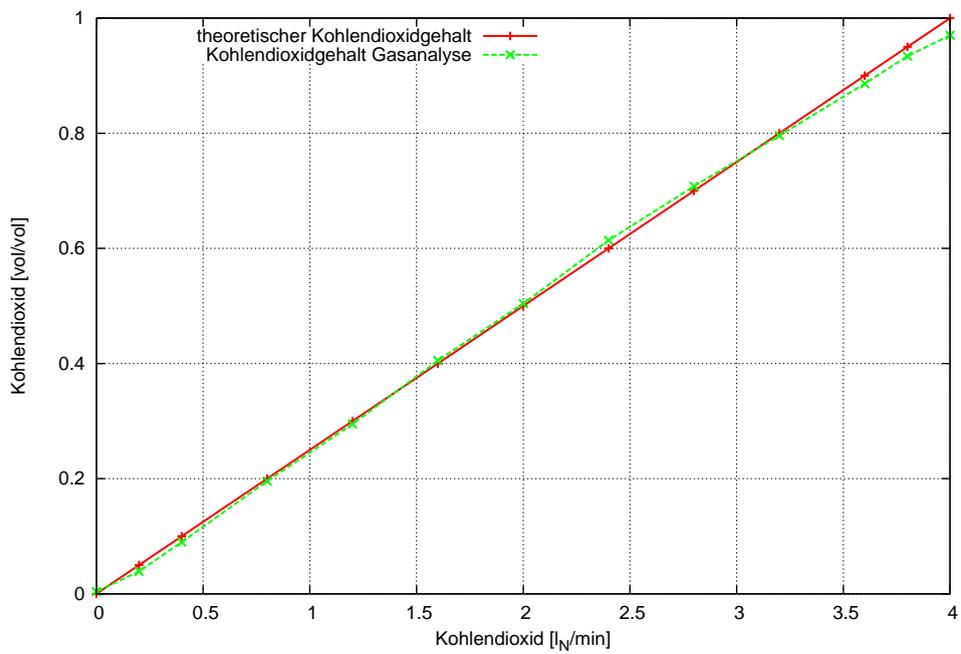


Abbildung 5.6.: Ergebnis der Überprüfung der Gasanalyse für Kohlendioxid

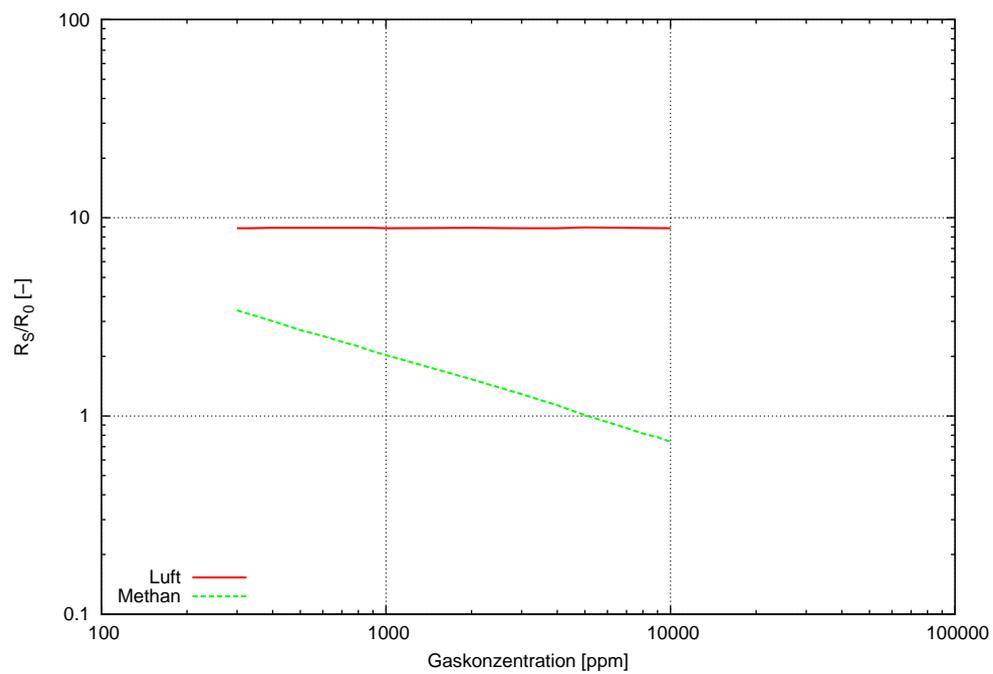


Abbildung 5.7.: Diagramm, das zur Kalibrierung der Methansensoren verwendet wurde. Bei der gewählten Grenzkonzentration an Methan von 5000 ppm ist der Quotient der beiden Widerstände neunfach geringer als im Vergleich zur reinen Luft. Der so erhaltene Wert wurde zur Berechnung der Potentiometereinstellung verwendet.[Figaro](#)

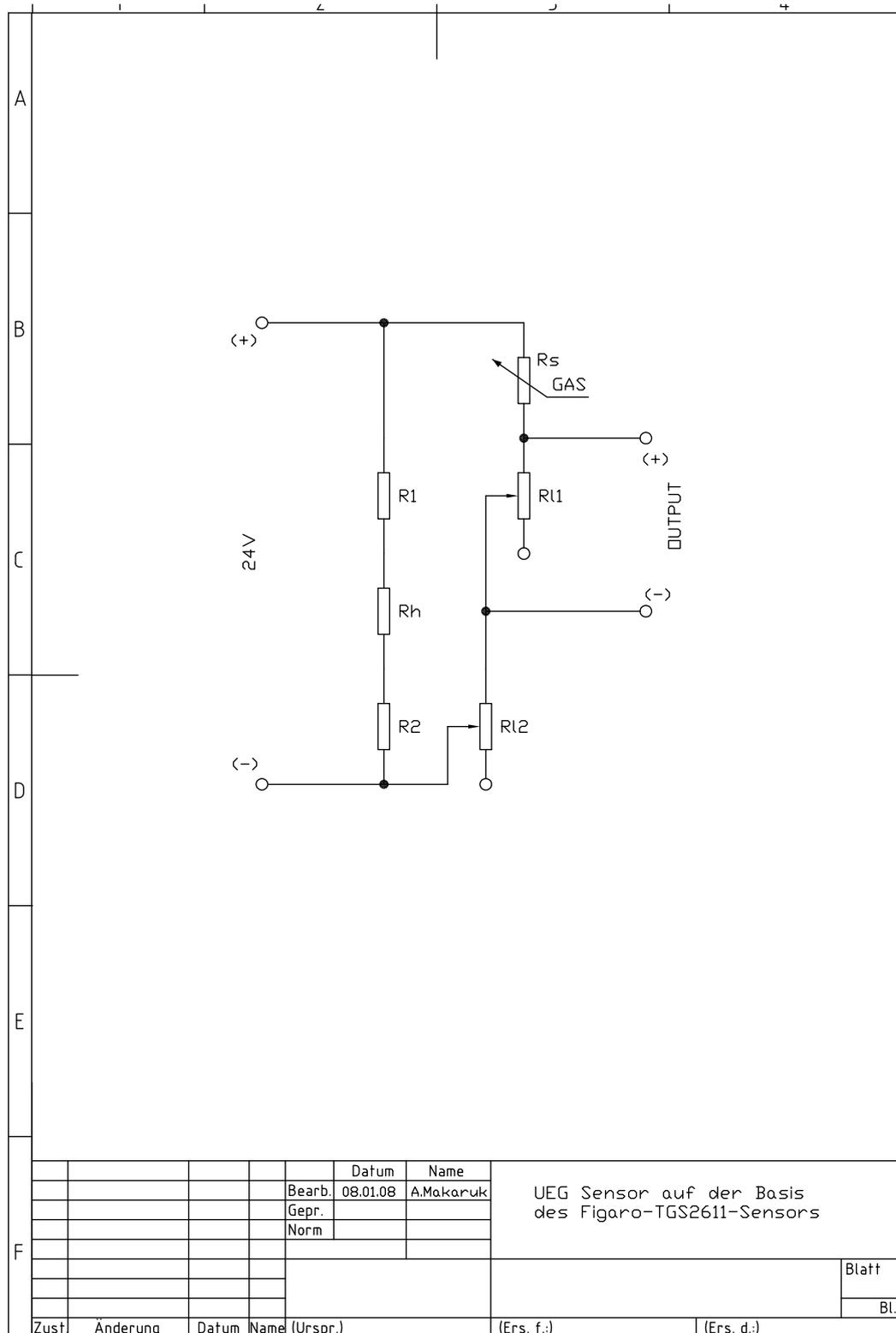


Abbildung 5.8.: Verschaltung der UEG-Gassensoren. Die Versorgung des UEG-Sensors erfolgt über eine 24V-Spannungsquelle. Durch Einstellung der Potentiometer R11 und R12 wird die Konzentration an Methan in der Luft, bei der der Sensor reagiert, festgelegt. Die Ausgabe erfolgt als Spannung an die SPS. R_S ist hier der Sensorwiderstand und R_h ist der Widerstand für die Heizung. Makaruk [2008]

6. Durchführung

6.1. Reingasmessungen

6.1.1. Bestimmung der Reingaspermeanzen

Für die Permeanzen von Stickstoff, Methan und Kohlendioxid wurden vom Hersteller ungefährige Werte angegeben. Für CH_4 betrug die angegebene Permeanz ca. $3 \cdot 10^{-6}$, für CO_2 ca. $1,13 \cdot 10^{-4}$ und für N_2 ca. $4,5 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s \cdot bar}$. Um die genauen Werte der Permeabilitäten (bzw. hier der Permeanzen, da die Dicke der aktiven Schicht nicht bekannt ist) sowie deren Druck- und Temperaturabhängigkeit feststellen zu können, wurden zuerst Untersuchungen mit den Reingasen durchgeführt.

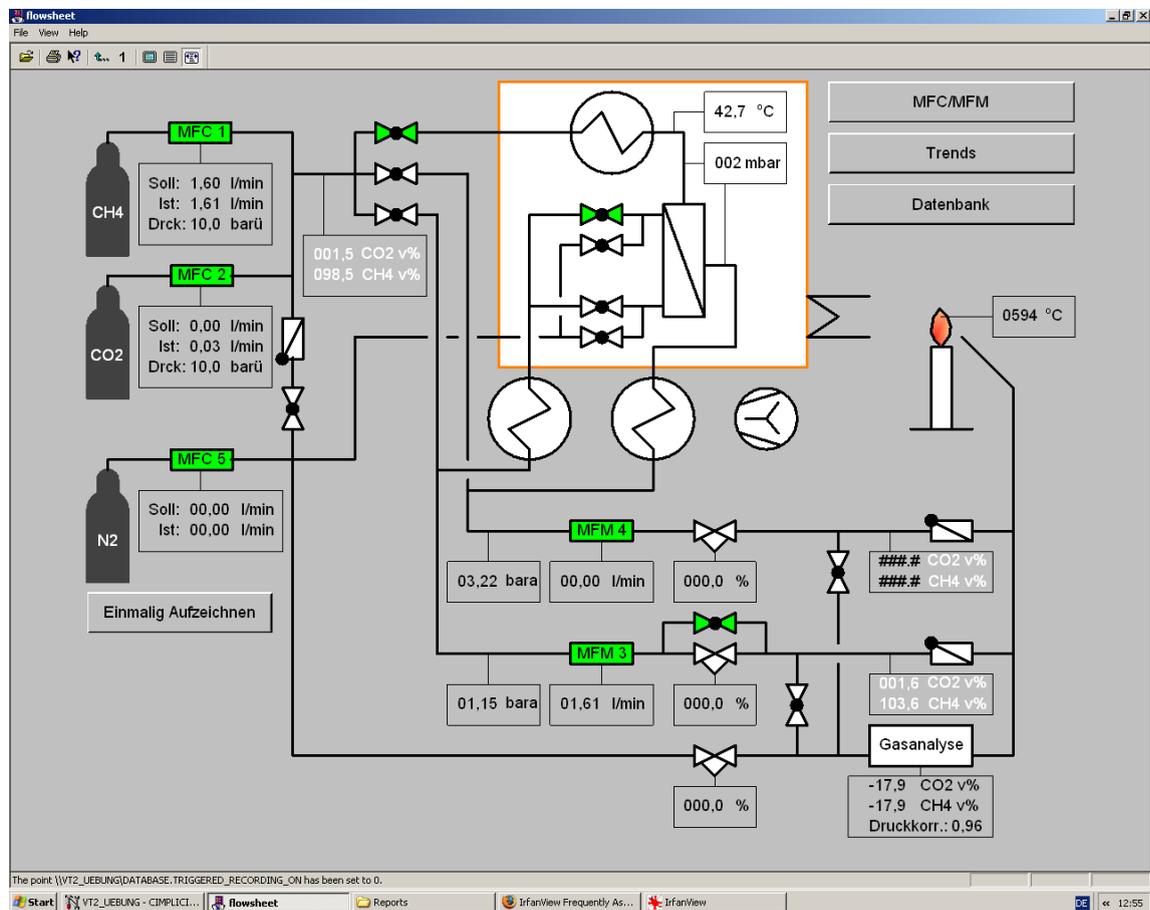


Abbildung 6.1.: Einstellungen in der HMI Visualisierung Cimplicity zur Messung der Permeabilitäten, hier exemplarisch dargestellt für Methan. Da die Zusammensetzung des Gases zu 100% aus Methan bestand, war die Gasanalyse nicht in Betrieb (Makaruk [2008]).

6.2. Mischgasuntersuchungen

Ziel war, den Einfluss der Stromführung (Gleichstrom und Gegenstrom) auf das Trennergebnis und die Trennqualität zu untersuchen. Die Einstellungen sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind im Abschnitt 7.2.2 dargestellt.

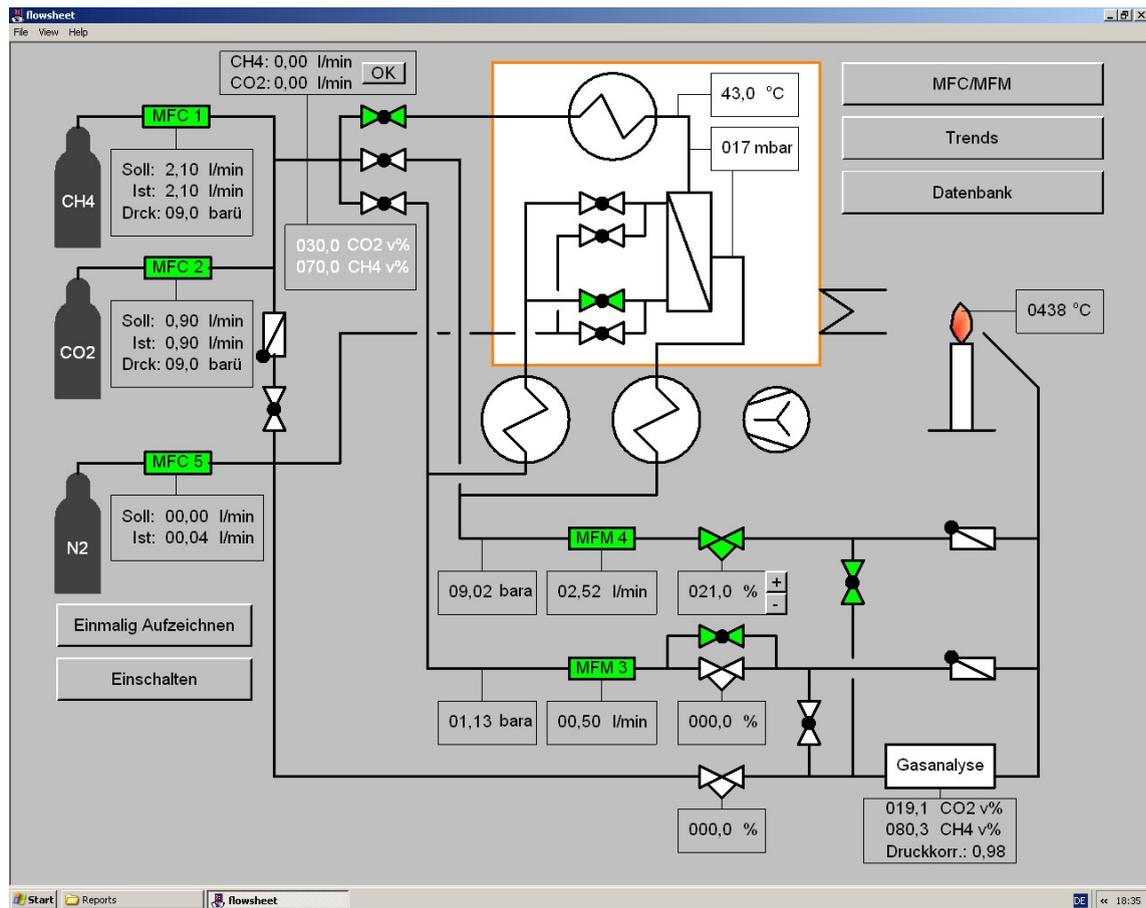


Abbildung 6.2.: Einstellungen in der HMI Visualisierung Cimplicity für die Messungen der unterschiedlichen Stromführungen, in diesem Fall die Einstellung für Gleichstromführung (Makaruk [2008]).

Um den Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen an Methan in der Feedmischung zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, um Mischgaspermeanzen zu berechnen. Die Ergebnisse hierzu sind dem Abschnitt 7.2.1 zu entnehmen.

6.3. Modellierung

Die Funktionsweise der beiden Modelle ist in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Die in der Modellierung in der Tabellenkalkulation eingegebenen Werte sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Ergebnisse dazu sind in Abschnitt 7.2.2 dargestellt. Mit den unten angegebenen Werten für die Permeanzen ergibt sich eine Selektivität von 22.

Dieselben Werte wie in den Versuchen verwendet bzw. erhalten wurden und auch für die Modellierung in der Tabellenkalkulation benutzt wurden, wurden in die Modellierung

$p_{Feed/Retentat}$	ca. 5 bzw. 9 bar	Die exakten Werte wurden entsprechend der Ergebnisse der Versuche gewählt
$p_{Permeat}$	ca. 1 bar	Die exakten Werte wurden entsprechend der Ergebnisse der Versuche gewählt
$A_{Membran}$	0,0997 m ²	
Stromführung	Gleich- oder Gegenstrom	
Feedvolumenstrom	3, 4 oder 5 l/min	Die exakten Werte wurden entsprechend der Ergebnisse der Versuche gewählt
Permeanz CO ₂	$6,63 \cdot 10^{-5} m^3 / (m^2 \cdot bar \cdot s)$	
Permeanz CH ₄	$2,98 \cdot 10^{-6} m^3 / (m^2 \cdot bar \cdot s)$	
Stufen im Modell	50	Anzahl der Berechnungselemente, in die die Membran unterteilt wird

Tabelle 6.1.: Vorgegebene Werte für die Modellierung in Excel.

in Simulink eingebracht, um die jeweiligen Ergebnisse effizient miteinander vergleichen zu können. Die Eingabewerte sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Hier musste jedoch eine Abschätzung der aktiven Trennschicht der Membran vorgenommen werden, die mit $0,3 \cdot 10^{-3}$ angenommen wurde. Des weiteren ist für die Berechnung eine Initialisierungskonzentration der Komponenten im Modul notwendig, da es sich hier um ein dynamisches Modell handelt, wobei bei der Durchführung gewartet wurde, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde. Hier wurde angenommen, dass diese der Feedkonzentration entspricht.

