

**DISSERTATION****AUFBEREITUNG VON WASSERSTOFF AUS DER  
BIOMASSEVERGASUNG MITTELS MEMBRANTECHNOLOGIE**

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.

Hermann Hofbauer

und der Betreuung von Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek

am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

E166

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing David Gerhard Konlechner

Matrikel-Nr.: e0325341

Obermüllnerstraße 2A/4/2

1020 Wien

Wien, am

## Prüfungskommission

Vorsitz: Univ. Prof. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Anton Friedl

Erstprüfer: Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer

Zweitprüfer: Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Pfeifer

## Kurzfassung

Wasserstoff wird als wichtiger Bestandteil im „grünen“ Energiemix der Zukunft gesehen. Die Erforschung nachhaltiger Herstellungsverfahren ist daher ein logischer und wichtiger Schritt. Die Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung stellt eine industrieerprobte Plattformtechnologie dar, auf deren Basis im Zuge des Polygeneration-Konzepts mehrere chemische Produkte, Elektrizität und Wärme ausgehend von Biomasse, erzeugt werden können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Abtrennung von nachhaltig produziertem Wasserstoff aus dem Produktgas der Biomassedampfvergasung unter Anwendung der Gaspermeation. Es wurde in mehr als 1200 Versuchsstunden Wasserstoff aus dem vom Biomassekraftwerk Oberwart stammenden Gas abgetrennt und bis zur in einer Brennstoffzelle benötigten Qualität gereinigt. Zur Erreichung der benötigten Reinheit sind mehrere Prozessschritte erforderlich und die Gaspermeation stellt einen dieser Schritte dar.

Die erforderlichen Untersuchungen wurden an einem eigens für die Gaspermeation entwickelten Versuchsstand durchgeführt. Weiters erfolgte die Umsetzung von wesentlichen Erweiterungen des Versuchsaufbaus, welche verschiedene Versuche erst ermöglichten. Die Implementierung industrieller Prozessgasanalytik, der Einbau einer Gasvorwärmung, der Ausbau auf ein zweistufiges System mit beheizbaren Membranmodulen sowie die Zusammenführung der Steuerung aller Systeme in einem professionellen Prozessautomationssystem stellen die wesentlichsten Schritte dar.

Im Zuge der Arbeit galt es das Trennverhalten zweier industrieller, seitens Air Liquide<sup>®</sup> bereitgestellter Hohlfasermembranmodule unter Labor- und Industriebedingungen zu untersuchen. Die Module wurden mit Reingasen aus Flaschen sowie mit Prozessgas betrieben. Versuchsserien, bei denen Druck, Temperatur und Zuflussmenge variiert wurden, bildeten die Grundlage für die Charakterisierung der Trennleistung. Durch Versuche mit einer einstufigen sowie mit einer zweistufigen Membrananordnung erfolgte die grundsätzliche Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Gaspermeation für die Abtrennung von Wasserstoff aus Produktgas. Langzeitversuche führten zur Überprüfung der Prozessstabilität in

Bezug auf Alterungs- bzw. Verunreinigungseffekte der eingesetzten Hohlfasermembranmodule. Besonders zu erwähnen ist die Nutzung von Gas aus einer industriellen Biomassedampfvergasungsanlage. Die untersuchten Membranen wurden somit realen Bedingungen ausgesetzt, die Schwankungen in der Zusammensetzung sowie Spurengase und Verunreinigungen beinhalteten.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass sich Membranen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen gut zur Abtrennung von Wasserstoff aus Produktgas eignen. Während der gesammelten Betriebsstunden konnte keine Abnahme der Trennleistung der eingesetzten Module beobachtet werden.

Neben der Arbeit mit kommerziellen Membranwerkstoffen erfolgten auch erste Vorversuche mit dem Ziel, ein revers selektives Material zum Einsatz zu bringen, bei welchem der Wasserstoff auf der Druckseite verbleibt.



## Abstract

Hydrogen is considered as important component of an environment-friendly energy mix for future generations. Thus research on sustainable hydrogen production processes is a logical effort. The dual fluidized bed biomass steam gasification process is a state of the art technology. By following the polygeneration concept, this process can be used as reliable starting point for the production of several chemical products, electricity and heat out of renewable resources.

The work in hand has its focus on the separation of sustainably hydrogen from the product gas of the biomass steam gasification process. For executing this task the gas permeation technology was used. The gas source for all experiments performed was a bypass stream from the biomass steam gasification plant located in Oberwart, Burgenland. Experiments were executed for in total more than 1200 operation hours and the generated hydrogen reached fuel cell specification. To reach this goal, several process steps were necessary and gas permeation was one of them.