Die Ergebnisse der Modellierung im Vergleich mit den entsprechenden Versuchen zur Stromführung sind dem Abschnitt 7.2.2 zu entnehmen.

$p_{Feed/Retentat}$	ca. 5 bzw. 9 bar	Die exakten Werte wurden entsprechend der Ergebnisse der Versuche gewählt
$p_{Permeat}$	ca. 1 bar	Die exakten Werte wurden entsprechend der Ergebnisse der Versuche gewählt
$A_{Membran}$	0,0997 m ²	
Stromführung	Gleich- oder Gegenstrom	
Feedvolumenstrom	3, 4 oder 5 l/min	Die exakten Werte wurden entsprechend der Ergebnisse der Versuche gewählt
Permeanz CO_2	$6,63 \cdot 10^{-5} m^3 / (m^2) \cdot bar \cdot s$	
Permeanz CH_4	$2,98 \cdot 10^{-6} m^3 / (m^2) \cdot bar \cdot s$	
Stufen im Modell	100	Anzahl der Berechnungselemente, in die die Membran unterteilt wird
Timestep	0,001 s	

Tabelle 6.2.: Vorgegebene Werte für die Modellierung in Matlab.

7. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messreihen wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, sind in den folgenden Abschnitten dargestellt.

7.1. Reingasmessungen

7.1.1. Druckabhängigkeit

Die Permeanzen von CH_4 und CO_2 wurden in Abhängigkeit von der Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat berechnet. Da die Dicke der aktiven Schicht dieser Membranhohlfasern nicht bekannt ist, können keine Permeabilitäten berechnet werden. Aussagen über die Trends von Permeanzen treffen jedoch aber per Definition genauso zu wie auf Permeabilitäten, weil die Dicke der aktiven Schicht als konstant angenommen werden kann. Die Abbildungen 7.1 und 7.2 zeigen die Resultate der Auswertung.

Bei beiden Versuchen ist zu sehen, dass - obwohl der jeweils erste Wert für die Permeanz bei der niedrigsten Druckdifferenz höher ist - die Permeanz bei zunehmender Druckdifferenz generell nach oben steigt. Dieser Trend ist für CO_2 deutlicher zu sehen als für CH_4 .

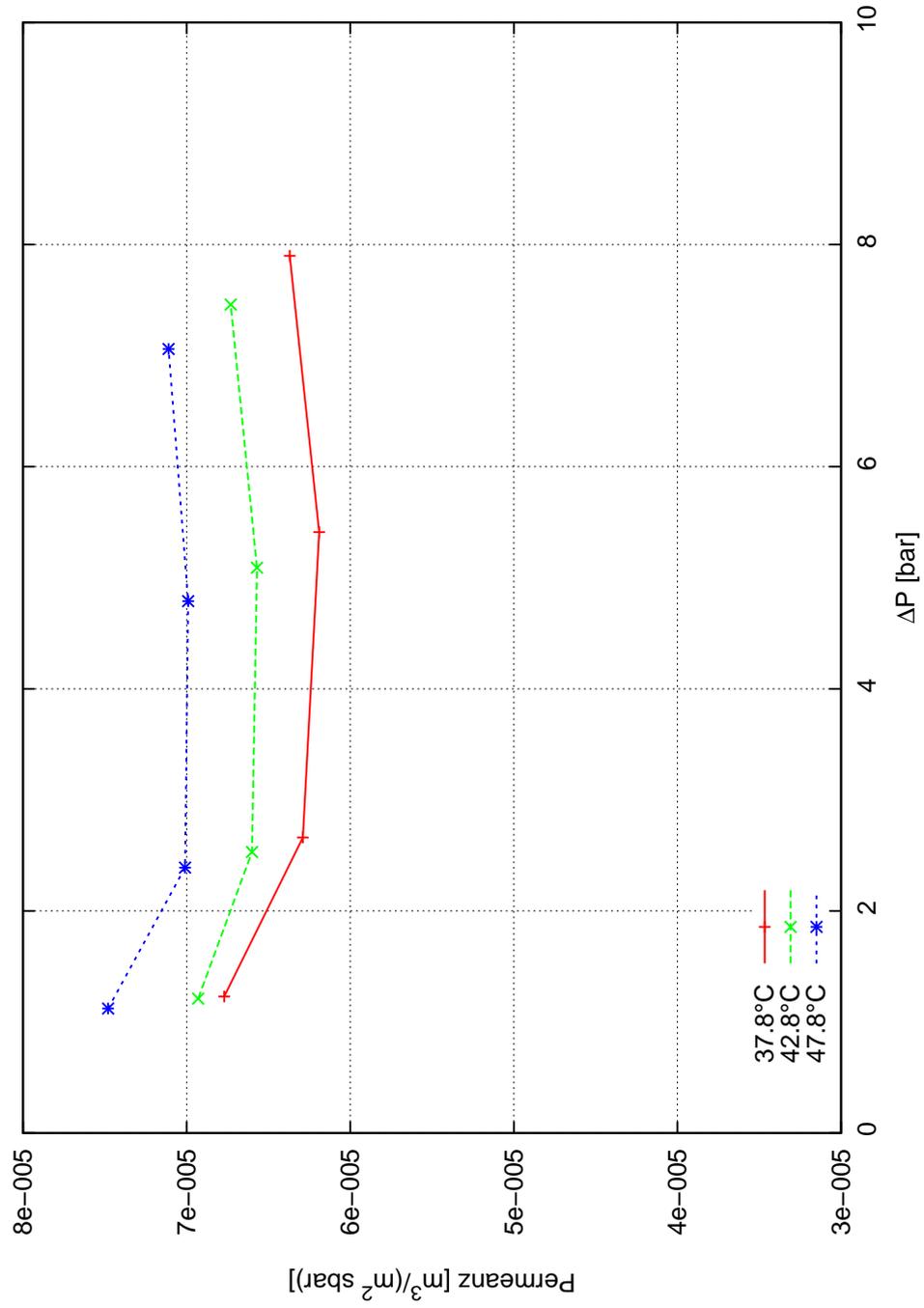


Abbildung 7.1.: Abhängigkeit der Permeanz von Kohlendioxid von der Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat

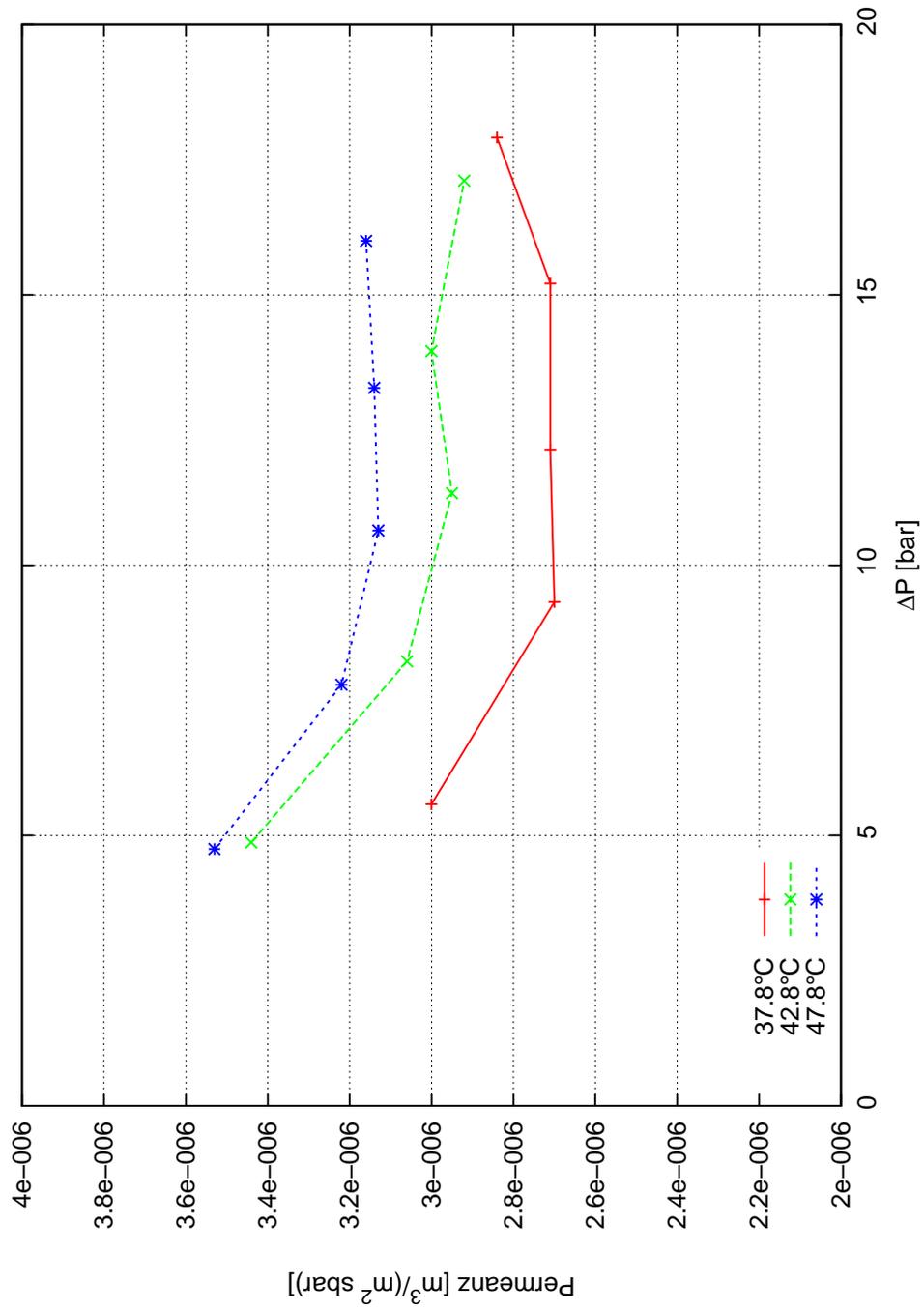


Abbildung 7.2.: Abhängigkeit der Permeanz von Methan von der Druckdifferenz zwischen Feed und Permeat

7.1.2. Temperaturabhängigkeit

Die Permeanzen sind in den nachfolgenden Abbildungen 7.3 und 7.4 in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstant gehaltenen Druckdifferenzen zwischen Feed und Permeat dargestellt. Wie zu erwarten, steigen die Permeanzen mit zunehmender Temperatur. Dieser Trend ist für Kohlendioxid stärker zu beobachten als für Methan. Die Permeanz steigt nach Arrhenius exponentiell mit $-\frac{k}{T}$. Das hier betrachtete Temperaturintervall ist jedoch klein genug, um diesen Verlauf linear erscheinen zu lassen.

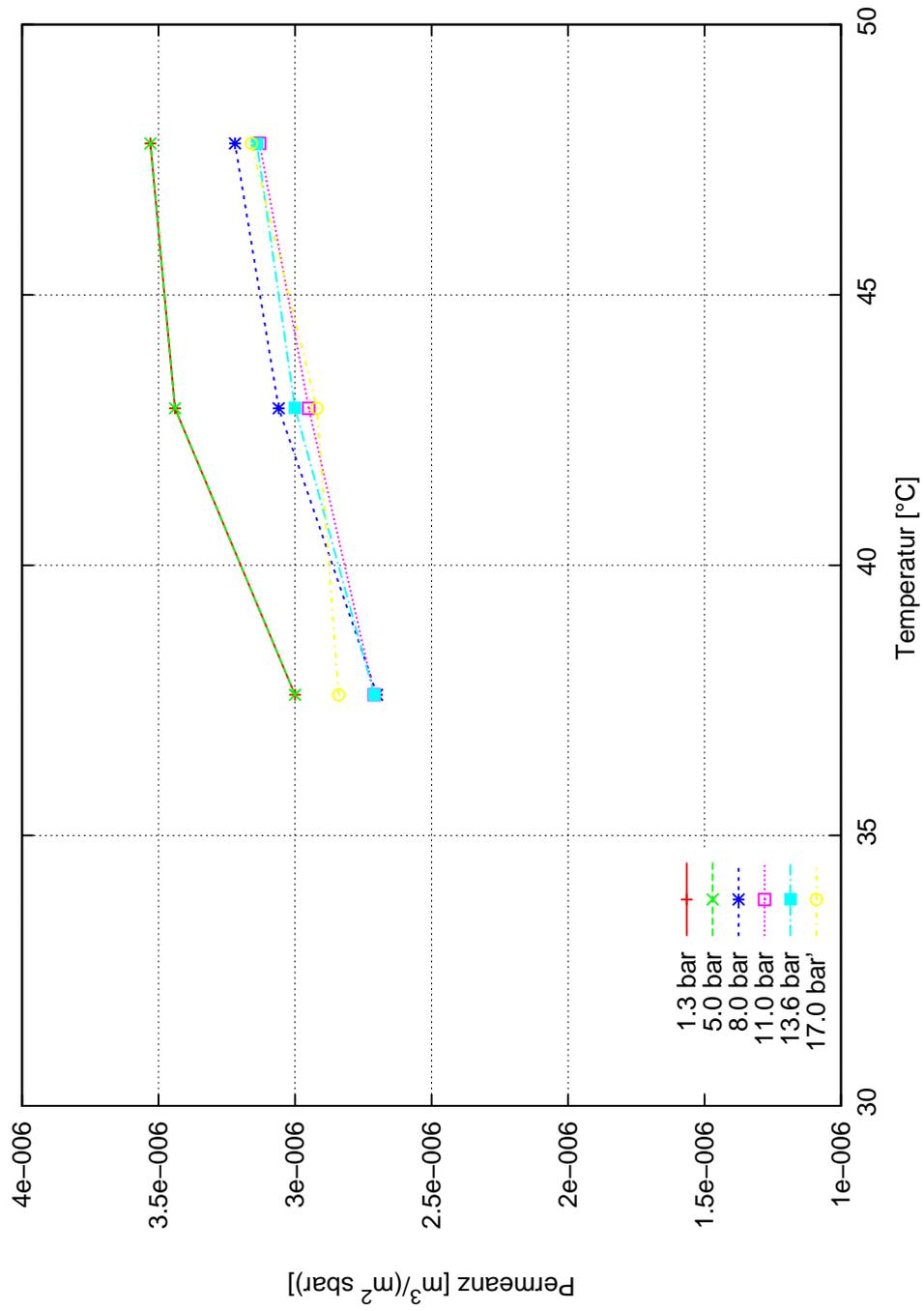


Abbildung 7.3.: Abhängigkeit der Permeanz von Methan von der Temperatur im Trockenschrank bei konstanter Druckdifferenz

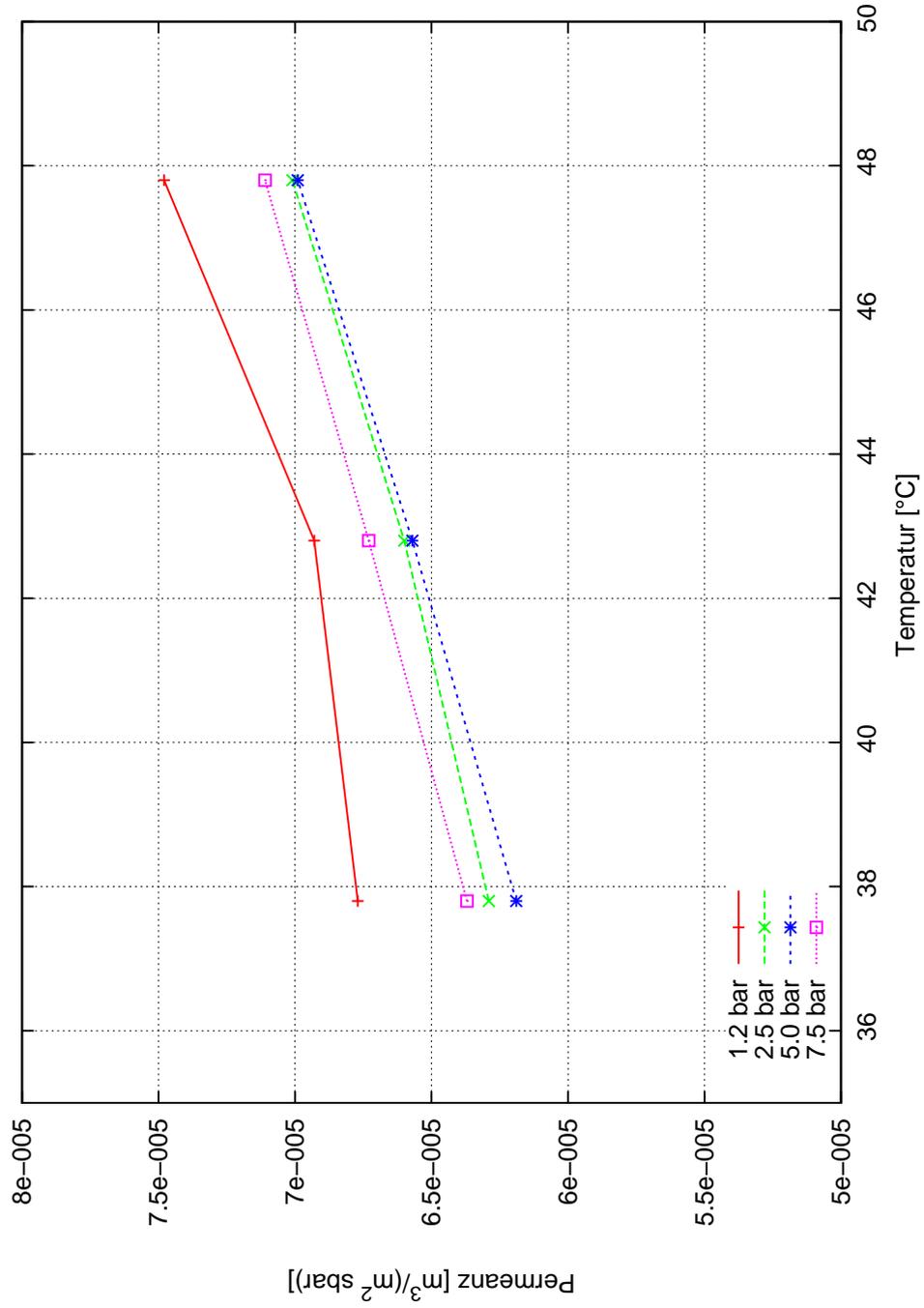


Abbildung 7.4.: Abhängigkeit der Permeanz von Kohlendioxid von der Temperatur im Trockenschrank bei konstanter Druckdifferenz

Die Abhängigkeit der idealen Selektivität von der Temperatur ist in Abbildung 7.5 für 3 Druckdifferenzen zwischen Feed und Permeat und deren gemittelter Wert dargestellt. Die Selektivität nimmt im Allgemeinen leicht mit der Temperatur ab.

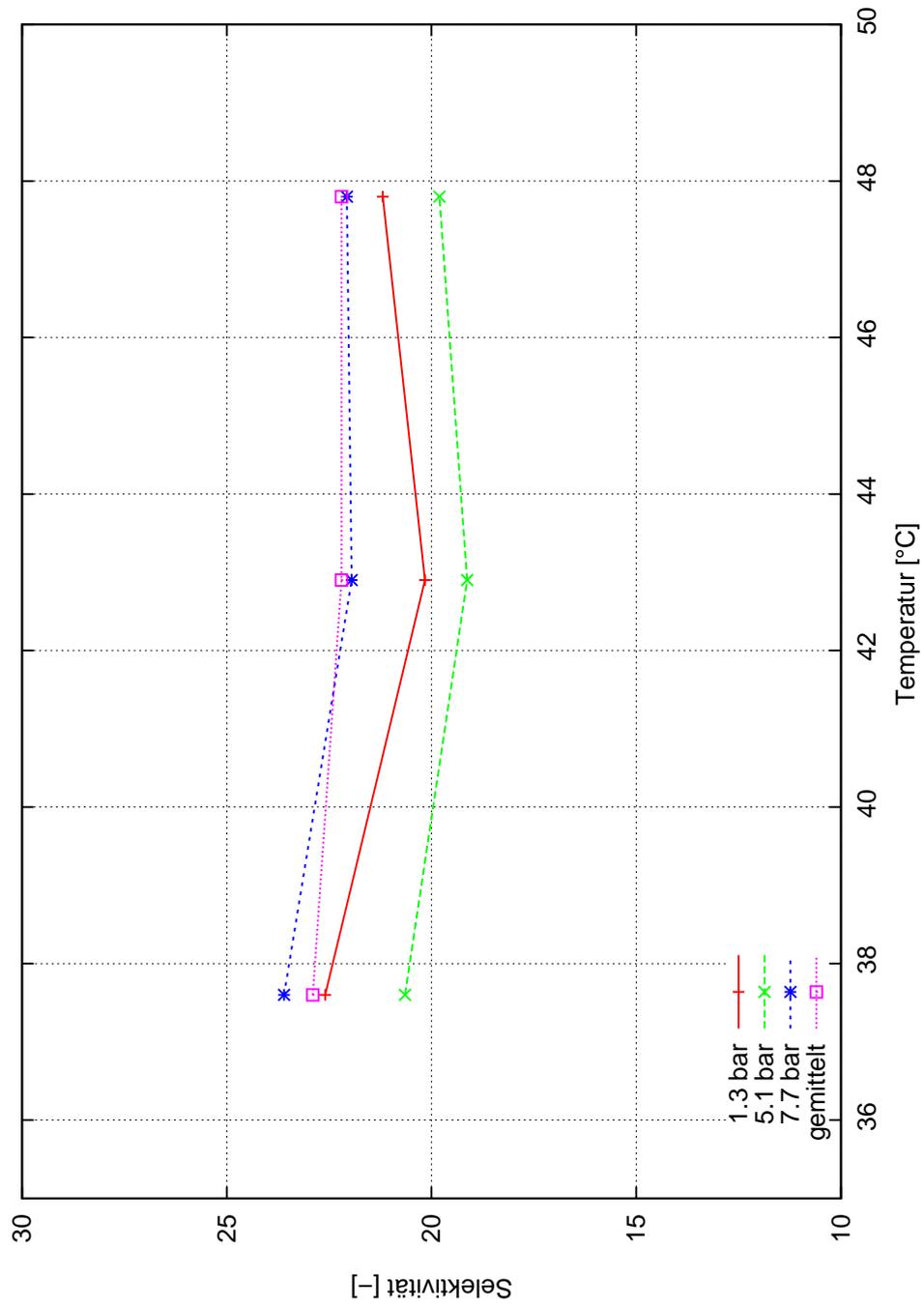


Abbildung 7.5.: Abhängigkeit der Selektivität von der Temperatur

7.1.3. Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius

Die Temperaturabhängigkeit der Permeanz kann über den Arrhenius-Ansatz dargestellt werden. Somit kann die Aktivierungsenergie für den Transport des jeweiligen Gases durch die Membran sowie die Permeanz $P_{i,0}$, wenn die Temperatur gegen unendlich geht, berechnet werden.

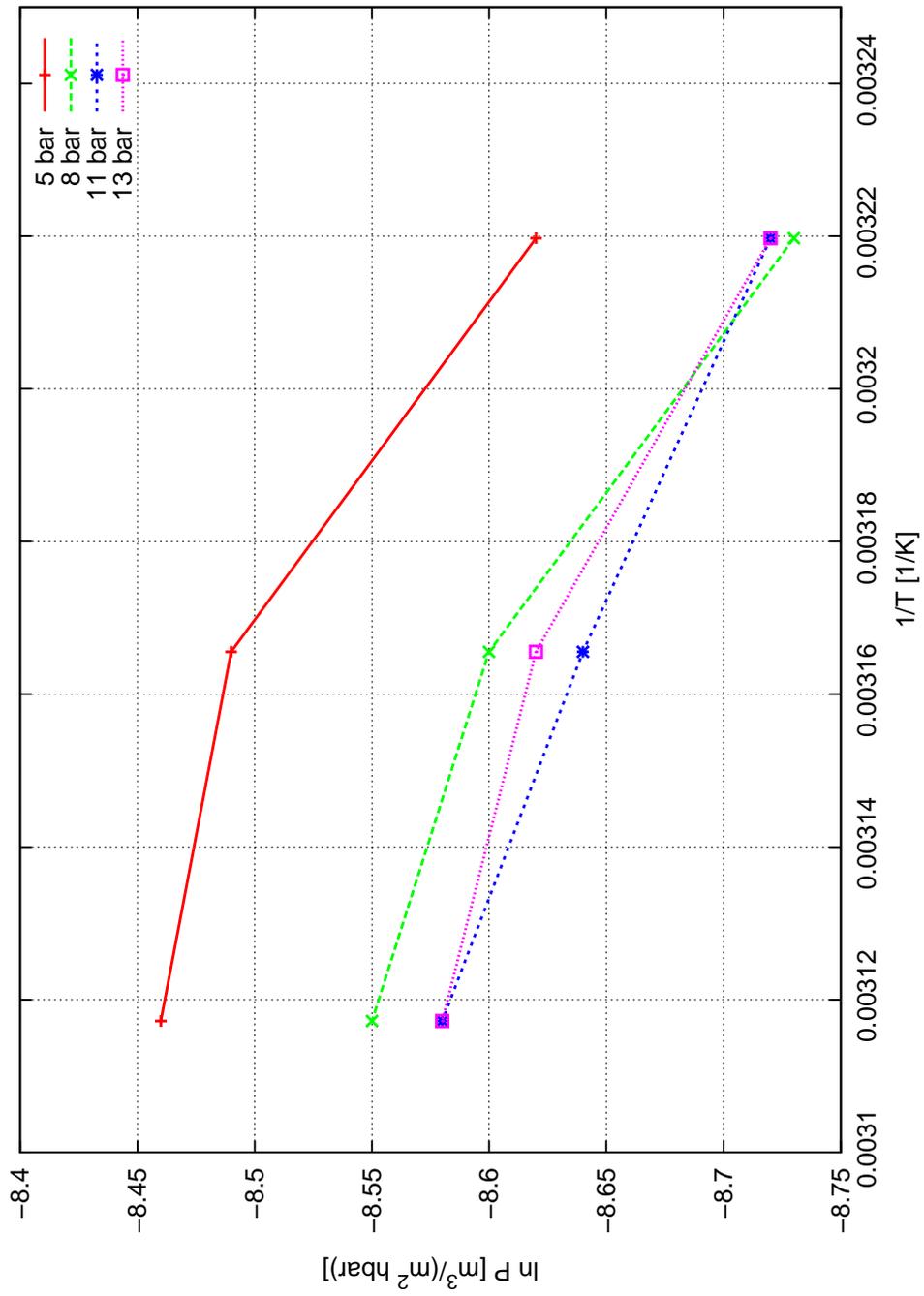
Die Berechnung wurde für mehrere Drücke sowohl für Methan als auch Kohlendioxid durchgeführt. Zugrundeliegend ist der Arrhenius-Ansatz entsprechend Gleichung 7.1.

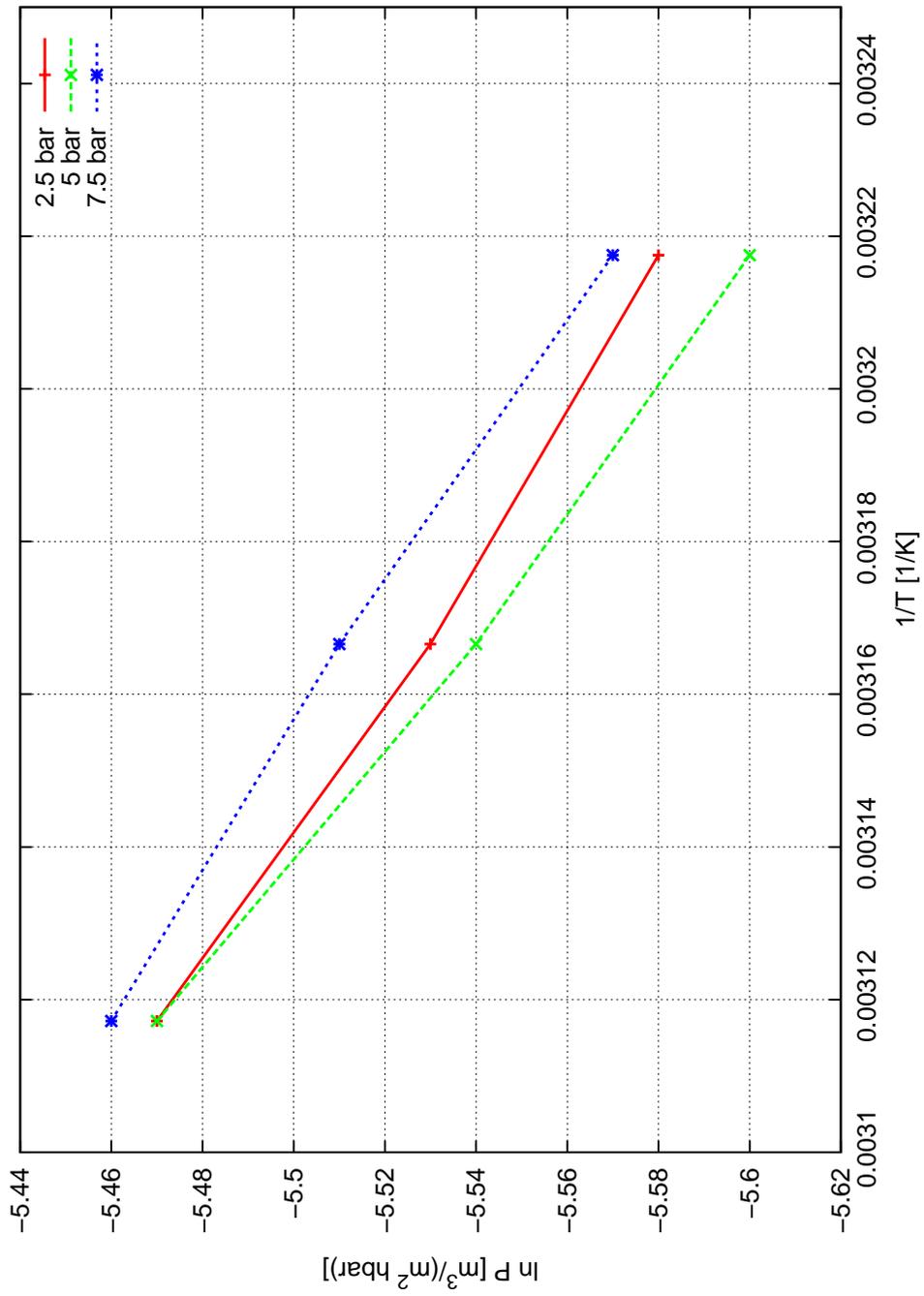
$$P_i = P_{i,0} \cdot e^{\frac{-\Delta E_i}{RT}} \quad (7.1)$$

Wird diese Gleichung logarithmiert, kann die Permeanz $P_{i,0}$ aus dem Ordinatenabschnitt und die Aktivierungsenergie ΔE_i aus der Steigung der resultierenden Geraden für Methan und Kohlendioxid berechnet werden, wie Gleichung 7.2 verdeutlicht. Dazu wird die logarithmierte Permeanz gegen die reziproke Temperatur in ein Diagramm aufgetragen, wie in den Abbildungen 7.6 und 7.7 dargestellt.

$$\ln P_i = \frac{-\Delta E_i}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln P_{i,0} \quad (7.2)$$

Das Ergebnis zeigt Tabelle 7.1.

Abbildung 7.6.: Permeanz von CH_4 in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken nach Arrhenius

Abbildung 7.7.: Permeanz von CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken nach Arrhenius

Gasart	Druck [bar]	Steigung k	Ordinaten- abschnitt d	Bestimmtheits- mass R^2	ΔE [kJ/mol]	$P_{i,0}$ [m ³ /(m ² · s · bar)]
Methan	5	-1611	-3,42	0,890	13,395	$5,45e^{-4}$
	8	-1735	-3,128	0,955	14,426	$7,30e^{-4}$
	11	-1393	-4,234	0,995	11,582	$2,42e^{-4}$
	13	-1449	-4,049	0,969	12,048	$2,91e^{-4}$
Kohlendioxid	2,5	-1074	-2,124	0,993	8,930	$1,99e^{-3}$
	5	-1213	-1,692	0,993	10,085	$3,07e^{-3}$
	7,5	-1093	-2,049	0,999	9,088	$2,15e^{-3}$

Tabelle 7.1.: Ergebnis der Regression für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius.

7.2. Mischgasmessungen

7.2.1. Mischgaspermeanzen

Es wurde der Einfluss der Mischung auf die Permeanz der jeweiligen Komponenten in der Mischung bei zwei Temperaturen untersucht. Die Abbildungen 7.8 und 7.9 stellen den Zusammenhang zwischen Methangehalt im Feed und Permeanz von Methan bzw. Kohlendioxid dar, dazu wurden auch die Reingaspermeanzen bei den jeweiligen Bedingungen an Druck und Temperatur in die Diagramme hinzugefügt.

Die Berechnung der Mischgaspermeanz einer Komponente i erfolgte aus ihrem Volumenstrom im Permeat V_i wie folgt:

$$P_i = \frac{V_i}{A \cdot (x_{i,FPF} - x_{i,PPP})} \quad (7.3)$$

Wobei zur Näherung der wahren Feedkonzentration als Näherung der Mittelwert zwischen vorgegebener Feedkonzentration $\overline{x_{i,F}}$ und gemessener Retentatkonzentration $x_{i,R}$ verwendet wurde, und somit der betreffende Term der Gleichung 7.3 folgendermaßen berechnet wird:

$$x_{i,FPF} = \frac{\overline{x_{i,F}} + x_{i,R}}{2} \cdot p_{i,R} \quad (7.4)$$

Für den Term der Komponente im Permeat wird die gemessene Permeatkonzentration eingesetzt.

Die Werte für Reingase sind entsprechend wesentlich höher als die sich ergebenden Permeanzen in der Mischung. Abgesehen von der Reingaspermeanz, sinkt jedoch die Permeanz von CH_4 je höher der Gehalt an Methan in der Feedmischung ist.

Wie aus der Berechnungsmethode wie oben gezeigt ersichtlich ist, können die kalkulierten Werte für die Mischgaspermeanz aufgrund der verwendeten Näherungswerte nicht als exakt betrachtet werden.