The experiments were executed with a tailor made installation for gas permeation. Within the ongoing work this setup was upgraded to enable several tests. With this procedure a process gas analyzer, a gas preheating device, shell heated membrane modules and a second membrane stage were implemented. The control of all these devices as well the already installed ones was merged in a professional process control system.

In the frame of this work, the separation performance of two hollow fiber polymer membrane modules prepared by Air Liquide® was investigated. The testing took place under laboratory and industrial site conditions and sample gas was taken from gas cylinders as well as from a bypass stream of the plant. Parameter variation experiments using real process gas and including pressure, temperature and flow variation were the basis for the performance characterization of the modules. In one-stage and two-stage experiments the performance of gas permeation technology for separation hydrogen from product gas from the biomass steam gasification was evaluated.

During long term experiments with process gas the process reliability was investigated. A special interest was given to scaling or aging effects of the used

hollow fiber membrane modules. It has to be highlighted that the experiments were executed under real process conditions, including fluctuation and gas composition and also stressing the modules with trace gas components from biomass gasification process.

The results show that the gas permeation process is well-suited for the separation of hydrogen from the product gas of biomass gasification process. Throughout the whole duration of the experiments, no performance decrease of the membrane modules could be measured.

Beside the experiments with commercial membranes also first preliminary experiments for producing reverse selective membrane materials were executed. The target was to develop a membrane material which holds the hydrogen on the pressure side and allows the carbon dioxide to permeate through the membrane.

## **Danke!**

### Der österreichischen Forschungsförderung

Der FFG Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH

...die durch die Unterstützung im Zuge der 5. Ausschreibung Neue Energien 2020 die erforderlichen Mittel bereitstellte.

### Meinen Betreuern

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer

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

...die mir die Möglichkeit gegeben haben diese wissenschaftliche Arbeit zu verfassen und durch die richtigen Impulse oft weiterhalfen.

### Meinen Kollegen:

Dipl. Ing. Martin Miltner

Dr. techn. Aleksander Makaruk

Dipl. Ing. Christian Jordan

Dr. techn. Nicolás Felipe Díaz Pérez

Dr. techn. Silvester Fail

Dipl. Ing. Michael Kraussler

Dipl. Ing. Robert Bardolf

...die mir bei den praktischen Versuchen in Oberwart, den Anlagenmodifikationen, der Datenauswertung und anderen Herausforderungen im Zuge der gemeinsamen wissenschaftlichen Tätigkeit zur Seite gestanden sind. Der an der TU Wien vorhandene Teamgeist unter den Doktoranden ist etwas Besonderes und ich bin froh, dass ich daran teilhaben durfte.

### Den Projektpartnern

Dr.-Ing. Marius Hackel, Air Liquide Forschung und Entwicklung GmbH

Dr. Klaus Bosch, Energie Burgenland AG

...die durch die Bereitstellung von Material und Infrastruktur sowie mit praktischen Anmerkungen im Zuge der Projektbesprechungen wesentlich zum Erfolg der Arbeit beitrugen.

Meinen Eltern

Gerhard und Monika Konlechner

...die mir durch Ihre Unterstützung in jeder Lebenslage den Weg bis hin zu dieser Arbeit erst ermöglichten.

Meiner Frau

Cornelia

...die den Weg des Doktorats schon vor mir beschritt und mir somit mit viel Erfahrung zur Seite stehen konnte. Bei manch Gläschen gutem Wein konnten die Sorgen eines Doktoranden erfolgreich zerstreut werden und es wurden auch Lösungen für so manche wissenschaftliche Hürde gefunden.