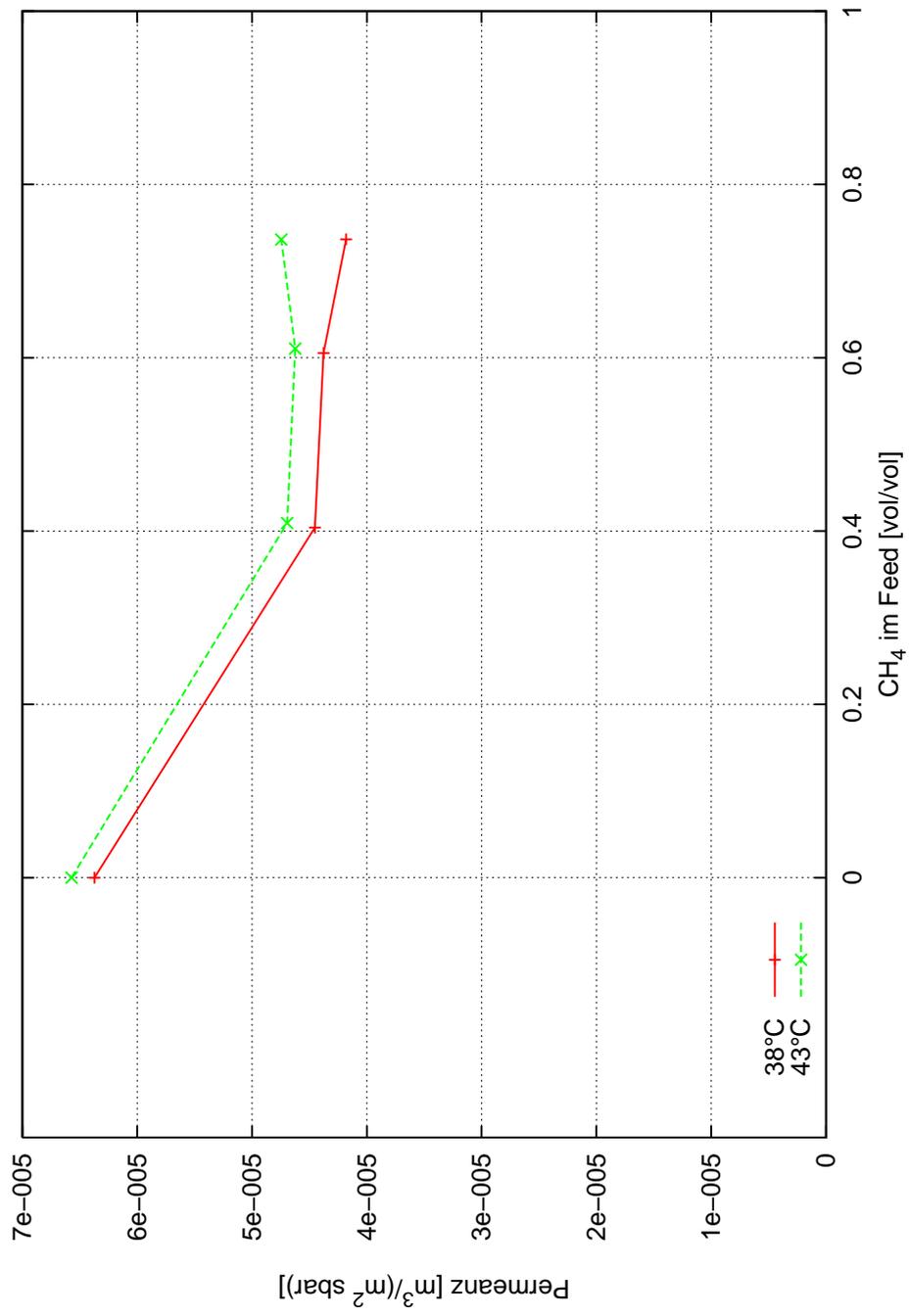


Abbildung 7.8.: Einfluss der Mischung auf die Permeanz von Kohlendioxid

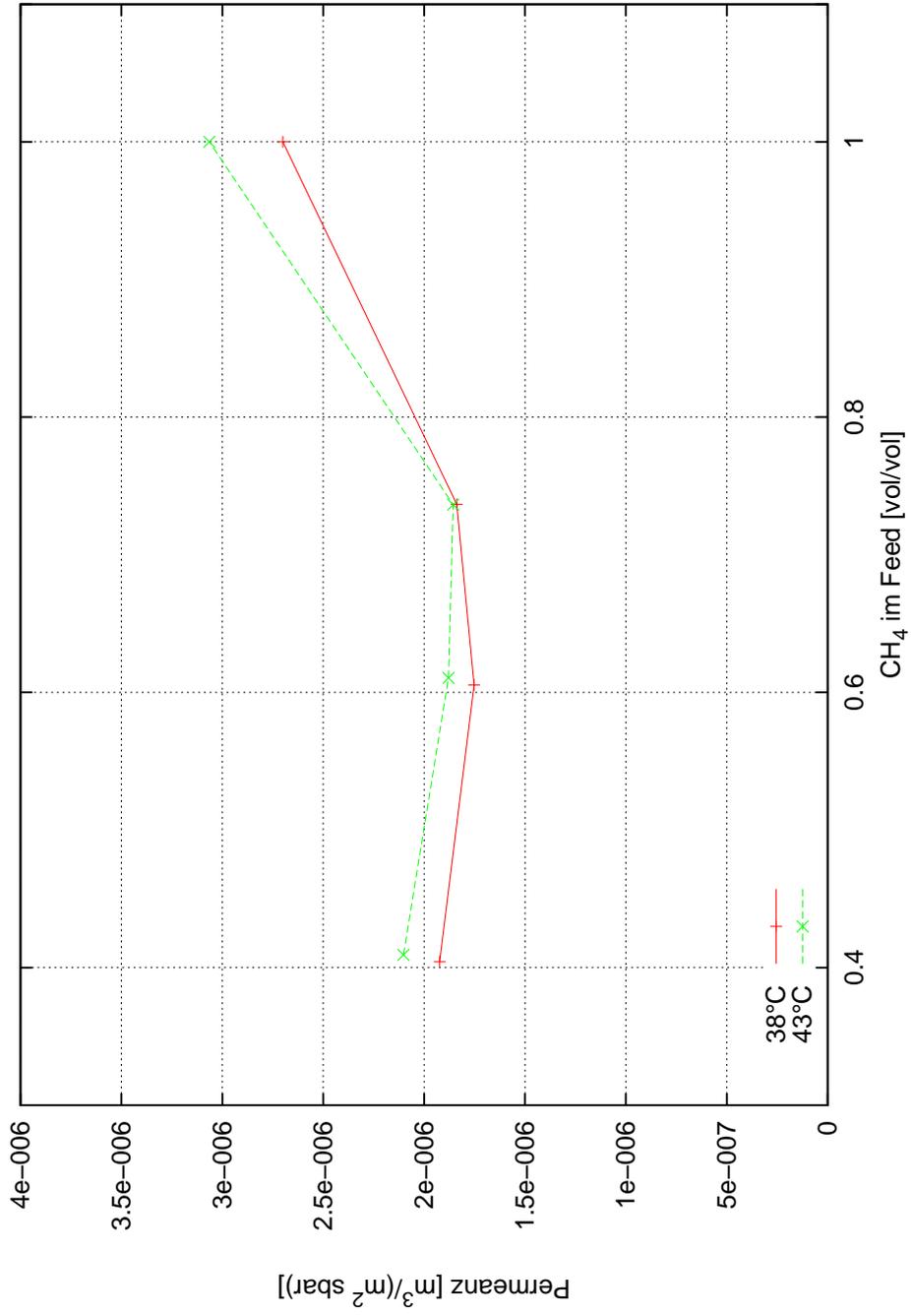


Abbildung 7.9.: Einfluss der Mischung auf die Permeanz von Methan

7.2.2. Vergleich zwischen Gleichstrom und Gegenstrom

Es wurde wiederum eine Mischung aus Methan und Kohlendioxid untersucht. Der erreichte Gehalt an Methan im Retentat wurde für Gleichstrom- und Gegenstromführung bei 3 verschiedenen Feedvolumenströmen, 3 Feedzusammensetzungen und 2 Retentatdrücken gemessen. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Abbildungen 7.10 bis 7.13 dargestellt.

Wie aus den Diagrammen 7.1 und 7.13 ersichtlich ist, nimmt auch bei zunehmendem Feedvolumenstrom die Konzentration an CH_4 im Retentat tendenziell ab, d.h. dieses wird nicht mehr so stark angereichert. Also, je höher der Feedvolumenstrom ist, desto geringer ist der Anteil an CH_4 im Retentat, obwohl die Feedzusammensetzung gleichbleibt.

Die Abbildungen 7.10 und 7.12 verdeutlichen den Zusammenhang zwischen dem Schnittverhältnis (dem Verhältnis zwischen Permeatvolumenstrom und Feedvolumenstrom) und dem resultierenden Methangehalt im Retentat. Der Methangehalt im Retentat nimmt mit dem Schnittverhältnis zu. Somit ergibt sich aus höheren Permeatvolumenströmen auch eine höhere Konzentration an Methan im Retentat, auch bei gleichbleibenden Feedkonzentrationen.

Über die untersuchten Feedzusammensetzungen wurde versucht, einen möglichst großen Bereich abzudecken. Daher wurden die Konzentrationen an Methan im Feed mit 20%, 50% und 80% gewählt. Dadurch muss auch ein großer Bereich für die Methankonzentration im Retentat in den entsprechenden Abbildungen dargestellt werden. Unterschiede zwischen der Gleich- und Gegenstromführung sind daher nicht sofort ersichtlich. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden auch für den Vergleich mit der Modellierung (siehe Abschnitt 7.2.2.1) verwendet. Die Darstellung der Ergebnisse wurde für jeweils eine Konzentration an Methan im Feed gewählt, wodurch hier auch Unterschiede in der Stromführung der Versuche ersichtlich werden, vergleiche dazu die Abbildungen 7.14 bis 7.19.

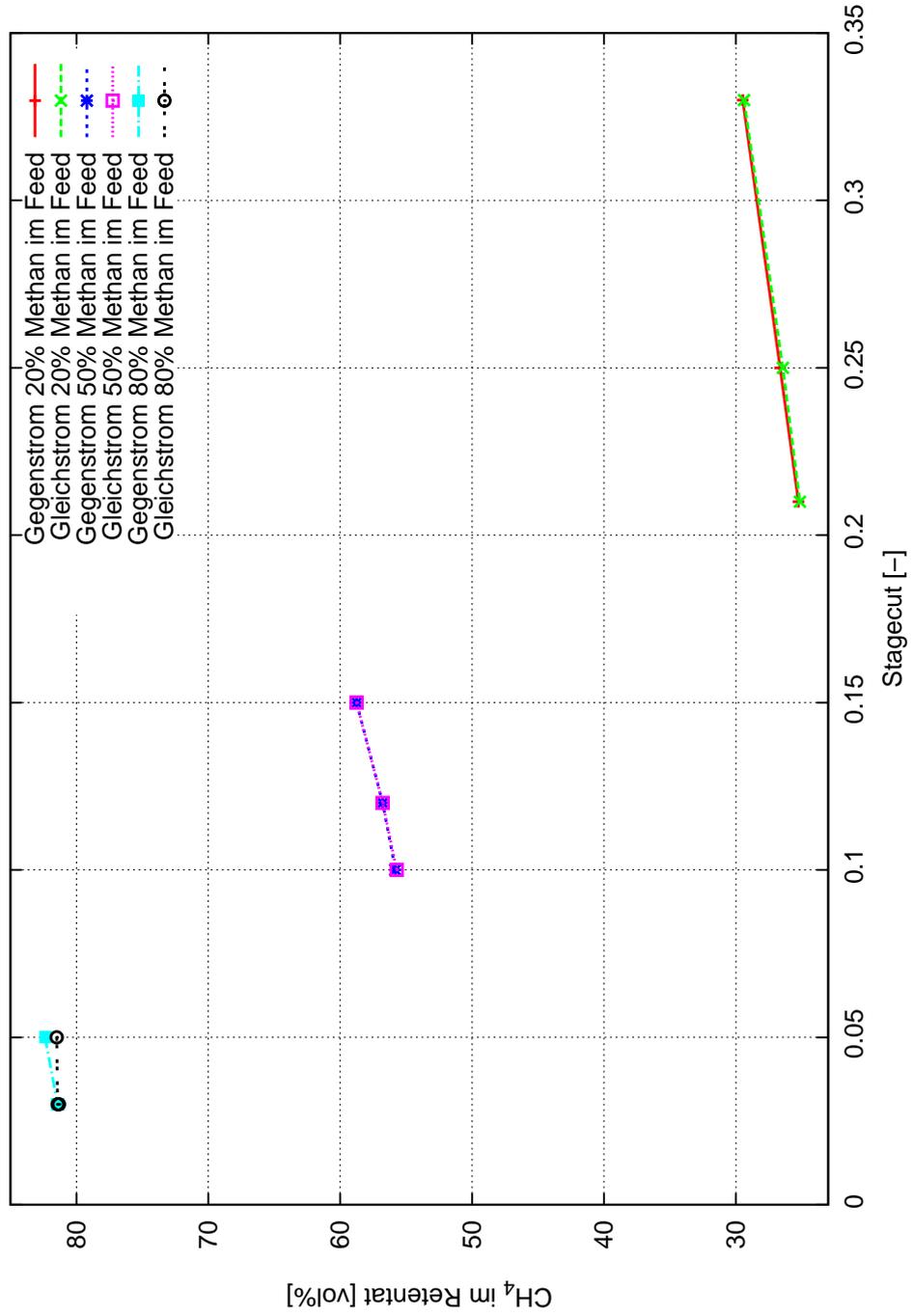


Abbildung 7.10.: Darstellung des Stagecuts zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 5 bar Retentatdruck bei verschiedenen Feedzusammensetzungen.

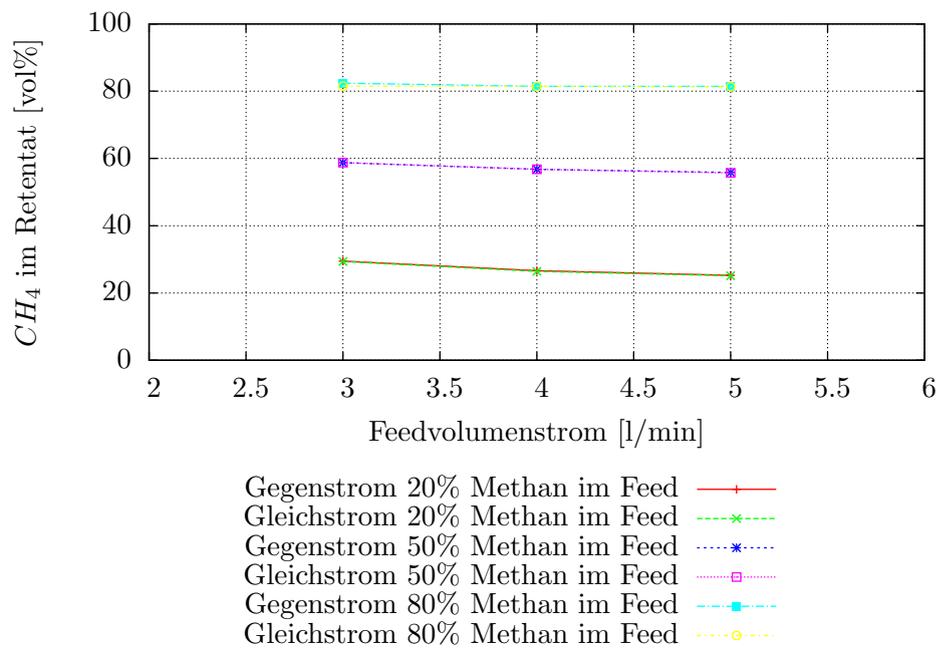


Abbildung 7.11.: Darstellung des Feedvolumenstroms zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 5 bar Retentatdruck bei verschiedenen Feedzusammensetzungen.

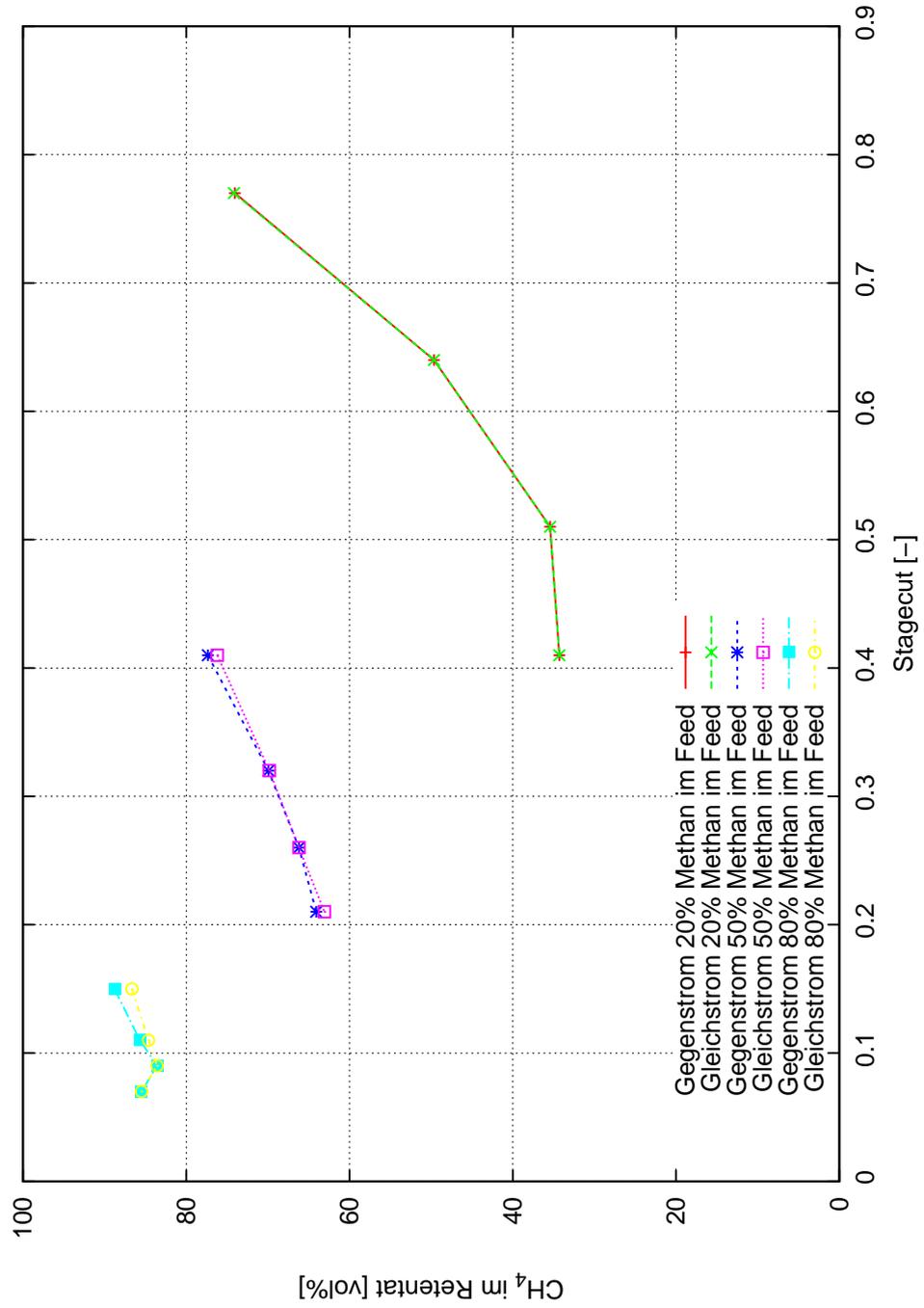


Abbildung 7.12.: Darstellung des Stagecuts zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 9 bar Retentatdruck bei verschiedenen Feedzusammensetzungen.

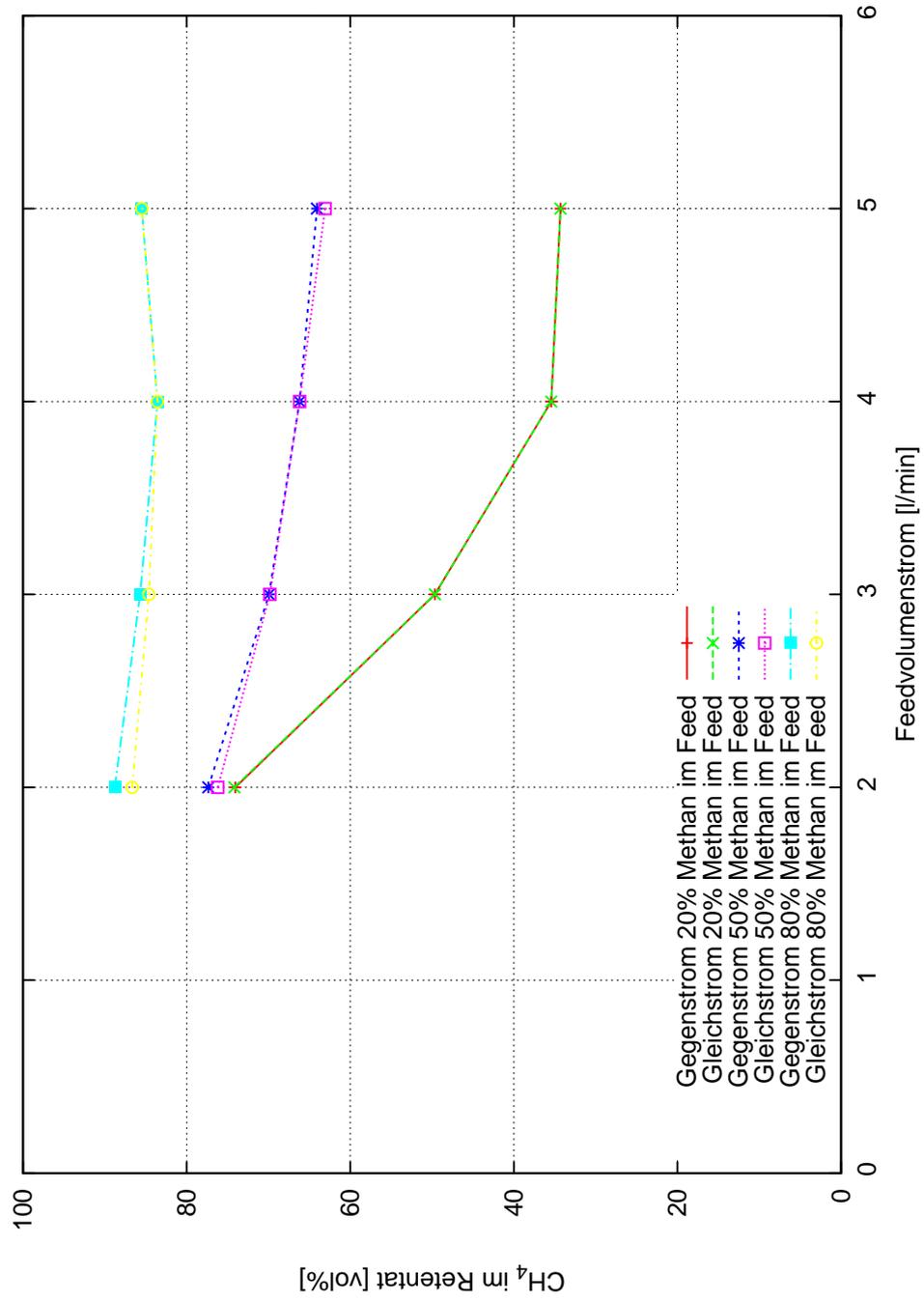


Abbildung 7.13.: Darstellung des Feedvolumenstroms zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 9 bar Retentatdruck bei verschiedenen Feedzusammensetzungen.

7.2.2.1. Vergleich mit der Modellierung

Die Ergebnisse aus den Versuchen wie oben beschrieben wurden mit zwei Modellen verglichen (siehe auch Kapitel 4.3).

Zuerst sollen die Methangehalte im Retentat für verschiedene Feedvolumenströme bei konstant gehaltenen Feedzusammensetzungen (20%, 50% und 80% Methan der zweikomponentigen Mischung) und Retentatdrücken (5 und 9 bar) betrachtet werden. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7.14 bis 7.19 dargestellt.

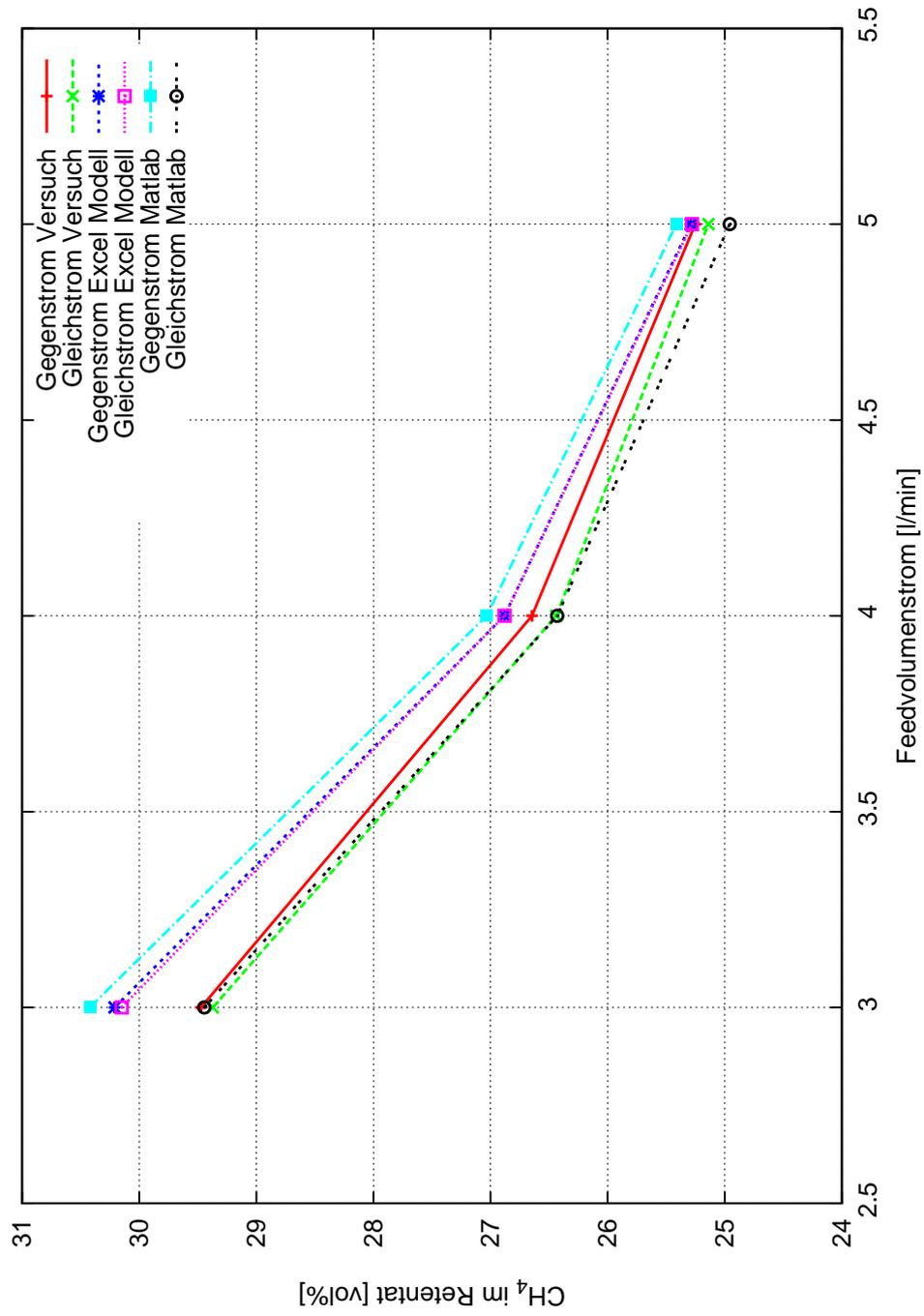


Abbildung 7.14.: Feedvolumenstrom zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 5 bar Retentatdruck, wobei die Feedzusammensetzung aus 20% Methan und 80% Kohlendioxid bestand.

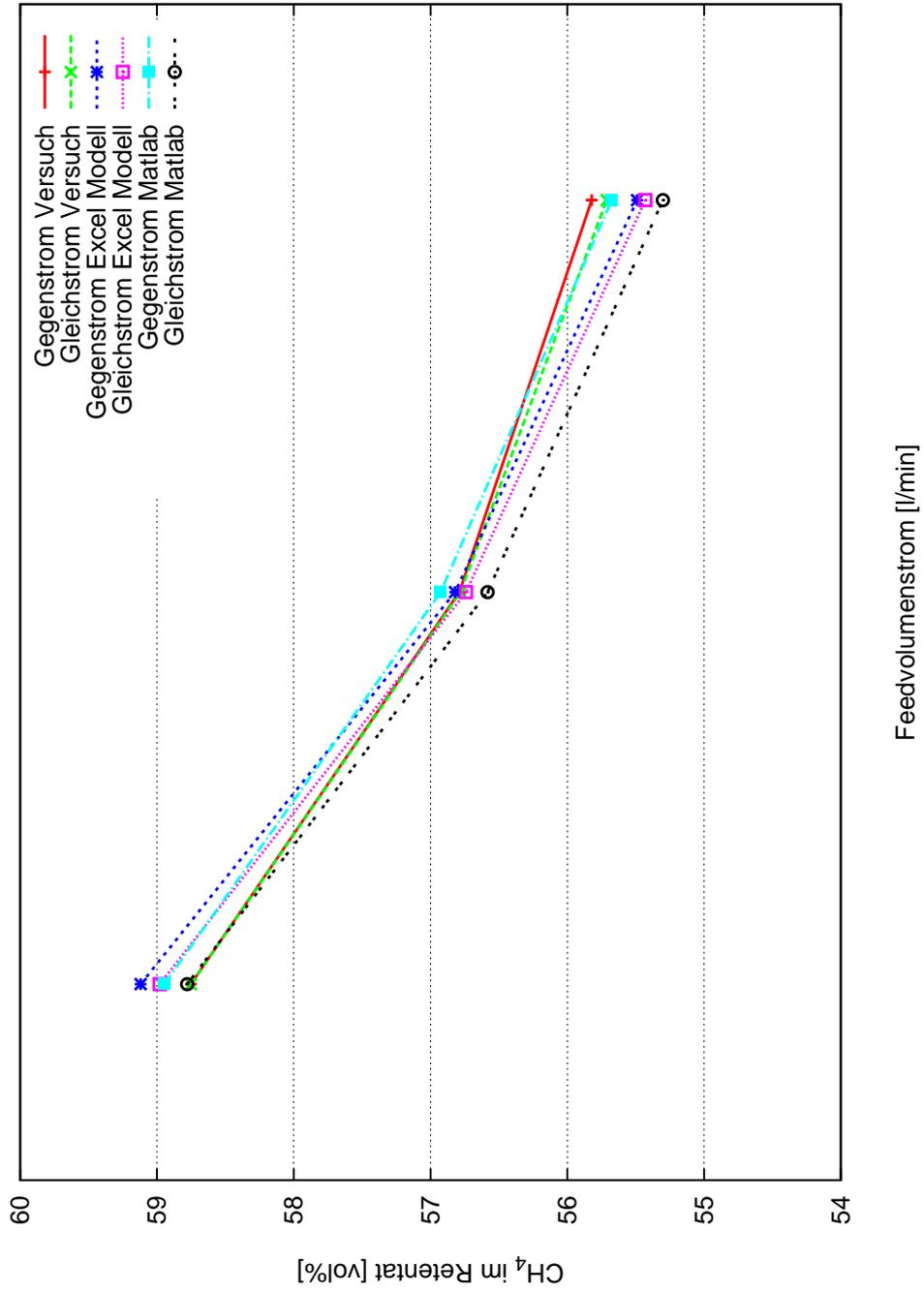


Abbildung 7.15.: Feedvolumenstrom zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 5 bar Retentatdruck, wobei die Feedzusammensetzung aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid bestand.

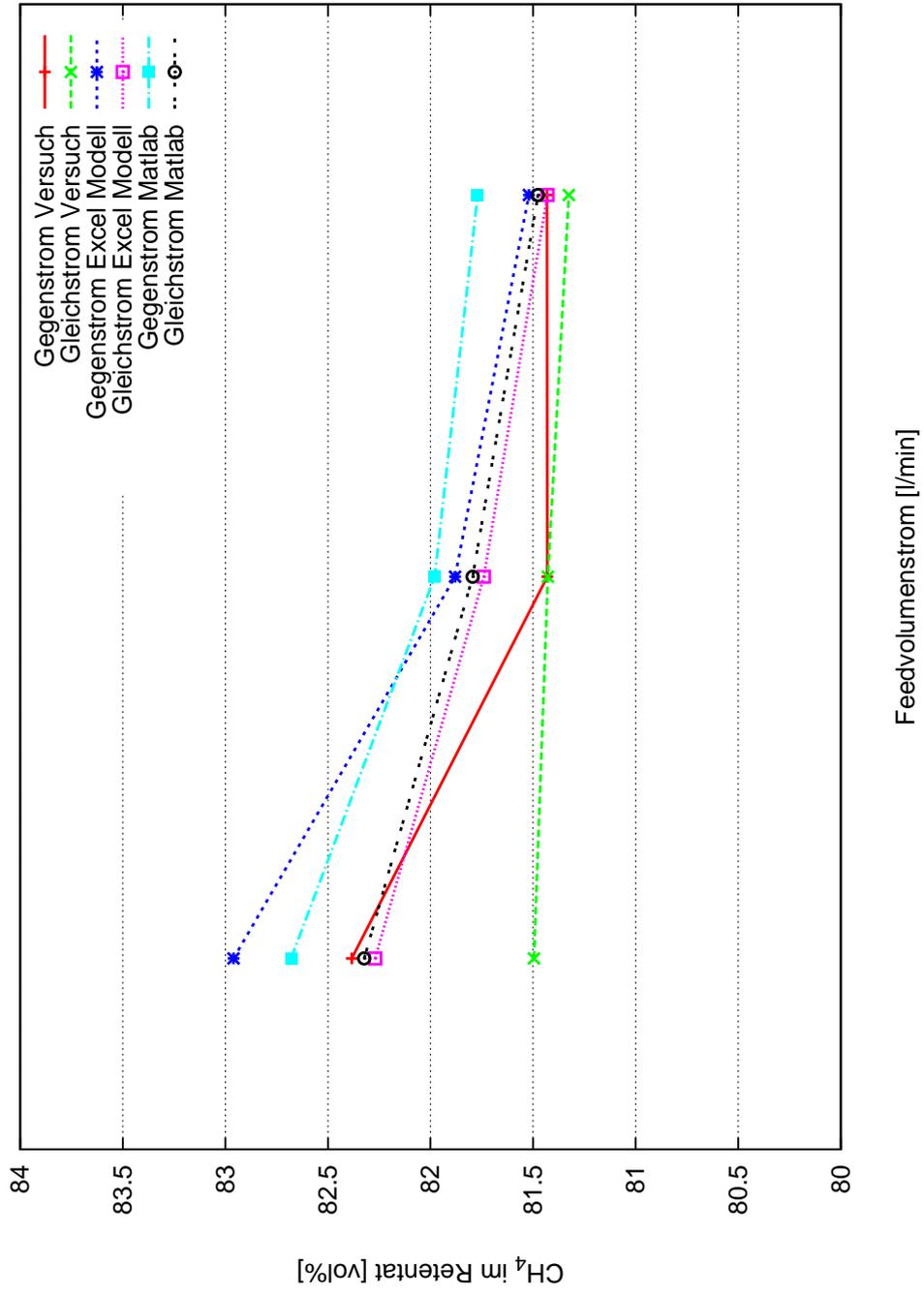


Abbildung 7.16.: Feedvolumenstrom zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 5 bar Retentatdruck, wobei die Feedzusammensetzung aus 80% Methan und 20% Kohlendioxid bestand.

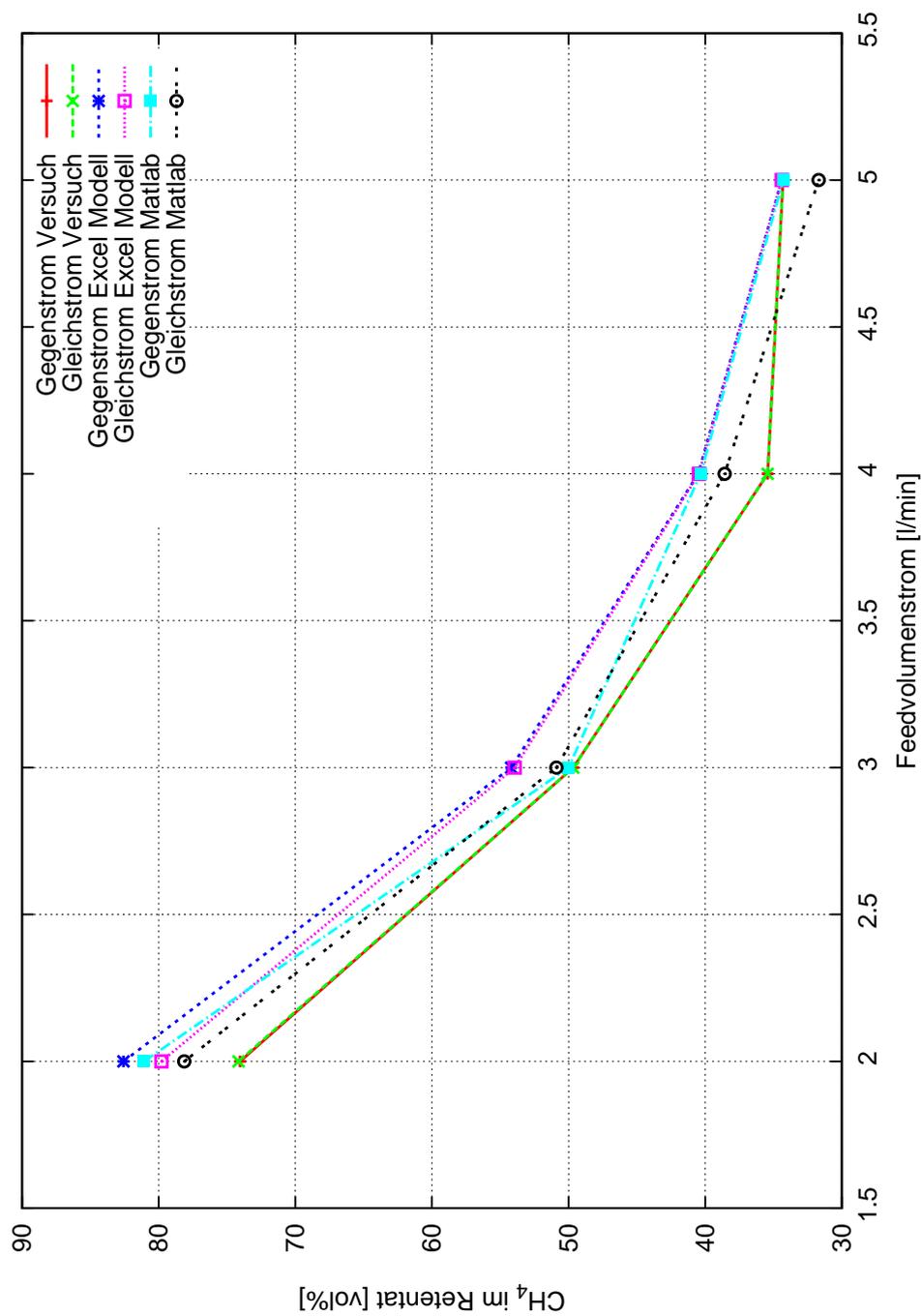


Abbildung 7.17.: Feedvolumenstrom zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 9 bar Retentatdruck, wobei die Feedzusammensetzung aus 20% Methan und 80% Kohlendioxid bestand.