## Inhaltsverzeichnis

1	Hintergrund und Motivation.....	1
2	Membrantechnik in der Gasseparation .....	2
2.1	Geschichte.....	2
2.2	Stand der Technik zur H <sub>2</sub> -Abtrennung aus Gasen mittels Polymermembranen	4
2.2.1	H <sub>2</sub> -selektive Membranen (glasartige Polymerwerkstoffe).....	5
2.2.2	H <sub>2</sub> -revers selektive Membranen (gummiartige Polymerwerkstoffe).....	8
2.3	Theorie .....	12
2.3.1	Gastransportmechanismus .....	12
2.3.2	Berechnung von Fluss, Permeabilität, Permeanz und Selektivität .....	13
2.3.3	Permeabilität von unterschiedlichen Gasen.....	15
3	Rahmenbedingungen und angrenzende Technologie .....	18
3.1	Das Polygeneration-Konzept.....	18
3.2	Überblick Vergasungstechnologie .....	20
3.3	Biomassevergasung im Kraftwerk Oberwart.....	24
3.4	Umgesetzte Prozessketten und getestete Verschaltungen .....	27
3.4.1	Wäscher-Membran-PSA-Brennstoffzelle .....	27
3.4.2	Wassergas-Shift-Wäscher-Membran-PSA .....	29
3.5	Im Versuchsaufbau eingesetzte Technologien .....	31
3.5.1	Wassergas-Shift.....	31
3.5.2	Wäscher.....	33
3.5.3	Membran.....	35
3.5.4	Druckwechseladsorption.....	37
3.5.5	Brennstoffzelle .....	39
4	Eingesetztes Material und Methoden.....	41
4.1	Air Liquide <sup>®</sup> -Membranmodule.....	41
4.2	GP3-Versuchsaufbau .....	43
4.2.1	Einstufige Verschaltung .....	44
4.2.2	Zweistufige Verschaltung.....	50
4.2.3	Kompressor.....	52

4.2.4	Pulsationsdämpfer .....	53
4.2.5	Gaskühler und Wärmevershub .....	53
4.2.6	Luftkühler .....	55
4.2.7	Adsorber (ADS) und Filter.....	55
4.2.8	Gasheizung.....	56
4.2.9	Membranmodule .....	58
4.2.10	Ventile .....	58
4.2.11	Gasanalyse .....	58
4.2.12	Messtechnik .....	62
4.2.13	Prozessautomation .....	66
4.3	Revers selektive Membran .....	67
4.3.1	Herstellung.....	67
4.3.2	Versuchsaufbau .....	68
5	Durchgeführte Versuche und erhaltene Ergebnisse .....	70
5.1	Reingas-Experimente .....	70
5.1.1	Modul A – Ergebnisse Reingasexperimente.....	73
5.1.2	Modul B – Ergebnisse Reingasexperimente.....	76
5.1.3	Modul A / B – Vergleich Module.....	77
5.2	Realgasexperimente.....	79
5.2.1	Modul A – Parametervariation einstufig.....	79
5.2.2	Modul A – Beständigkeit der Membran gegenüber Spurengase .....	88
5.2.3	Modul A – Dauerversuche einstufig mit Kraftwerksgas .....	91
5.2.4	Modul A – Dauerversuch mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess .....	100
5.2.5	Modul B – Parametervariation einstufig .....	109
5.2.6	Modul A+B – Zweistufiger Membranbetrieb.....	119
5.2.7	Simulation des zweistufigen Membranbetriebs.....	124
5.3	Revers selektive Membran Reingas-Experimente .....	131
6	Schlussfolgerungen und Ausblick .....	132
7	Verzeichnisse.....	137
7.1	Abbildungsverzeichnis .....	137
7.2	Diagrammverzeichnis .....	139

7.3	Tabellenverzeichnis .....	141
7.4	Formel und Abkürzungsverzeichnis.....	144
8	Referenzen .....	146

## 1 Hintergrund und Motivation

Die weltweite Energiewirtschaft befindet sich aktuell in einem Umbruch und die weiteren Entwicklungen sind schwer vorherzusehen. Im Zuge des Umstiegs der Gesellschaft auf nachhaltige Energieträger darf davon ausgegangen werden, dass das Element Wasserstoff seinen Platz haben wird [1]. Im Moment wird Wasserstoff hauptsächlich aus fossilen Rohstoffquellen und somit nicht CO<sub>2</sub> neutral produziert [2]. Aktuell werden weltweit mehr als 600 Milliarden Nm<sup>3</sup> Wasserstoff pro Jahr hergestellt und verbraucht. Betrachtet man die aktuellen Produktionskosten, so liegen diese je nach Quelle zwischen 0,03 €/kWh für die Erdgasreformierung und 0,75 €/kWh bei mittels Photovoltaik-Strom betriebener Elektrolyse. Aus der Biomassevergasung stammender Wasserstoff erreicht an dieser Stelle mit 0,04 bis 0,09 €/kWh einen vergleichsweise konkurrenzfähigen Wert [3]. Im Zuge der angestrebten Energiewende werden aktuell eine Vielzahl an verschiedensten Forschungsarbeiten durchgeführt, die die Bereitstellung von nachhaltigem Wasserstoff und die Evaluierung dieser Prozesse zum Ziel haben [4-10].