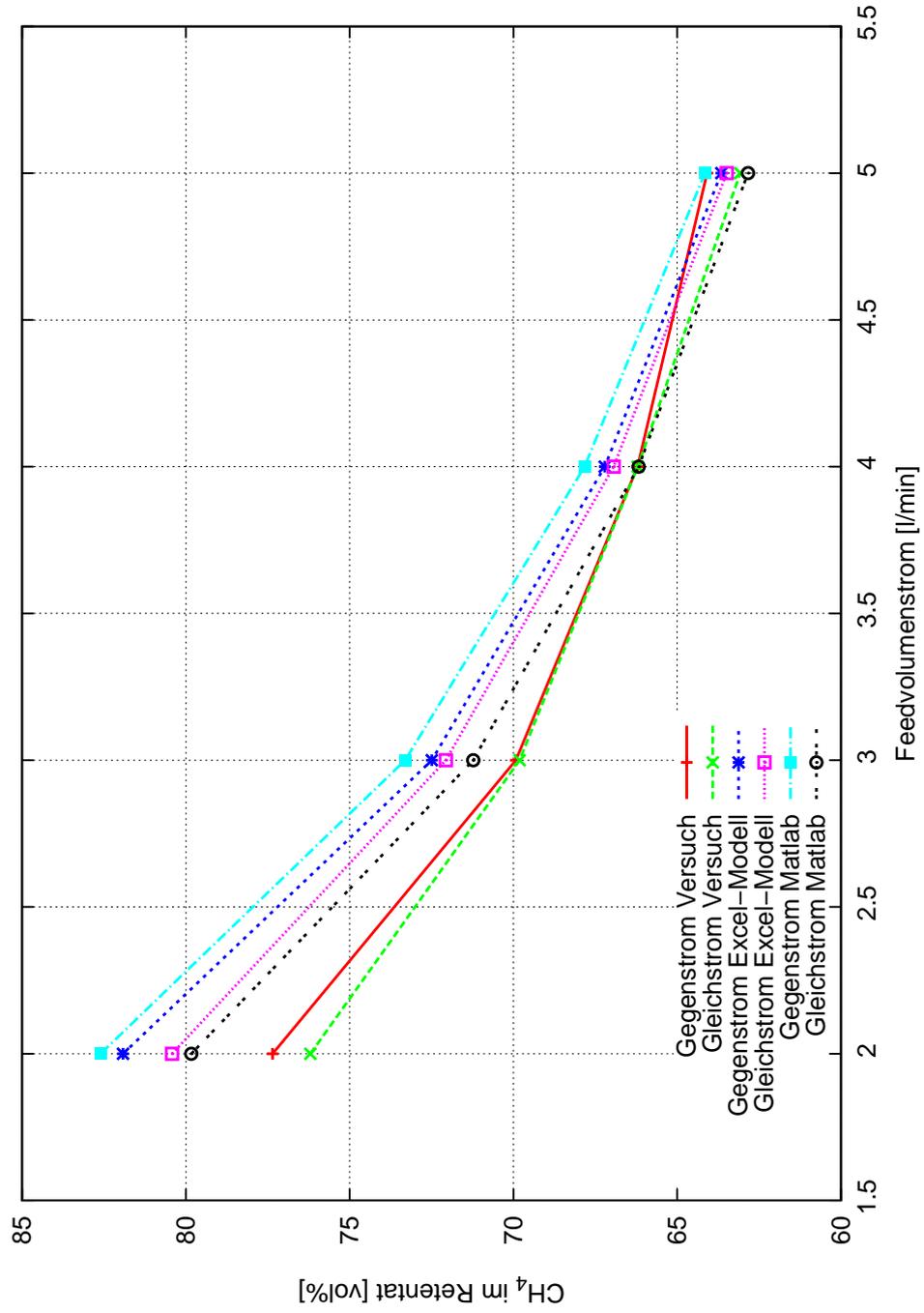


Abbildung 7.18.: Feedvolumenstrom zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 9 bar Retentatdruck, wobei die Feedzusammensetzung aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid bestand.

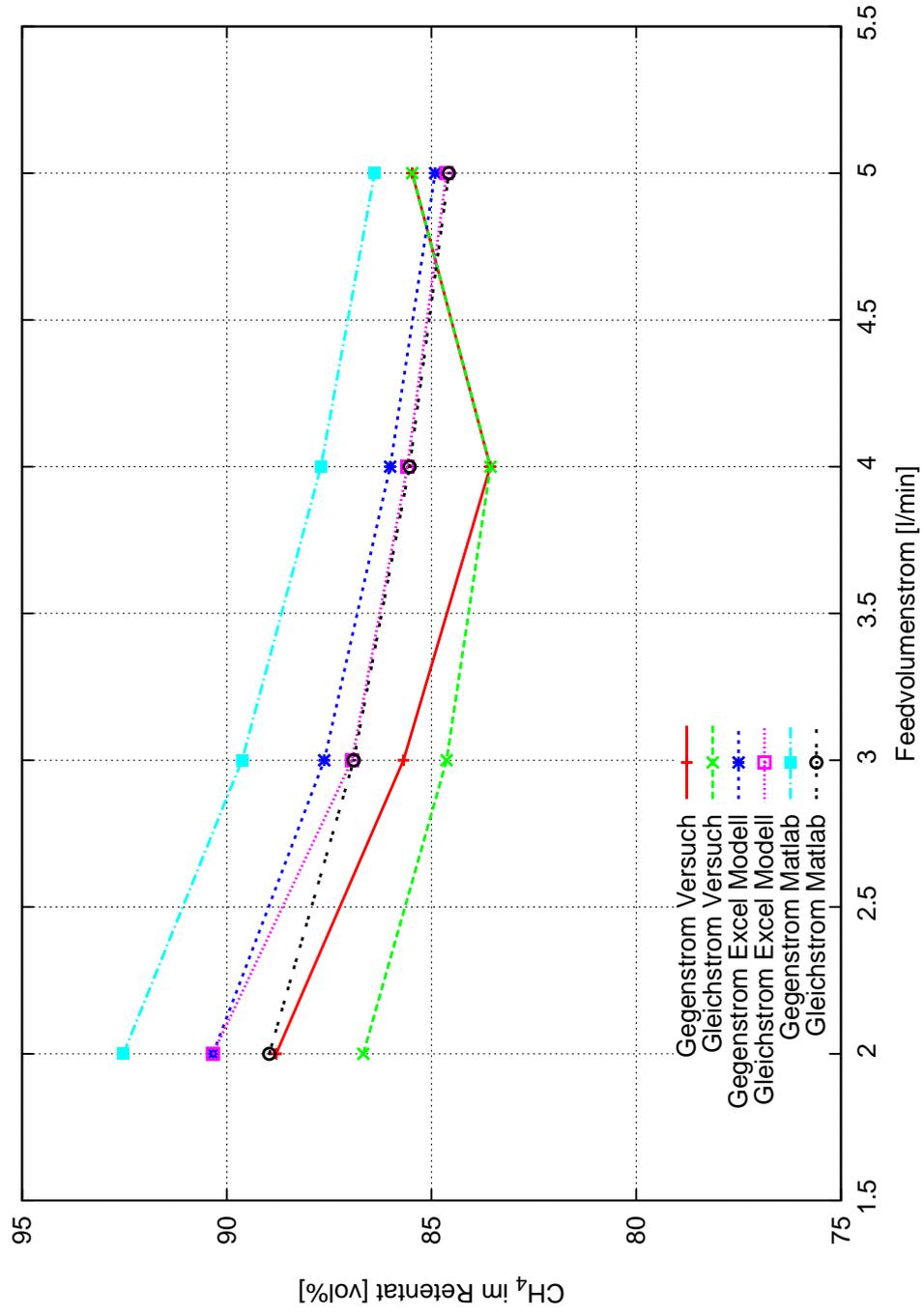


Abbildung 7.19.: Feedvolumenstrom zum erreichten Methangehalt im Retentat bei 9 bar Retentatdruck, wobei die Feedzusammensetzung aus 80% Methan und 20% Kohlendioxid bestand.

8. Diskussion und Schlussfolgerungen

8.1. Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Versuche - sowohl für die Reingase als auch für die Mischgase - lieferten zahlreiche interessante Ergebnisse. Diese sollen nun zur Evaluierung mit der Literatur, die zu diesem Thema gefunden wurde, verglichen werden.

Cardo-Type Polyimidhohlfasern und Polyphenylenoxidhohlfasern, die kommerziell erhältlich und für die Trennung von N_2/O_2 und CH_4/CO_2 geeignet sind, wurde bei einem Druck von 100 psig (= 6,8948 bar) die Durchlässigkeit in Pourafshari Chenar u. a. [2006] untersucht. Für das Polyimid wurden dabei eine Permeanz von $1,47e^{-4} m^3/(m^2 \cdot s \cdot bar)$ für CO_2 und $4,08e^{-6}$ für CH_4 gefunden, womit sich eine ideale Selektivität von 35,9 ergibt. Bei diesem Druck wurde für eine Polyimidhohlfaser in den Experimenten dieser Arbeit eine Durchlässigkeit für Methan von $4,67e^{-6}$ bis $5,73e^{-6} m^3/(m^2 \cdot s \cdot bar)$ und für Kohlendioxid $1,13e^{-4}$ bis $1,27e^{-4} m^3/(m^2 \cdot s \cdot bar)$ festgestellt (zwischen 38 bis 48°C).

Als Beispiel für ein anderes Material sollen hier auch die Ergebnisse für das Polyphenylenoxid angegeben werden, für dieses ergaben sich Werte von $2,8e^{-4} m^3/(m^2 \cdot s \cdot bar)$ für CO_2 und $1,71e^{-5}$ für CH_4 (Pourafshari Chenar u. a. [2006]).

Auch innerhalb der Gruppe der Polyimid-Hohlfasermembrane können sich die Trenneigenschaften bezüglich Methan und Kohlendioxid sehr stark unterscheiden. Ein Beispiel dafür stellt die Untersuchung von Matrimid von Favvas u. a. [2007] dar. Dieses Polymer ist nicht speziell für die CH_4/CO_2 -Trennung konzipiert. Bei 40°C wurden für Methan $4,08e^{-5} m^3/(m^2 \cdot s \cdot bar)$ und für Kohlendioxid $1,13e^{-4} m^3/(m^2 \cdot s \cdot bar)$ festgestellt, die ideale Selektivität betrug somit nur 2,77. Die Druckabhängigkeit der verschiedenen Modifikationen des Polyimids sind linear - sogar annähernd konstant - auf einem Plot logarithmischer Druck zu Permeanz für CO_2 . Für CH_4 zeigten sich die Kurven teilweise nichtlinear abfallend. Eine Zunahme der Permeanz mit der Temperatur wurde wie erwartet ebenfalls festgestellt.

Eine weitere Art von dichten Membranen stellen die Multilayer-Membrane dar. Bei der Messung der Trennperformance einer solchen Silicone Rubber/ Poly(4-vinylpyridin)/ Polysulfon Multilayer Composite Hohlfaser konnten je nach genauer Zusammensetzung der Membran Durchlässigkeiten von Kohlendioxid ca. $5,33e^{-5} m^3/(m^2 \cdot s \cdot bar)$ und für Methan ca. $5,33e^{-7}$ bis $1,07e^{-6}$ erreicht werden und daher sehr hohe ideale Selektivitäten (50-80). Nähere Informationen hierzu können Chung u. a. [1999] entnommen werden.

Die Selektivität für die Trennung von CO_2/CH_4 bei der Verwendung von Polyimidmembranen liegt zwischen 16 und 64, wie in Cecopieri-Gómez u. a. [2007] veröffentlicht. Die gefundenen Selektivitäten von ca. 22 bis 23 liegen in etwa in der Mitte dieses angegebenen Bereichs.

Aus den Versuchen für die Temperaturabhängigkeit wurde festgestellt, dass die Akti-

vierungsenergien für verschiedene Drücke für Methan zwischen 12 und 14,4 kJ/mol liegen, für Kohlendioxid zwischen 8,9 und 10 kJ/mol. Die Aktivierungsenergien für eine handelsübliche Pebax-Membran (eine Polyamid-Polyether-Membran) liegen für Methan bei 37,6 kJ/mol und für Kohlendioxid 22,2 kJ/mol. Nähere Informationen hierzu können [Car u. a. \[2008\]](#) entnommen werden.

In den durchgeführten Experimenten konnte nur ein kleiner Unterschied im resultierenden Methangehalt im Retentat zwischen den verschiedenen Stromführungen festgestellt werden. Gründe hierfür sind die hohen verwendeten Volumenströme und Retentatdrücke, um genügend Gasvolumenstrom für die Gasanalyse liefern zu können. Siehe auch den Abschnitt 8.2. In der Literatur wird im Allgemeinen berichtet, dass bei der Trennung von Methan und Kohlendioxid höhere Ausbeuten bei Gegenstromführung erreicht werden können. Auch das Verhalten der Kurven für Gleichstrom und Gegenstrom haben beim Vergleich des Schnittverhältnisses eine auf die Trennleistung stark unterschiedliche Verläufe (z.B.: in [Ettouney u. Majeed \[1997\]](#)).

Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass die Permeanz eines Gases in einer Mischung sinkt, diese Beobachtung wurde auch in den durchgeführten Versuchen getroffen (siehe auch Abschnitt 7.2.1), wobei jedoch auf eine gewisse Ungenauigkeit aufgrund der Berechnungsmethode hingewiesen werden muss. Das Auftreten dieses Effekts ist unabhängig vom verwendeten Membranpolymer (vergleiche dazu beispielsweise die Ergebnisse von [Car u. a. \[2008\]](#)).

8.2. Schlussfolgerungen

Bei den gewählten Volumenströmen für den Feed für die Mischungsversuche musste darauf geachtet werden, diese groß genug zu wählen, da für die Gasanalyse mindestens 0,6 l/min an Volumenstrom zur Verfügung stehen mussten. Durch diese Anforderung ergeben sich allerdings gewisse Schwierigkeiten.

- Unterschiede in Gleich- und Gegenstromführung sind stärker ausgeprägt, wenn weniger an Feedvolumenstrom zur Verfügung steht. Dadurch würden sich stärkere Veränderungen entlang der Hohlfasern ergeben. Durch die Mindestanforderungen der Gasanalyse sind die Unterschiede zwischen Gegen- und Gleichstromführung weniger leicht zu erkennen.
- Während im Retentatstrom relativ leicht die geforderte Mindestmenge an Volumenstrom für die Gasanalyse erreicht werden konnten, stellte sich eine Messung des Permeatstroms in Versuchen als schwieriger heraus. Dies ist mitunter auch ein Grund, warum für die Auswertung der Gegenstrom-Gleichstrom-Vergleiche in erster Linie die Retentatzusammensetzung als Qualitätsindikator für die Trennung herangezogen wurde.
- Wird kein bestimmter Retentatdruck gewählt bzw. soll festgestellt werden, muss gewartet werden, bis sich ein Gleichgewicht im Druckaufbau eingestellt hat. Dies ist neben dem Feedvolumenstrom auch von der Gasart abhängig. Durch die geringere Permeanz von CH_4 dauert hier die Gleichgewichtseinstellung wesentlich länger, wie in Versuchen beobachtet wurde.

Aus diesem Grund wird für zukünftige Versuche an diesem Teststand ein größeres Modul gebaut werden. Somit sind einerseits auch bei geringeren Feedvolumenströmen größere Permeatvolumenströme zu erwarten, andererseits sind Unterschiede in der Stromführung durch die vergrößerte Membranfläche leichter erkennbar.

Es konnte festgestellt werden, dass die Modelle relativ gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmten. In weiterer Folge ist es jedoch zu empfehlen, die Anzahl der Stufen in der Modellierung (sprich, die Anzahl der Elemente, in die die Membran unterteilt wird) zu erhöhen. Es wurde auch eine Zahl für die Dicke der aktiven Schicht angenommen, die in erster Näherung stimmen mag. Dennoch ist die Kenntnis dieser Schichtdicke von enormen Vorteil - nicht nur für die Modellierung, sondern auch für einen besseren Vergleich und Bewertung der Versuchsergebnisse mit anderen bereits publizierten Forschungsergebnissen.

Die guten Übereinstimmungen mit bereits publizierten Werten für Reingaspermeanzen etc. lassen darauf schließen, dass der aufgebaute Teststand für weitergehende Untersuchungen mit anderen, teils selbst produzierten Fasern geeignet ist sowie die erhaltenen Werte für das Upscaling für größere Anlagen verwendet werden können.

9. Zusammenfassung

Für den Aufbau und Messungen mit einem Gaspermeationsmeßstand zur Trennung von Kohlendioxid und Methan standen industriell gefertigte Hohlfasermembrane aus Polyimid zur Verfügung. Außen- und Innendurchmesser wurden mithilfe von REM-Aufnahmen bestimmt. Zusammen mit der Kenntnis von ungefähren Permeanzen der Fasern durch den Hersteller konnte die erforderliche Membranfläche bestimmt werden. Die Fasern wurden in der bestimmten Länge in ein Edelstahlrohr mit Verschraubungen als Modul eingeklebt.

Der Modul wurde in einem Trockenschrank angebracht. Durch den Aufbau auf einem Aluminiumprofilgestell war der gesamte Teststand beweglich. Die Versorgung mit Methan und Kohlendioxid erfolgte über Gasflaschen. Retentat und Permeat konnten nacheinander in einem Gasanalysegerät (auf IR-Basis) auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Die Gase wurden danach in einen Brenner in einen Abzug abgeleitet. Als Sicherheitseinrichtung wurden UEG-Sensoren angebracht, für die Methansensoren entsprechend kalibriert wurden. Durch eine SPS (Speicherprogrammierbare Steuerung) konnten alle Komponenten (Mass Flow Meter, Mass Flow Controller...) angesprochen werden und die Daten wurden aufgenommen (von der Gasanalyse, Drucktransmitter...). Die Visualisierung erfolgte über ein HMI (Human Machine Interface).

Die Reingaspermeanzen von Methan und Kohlendioxid wurden bei verschiedenen Temperaturen und Feeddrücken berechnet und in deren Abhängigkeit dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius ergab Werte für die Aktivierungsenergie des Stoffübergangs und die Grenzpermeanz (wenn die Temperatur gegen unendlich geht) bei verschiedenen Drücken.

Der Einfluss der Stromführung im Modul (Gleich- oder Gegenstrom) auf die Methankonzentration im Retentat wurde bei zwei Feeddrücken untersucht. Es konnten kleine Unterschiede festgestellt werden, jedoch wird empfohlen für genauere Studien in Bezug auf die Stromführung auf die Verwendung eines größeren Moduls zurückzugreifen.

Das Ergebnis dieser Versuche wurde mit zwei Modellen, die in der Arbeitsgruppe zur Verfügung standen, verglichen. Es handelte sich einerseits um ein dynamisches Modell mit theoretisch beliebig vielen Gaskomponenten zur Berechnung in Matlab, das hier für einen stationären Zustand verwendet wurde und ein Modell das in Excel durchgeführt wurde, mit bis zu 4 Komponenten. Die Versuche wurden so nachgestellt und es konnten sehr wirklichkeitsnahe Ergebnisse erreicht werden.

Für Methan und Kohlendioxid wurde jeweils die Permeanz in einer Gasmischung (bei unterschiedlichen Feedkonzentrationen an CO_2/CH_4) berechnet, diese sind niedriger als die Reingaspermeanzen.

Der Vergleich mit Werten für Permeanzen aus der Literatur zeigt, dass der aufgebaute Teststand für Untersuchungen auch mit anderen teils selbst erzeugten Hohlfasermembranen geeignet ist und die erhaltenen Werte für das Upscaling für größere Anlagen verwendet werden können.

A. Anhang

A.1. Überprüfung der Gasanalyse

Wie in im Kapitel über den Aufbau des Teststands in Abschnitt 5 beschrieben, sind hier die Ergebnisse der Überprüfung der Gasanalyse dargestellt. Vergleiche hierzu auch die grafische Darstellung dieser Ergebnisse, die Abbildungen 5.5 und 5.6.

A Anhang

Total Volume Flow [nl/min]	CH4 Volumenstrom [nl/min]	CH4 vorgegeben [vol/vol]	CH4 Madur [vol/vol]	Abweichung [%]
4	0	0	0	0
4	0,2	0,05	0,044	12,00
4	0,4	0,1	0,097	3,00
4	0,8	0,2	0,207	3,50
4	1,2	0,3	0,317	5,67
4	1,6	0,4	0,412	3,00
4	2	0,5	0,521	4,20
4	2,4	0,6	0,623	3,83
4	2,8	0,7	0,716	2,29
4	3,2	0,8	0,812	1,50
4	3,6	0,9	0,91	1,11
4	3,8	0,95	0,955	0,53
4	4	1	0,99	1,00
Mittelwert:				3,20

Total Volume Flow [nl/min]	CO2 Volumenstrom [nl/min]	CO2 vorgegeben [vol/vol]	CO2 Madur [vol/vol]	Abweichung [%]
4	4	1	0,97	3,00
4	3,8	0,95	0,934	1,68
4	3,6	0,9	0,886	1,56
4	3,2	0,8	0,796	0,50
4	2,8	0,7	0,708	1,14
4	2,4	0,6	0,614	2,33
4	2	0,5	0,504	0,80
4	1,6	0,4	0,405	1,25
4	1,2	0,3	0,295	1,67
4	0,8	0,2	0,196	2,00
4	0,4	0,1	0,09	10,00
4	0,2	0,05	0,039	22,00
4	0	0	0,004	0,40
Mittelwert:				3,72

A.2. Messungen der Reingase

Die Messungen der Reingase umfassten die Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeit des Systems CO_2/CH_4 mit der verwendeten Membran. Die Ergebnisse sind im Folgenden tabellarisch aufgeführt. Die grafische Verdeutlichung dieser Messergebnisse kann dem Kapitel [7.1](#) entnommen werden.

<i>Pretentate</i> [bar]	<i>Ppermeate</i> [bar]	<i>dP</i> [mbar]	<i>T feed</i> [°C]	<i>VpointMFC₁</i> [nl/min]	<i>VpointMFC₂</i> [nl/min]	<i>VpointMFC₅</i> [nl/min]	<i>VpointMFC₃</i> [nl/min]	<i>VpointMFC₄</i> [nl/min]	<i>VolumeFlowSTP</i> [m ³ /s]	<i>Delta P</i> [bar]
2, 45	1, 11	0, 5917	37, 4	0, 0525	0, 0241	0, 0000	0, 0521	0, 0000	8, 7496E - 07	1, 33
6, 70	1, 12	0, 6014	37, 5	0, 1000	0, 0258	0, 0000	0, 1012	0, 0000	1, 6662E - 06	5, 58
10, 44	1, 13	0, 6197	37, 6	0, 1504	0, 0250	0, 0000	0, 1553	0, 0000	2, 5066E - 06	9, 32
13, 26	1, 13	0, 5533	37, 6	0, 1970	0, 0262	0, 0000	0, 2002	0, 0000	3, 2827E - 06	12, 14
16, 33	1, 13	0, 5848	37, 7	0, 2465	0, 0257	0, 0000	0, 2514	0, 0000	4, 1089E - 06	15, 21
19, 04	1, 13	0, 5055	37, 7	0, 3038	0, 0001	0, 0000	0, 2975	0, 0000	5, 0626E - 06	17, 91
2, 42	1, 12	0, 7057	42, 8	0, 0504	0, 0258	0, 0000	0, 0472	0, 0000	8, 3947E - 07	1, 30
6, 00	1, 13	0, 7483	42, 8	0, 1001	0, 0258	0, 0000	0, 0928	0, 0000	1, 6675E - 06	4, 87
9, 35	1, 13	0, 7895	42, 8	0, 1506	0, 0270	0, 0000	0, 1479	0, 0000	2, 5107E - 06	8, 22
12, 46	1, 13	0, 8056	42, 9	0, 1999	0, 0271	0, 0000	0, 1973	0, 0000	3, 3318E - 06	11, 33
15, 09	1, 13	0, 7370	42, 9	0, 2504	0, 0000	0, 0000	0, 2413	0, 0000	4, 1739E - 06	13, 96
18, 24	1, 13	0, 6997	42, 9	0, 2985	0, 0164	0, 0000	0, 3034	0, 0000	4, 9744E - 06	17, 11
2, 49	1, 12	0, 7181	47, 8	0, 0497	0, 0252	0, 0000	0, 0471	0, 0000	8, 2889E - 07	1, 36
5, 88	1, 13	0, 7931	47, 8	0, 1002	0, 0260	0, 0000	0, 1040	0, 0000	1, 6699E - 06	4, 75
8, 92	1, 13	0, 7338	47, 8	0, 1501	0, 0272	0, 0000	0, 1573	0, 0000	2, 5014E - 06	7, 79
11, 77	1, 13	0, 7790	47, 8	0, 1991	0, 0274	0, 0000	0, 2053	0, 0000	3, 3184E - 06	10, 64
14, 42	1, 13	0, 7628	47, 8	0, 2497	0, 0024	0, 0000	0, 2554	0, 0000	4, 1611E - 06	13, 28
17, 13	1, 13	0, 7106	47, 8	0, 3021	0, 0187	0, 0000	0, 3066	0, 0000	5, 0343E - 06	16, 00

Tabelle A.4.: Übersicht über die Messwerte der Reingasmessungen mit Methan

A.3. Messwerte der Versuche zur Stromführung

Der Einfluss der Stromführung auf die Trennleistung ausgehend von einer Feedgas Mischung wurde bei 5 und 9 bar Retentatdruck ermittelt. Die Ergebnisse sind im Folgenden tabellarisch aufgeführt, die entsprechenden Diagramme können Abschnitt [7.2.2](#) entnommen werden.

Die Versuche zur Stromführung wurden mithilfe der beiden zur Verfügung stehenden Modelle nachgestellt. Die Ergebnisse sind anschließend an die Versuchsergebnisse dargestellt, die entsprechenden Diagramme können [7.2.2](#) entnommen werden.

Stromführung	CH_4 [vol%]	CO_2 [vol%]	Prezentate [bar]	Ppermeate [bar]	dP [mbar]	Tfeed [°C]	Vpoint MFC_1 [nl/min]	Vpoint MFC_2 [nl/min]	Vpoint MFC_5 [nl/min]	Vpoint MFM_3 [nl/min]	Vpoint MFM_4 [nl/min]
gegen	82,4	17,2	5,44	1,13	30,0	43,0	2,40	0,60	0,02	0,14	2,92
gegen	82,5	16,8	5,00	1,13	32,8	43,0	2,40	0,60	0,02	0,12	2,97
gleich	81,5	17,0	5,00	1,13	32,7	43,0	2,40	0,60	0,02	0,12	2,97
gegen	58,8	41,5	5,03	1,14	33,4	43,0	1,50	1,50	0,02	0,46	2,55
gleich	58,8	42,4	5,02	1,14	33,7	43,0	1,50	1,50	0,02	0,45	2,58
gegen	29,5	73,1	5,04	1,15	31,8	43,0	0,60	2,40	0,02	0,99	2,07
gleich	29,4	74,1	5,04	1,14	31,8	43,0	0,60	2,40	0,02	0,99	2,08
gegen	81,4	17,5	4,99	1,13	44,6	43,0	3,20	0,80	0,02	0,13	4,03
gleich	81,4	17,6	4,99	1,13	44,7	43,0	3,20	0,80	0,02	0,12	4,08
gegen	56,8	44,3	5,02	1,14	46,7	43,0	2,00	2,00	0,02	0,48	3,60
gleich	56,8	44,3	5,02	1,14	46,2	43,0	2,00	2,00	0,02	0,48	3,59
gegen	26,6	77,1	5,01	1,15	45,6	43,0	0,80	3,20	0,02	1,01	3,15
gleich	26,4	78,1	5,01	1,15	45,7	42,9	0,80	3,20	0,02	1,01	3,17
gegen	81,4	18,0	5,01	1,13	56,9	42,9	4,00	1,00	0,02	0,13	5,06
gleich	81,3	18,1	5,02	1,13	56,7	42,9	4,00	1,00	0,02	0,13	5,06
gegen	55,8	45,3	5,04	1,14	59,2	42,9	2,50	2,50	0,03	0,50	4,63
gleich	55,7	46,2	5,04	1,14	59,4	42,9	2,50	2,50	0,02	0,50	4,62
gegen	25,3	79,2	5,05	1,15	59,3	42,9	1,00	4,00	0,02	1,03	4,22
gleich	25,1	79,2	5,05	1,15	59,4	42,9	1,00	4,00	0,02	1,03	4,20

Tabelle A.6.: Messwerte der Mischgase bei 5 bar

Stromführung	CH4 [vol%]	CO2 [vol%]	Pretentate [bar]	Ppermeate [bar]	dP [mbar]	Tfeed [°C]	Vpoint MFC-1 [nl/min]	Vpoint MFC-2 [nl/min]	Vpoint MFC-5 [nl/min]	Vpoint MFM-3 [nl/min]	Vpoint MFM-4 [nl/min]
gegen	77,4	21,5	8,98	1,13	9,8	43,0	1,00	1,00	0,04	0,82	1,14
gegen	69,9	31,2	8,94	1,14	16,5	43,0	1,50	1,50	0,04	0,95	2,05
gegen	66,2	37,7	9,02	1,14	23,3	42,9	2,00	2,00	0,03	1,03	3,03
gegen	64,1	41,4	8,99	1,15	30,7	42,7	2,50	2,50	0,03	1,05	4,08
gleich	76,2	22,9	9,01	1,13	9,9	43,0	1,00	1,00	0,04	0,80	1,16
gleich	69,8	32,1	8,97	1,14	16,6	43,0	1,50	1,50	0,04	0,95	2,07
gleich	66,2	37,7	9,02	1,14	23,4	42,9	2,00	1,99	0,03	1,03	3,04
gleich	63,1	42,3	8,98	1,15	30,9	42,7	2,50	2,50	0,03	1,04	4,08
gegen	74,1	25,8	9,03	1,14	7,1	43,0	0,40	1,60	0,04	1,55	0,37
gegen	49,7	58,4	9,01	1,15	13,5	43,0	0,60	2,40	0,04	1,91	1,07
gegen	35,4	66,2	8,96	1,16	20,9	42,9	0,80	3,20	0,03	2,03	2,12
gegen	34,3	78,3	8,96	1,16	28,7	42,8	1,00	4,00	0,03	2,07	3,42
gleich	74,2	25,2	9,04	1,14	7,2	43,0	0,40	1,60	0,04	1,54	0,38
gleich	49,7	59,3	9,03	1,15	13,6	43,0	0,60	2,40	0,04	1,91	1,09
gleich	35,4	66,2	8,97	1,16	21,0	42,9	0,80	3,20	0,04	2,03	2,15
gleich	34,3	78,3	8,97	1,16	28,8	42,8	1,00	3,99	0,03	2,07	3,50
gegen	88,8	9,9	9,00	1,13	11,2	43,0	1,60	0,40	0,02	0,29	1,81
gegen	85,7	13,1	9,02	1,13	17,2	43,0	2,40	0,60	0,04	0,34	2,68
gegen	83,6	14,4	8,99	1,13	23,9	42,9	3,20	0,80	0,04	0,35	3,80
gegen	85,5	16,2	8,97	1,14	30,8	42,5	4,00	1,00	0,02	0,33	4,94
gleich	86,7	11,2	9,00	1,13	11,2	43,0	1,60	0,40	0,02	0,27	1,84
gleich	84,6	13,6	9,02	1,13	17,3	43,0	2,40	0,60	0,04	0,32	2,73
gleich	83,6	14,9	9,00	1,12	24,0	42,9	3,20	0,80	0,04	0,34	3,82
gleich	85,5	16,4	8,98	1,13	30,8	42,6	4,00	1,00	0,03	0,33	4,94

Tabelle A.8.: Messwerte der Mischgase bei 9 bar

Strom- führung	Retentat- druck [bar]	Retentat- strom [m^3/s]	CH_4 Ret. [mol/mol]	CO_2 Ret. [mol/mol]	Permeat- strom [m^3/s]	CH_4 Perm. [mol/mol]	CO_2 Perm. [mol/mol]
Gegenstrom	9	1,791E-005	0,8258	0,1739	1,538E-005	0,3186	0,6814
Gegenstrom	9	3,179E-005	0,7329	0,2669	1,816E-005	0,2516	0,7484
Gegenstrom	9	4,674E-005	0,6782	0,3217	1,987E-005	0,222	0,778
Gegenstrom	9	6,24E-005	0,6415	0,3584	2,075E-005	0,2078	0,7922
Gleichstrom	9	1,853E-005	0,7976	0,2015	1,475E-005	0,1259	0,8616
Gleichstrom	9	3,271E-005	0,7119	0,2876	1,724E-005	0,9775	0,8916
Gleichstrom	9	4,79E-005	0,6615	0,3381	1,871E-005	0,08594	0,9041
Gleichstrom	9	6,369E-005	0,6282	0,3715	1,946E-005	0,07948	0,911
Gegenstrom	9	6,465E-006	0,8097	0,1891	2,683E-005	0,08849	0,9114
Gegenstrom	9	1,805E-005	0,4999	0,4996	3,192E-005	0,07637	0,9236
Gegenstrom	9	3,096E-005	0,4032	0,5965	3,567E-005	0,04657	0,9534
Gegenstrom	9	4,63E-005	0,3426	0,6572	3,688E-005	0,04263	0,9574
Gleichstrom	9	6,8E-006	0,7796	0,2182	2,649E-005	0,05324	0,9352
Gleichstrom	9	1,774E-005	0,5084	0,4906	3,223E-005	0,03125	0,9593
Gleichstrom	9	3,243E-005	0,3855	0,6139	3,42E-005	0,02458	0,9666
Gleichstrom	9	5,011E-005	0,3168	0,6827	3,307E-005	0,023	0,9682
Gegenstrom	9	2,643E-005	0,9252	0,07473	6,845E-006	0,7086	0,2914
Gegenstrom	9	4,221E-005	0,8962	0,1037	7,731E-006	0,6517	0,3483
Gegenstrom	9	5,836E-005	0,877	0,123	8,228E-006	0,6187	0,3813
Gegenstrom	9	7,459E-005	0,8638	0,1361	8,533E-006	0,6001	0,3999
Gleichstrom	9	2,745E-005	0,8891	0,1103	5,826E-006	0,3758	0,6124
Gleichstrom	9	4,347E-005	0,8686	0,1309	6,467E-006	0,3344	0,655
Gleichstrom	9	5,977E-005	0,8551	0,1446	6,818E-006	0,313	0,6769
Gleichstrom	9	7,611E-005	0,8455	0,1542	7,01E-006	0,3015	0,6887
Gegenstrom	5	3,958E-005	0,6094	0,3905	1,024E-005	0,3206	0,6794
Gegenstrom	5	5,576E-005	0,5812	0,4187	1,06E-005	0,3086	0,6914
Gegenstrom	5	7,262E-005	0,5597	0,4402	1,013E-005	0,3394	0,6606
Gleichstrom	5	4,095E-005	0,5875	0,412	8,863E-006	0,09361	0,8963
Gleichstrom	5	5,718E-005	0,5656	0,434	9,171E-006	0,08834	0,9019
Gleichstrom	5	7,334E-005	0,5529	0,4469	9,412E-006	0,08524	0,9052
Gegenstrom	5	3,142E-005	0,3042	0,6957	1,844E-005	0,0853	0,9147
Gegenstrom	5	4,769E-005	0,2703	0,7296	1,872E-005	0,08229	0,9177
Gegenstrom	5	6,368E-005	0,2541	0,7458	1,1914E-005	0,07984	0,9202
Gleichstrom	5	3,244E-005	0,2943	0,7052	1,741E-005	0,02394	0,9671
Gleichstrom	5	4,874E-005	0,2642	0,7354	1,766E-005	0,02211	0,9691
Gleichstrom	5	6,478E-005	0,2495	0,7502	1,803E-005	0,02114	0,9701
Gegenstrom	5	4,519E-005	0,8568	0,1432	4,64E-006	0,6847	0,3153
Gegenstrom	5	6,196E-005	0,8398	0,1602	4,36E-006	0,6791	0,3209
Gegenstrom	5	7,823E-005	0,8327	0,1673	4,481E-006	0,6707	0,3293
Gleichstrom	5	4,704E-005	0,8229	0,1767	2,741E-006	0,399	0,5916
Gleichstrom	5	6,352E-005	0,8177	0,182	2,79E-006	0,3904	0,6005
Gleichstrom	5	7,985E-005	0,8146	0,1852	2,849E-006	0,384	0,6069

Tabelle A.10.: Ergebnisse der Matlab Modellierung

Strom- führung	Retentat- druck [bar]	Retentat- strom [m^3/s]	CO_2 Ret. [mol/mol]	CH_4 Ret. [mol/mol]	Permeat- strom [m^3/s]	CO_2 Perm. [mol/mol]	CH_4 Perm. [mol/mol]	Stagecut [-]
Gegenstrom	5	3,1914	0,6979	0,3021	1,7916	0,9796	0,0205	0,3617
Gegenstrom	5	4,8335	0,7312	0,2688	1,8102	0,9808	0,0193	0,275
Gegenstrom	5	6,4581	0,7471	0,2529	1,8415	0,9813	0,0188	0,225
Gleichstrom	5	3,1972	0,6985	0,3015	1,8035	0,9799	0,0201	0,3606
Gleichstrom	5	4,833	0,7312	0,2688	1,8328	0,9814	0,0186	0,2751
Gleichstrom	5	6,4595	0,7472	0,2528	1,8727	0,9823	0,0177	0,2249
Gegenstrom	5	4,6783	0,1704	0,8296	3,2425	0,6342	0,3658	0,0643
Gegenstrom	5	6,3823	0,1812	0,8188	2,8072	0,6194	0,3806	0,0427
Gegenstrom	5	8,0448	0,1848	0,8152	2,8533	0,6238	0,3762	0,0346
Gleichstrom	5	4,7321	0,1773	0,8227	2,6879	0,599	0,401	0,0536
Gleichstrom	5	6,3918	0,1826	0,8174	2,733	0,6075	0,3925	0,0412
Gleichstrom	5	8,0528	0,1857	0,8143	2,7881	0,6138	0,3862	0,0337
Gegenstrom	5	4,0961	0,4088	0,5912	9,0744	0,9138	0,0862	0,1808
Gegenstrom	5	5,7314	0,4318	0,5682	9,2245	0,9164	0,0836	0,1403
Gegenstrom	5	7,3706	0,4451	0,5549	9,5129	0,9195	0,0805	0,1155
Gleichstrom	5	4,1051	0,4102	0,5898	9,0632	0,9116	0,088	0,179
Gleichstrom	5	5,7375	0,4326	0,5674	9,2801	0,9169	0,0831	0,1394
Gleichstrom	5	7,3783	0,4457	0,5543	9,5351	0,9198	0,0802	0,1146
Gegenstrom	9	1,821	0,1808	0,8192	1,5121	0,8855	0,1145	0,4531
Gegenstrom	9	3,229	0,2751	0,7249	1,7672	0,9098	0,0902	0,3542
Gegenstrom	9	4,7336	0,3279	0,6721	1,9242	0,9198	0,0802	0,2903
Gegenstrom	9	6,3096	0,3635	0,6365	1,9986	0,9251	0,075	0,2425
Gleichstrom	9	1,8524	0,1958	0,8042	1,478	0,8813	0,1187	0,4437
Gleichstrom	9	3,2458	0,2794	0,7206	1,7536	0,9082	0,0918	0,3508
Gleichstrom	9	4,7503	0,3306	0,6694	1,9188	0,9194	0,0806	0,2878
Gleichstrom	9	6,3239	0,3651	0,6349	2,0049	0,9255	0,0745	0,2408
Gegenstrom	9	6,6133	0,1742	0,8258	2,6722	0,9552	0,0448	0,8014
Gegenstrom	9	1,6821	0,458	0,542	3,3148	0,9733	0,0267	0,6636
Gegenstrom	9	3,1075	0,5949	0,4051	3,5168	0,9782	0,022	0,5341
Gegenstrom	9	4,6423	0,656	0,344	3,6158	0,98	0,2	0,4427
Gleichstrom	9	6,8279	0,202	0,798	2,6474	0,9542	0,0458	0,795
Gleichstrom	9	1,6878	0,4603	0,5394	3,3122	0,9731	0,0269	0,6642
Gleichstrom	9	3,1099	0,5954	0,4046	3,5598	0,9788	0,0212	0,5338
Gleichstrom	9	4,6425	0,6561	0,3439	3,6869	0,9811	0,0189	0,4427
Gegenstrom	9	2,7103	0,0966	0,9034	6,2148	0,6532	0,3468	0,1861
Gegenstrom	9	4,3223	0,1236	0,8762	6,7629	0,685	0,315	0,1355
Gegenstrom	9	5,9583	0,1399	0,8601	7,0812	0,7018	0,2982	0,1067
Gegenstrom	9	7,6022	0,1509	0,8491	7,2378	0,7105	0,2895	0,0874
Gleichstrom	9	2,7105	0,0966	0,9034	6,2137	0,6534	0,3466	0,186
Gleichstrom	9	4,3526	0,1306	0,8694	6,4688	0,6673	0,3327	0,1295
Gleichstrom	9	5,9848	0,1441	0,8559	6,8406	0,6892	0,3108	0,1027
Gleichstrom	9	7,6271	0,1537	0,8463	7,0466	0,701	0,299	0,0848

Tabelle A.12.: Ergebnisse Modellierung mittels statischem Modell in einem Tabellenkalkulationsprogramm.

A.4. Messwerte für die Mischgaspermeanz

Um den Einfluss der Gasmischung auf die vorhergehend bestimmten Messergebnisse von Reingaspermeanzen zu überprüfen, wurde die sogenannte Mischgaspermeanz bestimmt. Näheres hierzu und die grafische Darstellung der Ergebnisse kann Abschnitt [7.2.1](#) entnommen werden.

Retentat/Permeat gemessen	CH_4 [vol%]	CO_2 [vol%]	Pretenatate [bar]	Ppermeate [bar]	dP [mbar]	Tfeed [°C]	Vpoint MFC_1 [nl/min]	Vpoint MFC_2 [nl/min]	Vpoint MFC_5 [nl/min]	Vpoint MFM_3 [nl/min]	Vpoint MFM_4 [nl/min]
Retentat	77,3	21,4	10,0	1,1	27,2	38,0	3,51	1,50	0,02	0,62	4,57
Permeat	15,8	84,0	10,1	1,0	26,5	38,0	3,50	1,50	0,02	0,67	4,50
Retentat	71,1	27,4	10,0	1,1	14,2	38,1	1,50	1,50	0,02	1,05	2,02
Permeat	8,3	97,8	10,1	1,0	14,0	38,1	1,50	1,50	0,03	1,08	1,99
Retentat	50,8	51,0	10,1	1,2	18,7	38,1	1,20	2,80	0,03	1,84	2,39
Permeat	3,4	97,8	10,1	1,0	18,6	38,1	1,20	2,80	0,03	1,87	2,35
Retentat	51,8	50,1	10,0	1,2	19,0	42,9	1,21	2,80	0,03	1,91	2,29
Permeat	3,6	97,8	10,1	1,0	18,6	42,8	1,20	2,80	0,03	1,96	2,21
Retentat	72,2	26,7	10,0	1,1	14,2	42,9	1,49	1,50	0,03	1,10	1,94
Permeat	8,5	97,8	10,0	1,0	14,2	43,0	1,50	1,50	0,03	1,13	1,92
Retentat	77,3	21,7	10,0	1,1	27,4	42,9	3,48	1,50	0,03	0,68	4,48
Permeat	16,2	92,6	10,1	1,0	27,1	42,9	3,50	1,50	0,03	0,72	4,42

Tabelle A.14.: Übersicht über die Messwerte zur Berechnung der Mischgaspermeanzen

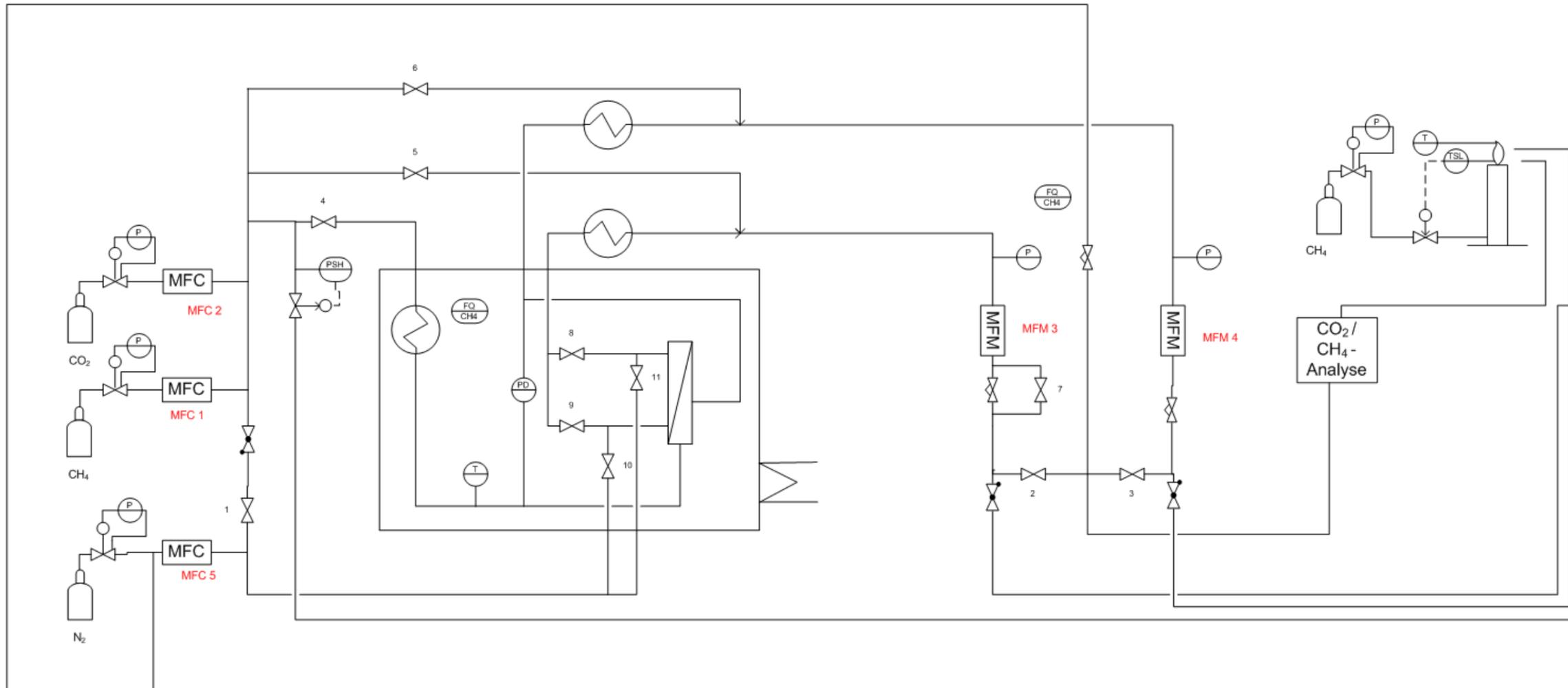


Abbildung A.1.: Fließbild des Teststands. Der Aufbau des Teststands ist in Kapitel 5 beschrieben.

Literaturverzeichnis

- [Figaro] *FIGARO Product Information: TGS 2611-00 - for the detection of Methane.* : *FIGARO Product Information: TGS 2611-00 - for the detection of Methane.* REV 02/05
- [Ullmann 2007] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Wiley Interscience / Hoboken, NJ, 2007
- [Ahmadi u. a. 2008] AHMADI, M. ; GOMES, V.G. ; NGIAN, K.: Advanced modelling in performance optimization for reactive separation in industrial CO_2 removal. In: *Separation and Purification Technology* 63 (2008), S. 107–115
- [Brooks 2000] BROOKS INSTRUMENT (Hrsg.): *Installations- und Bedienungsanleitung: BROOKS Smart-Serie (TMF) Massedurchflussmesser Modell 5860S, 5861S, 5863S, 5864S & Modell 5850S, 5851S, 5853S.* 541-F-AAA-Rev.F. Brooks Instrument, September 2000
- [Budd u. a. 2005] BUDD, P.M. ; MSAYIB, K.J. ; TATTERSHALL, C.E. ; GHANEM, B.S. ; REYNOLDS, K.J. ; MCKEOWN, N.B. ; FRITSCH, D.: Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity. In: *J. Membr. Sci* 251 (2005), S. 263
- [Car u. a. 2008] CAR, A. ; STROPNIK, C. ; YAVE, W. ; PEINEMANN, K.: Pebax/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO_2 separation: Performance with mixed gases. In: *Separation and Purification Technology* 62 (2008), S. 110 – 117
- [Cecopieri-Gómez u. a. 2007] CECOPIERI-GÓMEZ, M. ; PALACIOS-ALQUISIRA, J. ; DOMINGUEZ, J.M.: On the limits of gas separation in CO_2/CH_4 , N_2/CH_4 and CO_2/N_2 binary mixtures using polyimide membranes. In: *Journal of Membrane Science* 293 (2007), S. 53–65
- [Chung u. a. 1999] CHUNG, T. ; SHIEH, J. ; LAU, W. ; SRINIVASAN, M. ; PAUL, D.R.: Fabrication of multi-layer composite hollow fiber membranes for gas separation. In: *Journal of Membrane Science* 152 (1999), S. 211 – 225
- [Dortmundt u. Doshi 1999] DORTMUNDT, D. ; DOSHI, K.: *Recent Developments in CO_2 Removal Membrane Technology.* Technische Dokumentation UOP LLC / Des Plaines, IL, 1999
- [GEDruck 1994] DRUCK LIMITED (Hrsg.): *GE Druck STX 2100 Series Differential Pressure Transmitter User Manual.* K195 Issue No. 4. Druck Limited, 1994
- [Ettouney u. a. 1995] ETTOUNEY, Hisham M. ; AL-ENEZI, Ghazi ; HUGHES, R.: Modeling of enrichment of natural gas wells by membranes. In: *Gas Separation & Purification* 9 (1995), Nr. 1, 3 - 11. [http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)92170-H](http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214(95)92170-H). – ISSN 0950–4214. – Membrane enrichment;Permeating species;Permeability functions;Four component model;Binary model;Mole fractions;

- [Ettouney u. Majeed 1997] ETTOUNEY, Hisham M. ; MAJEED, U.: Effect of cell configuration on separation characteristics of gas mixtures by polymeric membranes. In: *Separation and Purification Technology* 11 (1997), S. 103–112
- [Favvas u. a. 2007] FAVVAS, E.P. ; KAPANTAIDAKIS, G.C. ; NOLAN, J.W. ; MITROPOULOS, A.Ch. ; KANELLOPOULOS, N.K.: Preparation, characterization and gas permeation properties of carbon hollow fiber membranes based on Matrimid 5218 precursor. In: *Journal of Materials Processing Technology* 186 (2007), S. 102 – 110
- [Friedl 2000] FRIEDL, A.: *Vorlesungsskriptum Thermische Verfahrenstechnik I.* 2000
- [Harasek 1997] HARASEK, Dipl.Ing M.: *Pervaporation and Membrane Distillation for the Removal of Organic Compounds from Aqueous Mixtures*, TU Wien, Diss., 1997
- [Harasek(2008)] HARASEK, M.: *Persönliche Mitteilung.* – 2008
- [Isermann 2002] ISERMANN, R.: *Mechatronische Systeme: Grundlagen.* Springer, 2002
- [Jana u. a. 2001] JANA, S. ; CHAKRABARTY, N.R. ; SARKAR, S.C.: Removal of Carbon Dioxide from Biogas for Methane. In: *Journal Energy Southern Africa* 12 (2001), S. 412–414
- [Kjeldsen 1993] KJELDEN, P.: Evaluation of gas diffusion through plastic materials used in experimental and sampling equipment. In: *Wat. Res.* 27 (1993), S. 121 – 131
- [Makaruk(2008)] MAKARUK, A.: *Persönliche Kommunikation.* – 2008
- [Makaruk u. a. 2008] MAKARUK, A. ; MILTNER, M. ; HARASEK, M.: Biogas upgrading and public grid supply dynamic modelling with process realisation. In: *Proceedings of 11th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, IN PRESS, Prague*, 2008
- [Miltner u. a. 2008] MILTNER, M. ; MAKARUK, A. ; HARASEK, M.: Development and Application of Control Techniques for a novel Biogas Upgrading Process using modern Dynamic Simulation Tools. In: *Proceedings of International Multi-Conference on Engineering and Technological Innovation, Orlando*, 2008
- [Noble u. Stern 1995] NOBLE, R. (Hrsg.) ; STERN, S. (Hrsg.): *Membrane Separations Technology; Principles and Applications.* Elsevier Science / Amsterdam New York, 1995
- [Park u. Paul 1997] PARK, J.Y. ; PAUL, D.R.: Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. In: *J. Membr. Sci* 125 (1997), S. 23
- [Pourafshari Chenar u. a. 2006] POURAFSHARI CHENAR, M. ; SOLTANIEH, M. ; MATSUURA, T. ; TABE-MOHAMMADI, A. ; FENG, C.: Gas permeation properties of commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes. In: *Separation and Purification Technology* 51 (2006), S. 359 – 366
- [Rautenbach 1997] RAUTENBACH, R.: *Membrantrennverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung.* Springer Verlag / Berlin Heidelberg, 1997
- [Richter 1987] RICHTER, E.: Industrial Processes for Gas Separation by Pressure Swing Adsorption. In: *Erdöl, Erdgas, Kohle, Petrochemie* 40 (1987), S. 432–438

- [Robeson 1991] ROBESON, L.M.: Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. In: *J. Membr. Sci.* 62 (1991), S. 165
- [Robeson 2008] ROBESON, L.M.: The upper bound revisited. In: *Journal of Membrane Science* 320 (2008), S. 390 – 400
- [Samhaber] SAMHABER, Wolfgang M.: Erfahrungen und Anwendungspotential der Nanofiltration. In: *VDI Wissensforum Membrantechnik in der Prozessindustrie*
- [Schwarz u. a. 2004] SCHWARZ, M. ; FRIEDL, A. ; HARASEK, M.: *Gastrennung mittels Membrantrennverfahren - Untersuchung der Verwendung von Polyimidmembranen bei Erdgas und Biogas*, Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, Diss., 2004
- [Scott 1995] SCOTT, K.: *Handbook of Industrial Membranes*. Elsevier Science / Amsterdam New York, 1995
- [Tanaka u. a. 1992] TANAKA, K. ; OKANO, M. ; TOSHINO, H. ; KITA, H. ; OKAMOTO, K.I.: Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl substituted phenylenediamines. In: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 30 (1992), S. 907
- [Watanabe 1999] WATANABE, H.: CO_2 removal from synthetic natural gas for city gas use. In: *Journal of Membrane Science* 154 (1999), S. 121–126