Das Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien hat eine lange Tradition in der Biomassevergasung und der Herstellung von wasserstoffreichem Produktgas. Die dabei entwickelten Prozesse wurden bereits in kontinuierlich arbeitenden Industrieanlagen umgesetzt und versorgen die Bevölkerung mit Strom und Wärme [11, 12]. Aufbauend auf den etablierten Systemen und Anlagen werden verschiedenste Forschungsarbeiten durchgeführt, um das bisher Geschaffte kontinuierlich zu verbessern und weiterzuentwickeln. [13-15].

Auf Basis der etablierten Technologie und der Verfügbarkeit eines nachhaltig produzierten, wasserstoffreichen Produktgasstroms ergibt sich eine Vielzahl an Möglichkeiten. Die Motivation hinter der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Wertschöpfungskette des zur Verfügung stehenden und erprobten Vergasungssystems sukzessive zu erweitern. Unter Anwendung des „Polygeneration-Konzepts“ soll nachhaltig hergestellter Wasserstoff mittels Gaspermeation aus dem Produktgasstrom abgetrennt und somit ein Mehrwert geschaffen werden. Der gewonnene Wasserstoff steht dann in reiner Form für die weitere stoffliche oder energetische Nutzung zur Verfügung.



## 2 Membrantechnik in der Gasseparation

### 2.1 Geschichte

Es soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die Entwicklung der Membrantechnik gegeben werden. Beginnend mit der Beobachtung, dass Komponenten eines homogenen Gemischs unterschiedlich gut durch eine für dicht gehaltene Membran diffundieren, bis hin zu modernen Hohlfasermembranen.

Membranen und Membranmaterialien zeichnen sich ganz allgemein dadurch aus, dass sie den Fluss verschiedener chemischer Stoffe durch die Membran unterschiedlich stark limitieren. Diese Eigenschaft wird in der Trenntechnik eingesetzt, da durch das unterschiedliche Diffusionsverhalten der Stoffe ein Anreicherungsschritt erzielt werden kann. Das Prinzip ist für gasförmige und flüssige Stoffe anwendbar, zeichnet sich durch seine Schlichtheit aus und kommt bei einer immer größeren Anzahl von Trennaufgaben zum Einsatz [16]. Abbildung 1 zeigt schematisch die Funktion der Membran im Zuge einer beliebigen Trennaufgabe.

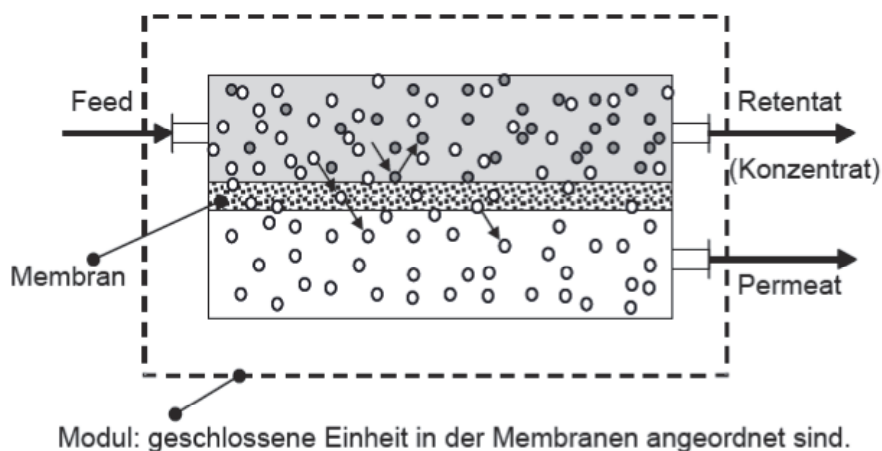


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranverfahren [16]

In der Natur der Zelle ist der Membrantrennprozess seit jeher ein Erfolgskonzept [17], und auch geschichtlich gesehen ist die Fähigkeit von Membranen, Stoffe unterschiedlich schnell passieren zu lassen, schon lange bekannt. So dokumentierte Jean Antoine Nollet bereits im 18. Jahrhundert. seine Beobachtungen zur Durchlässigkeit biologischer Membranen [18]. Bis Mitte des 20. Jahrhunderts kamen Membranen praktisch ausschließlich in Laboratorien zur Anwendung und hatten keine praktische, großindustrielle Bedeutung. Mit der fortschreitenden Entwicklung

von Polymerwerkstoffen erlebte auch die Membrantechnik einen Entwicklungsschub. Mit Ende des 2. Weltkrieges begann die Anwendung von Membranen zur Wasseraufbereitung, die mit Mitte der 60er Jahre in industriell betriebenen Prozessen umgesetzt wurde [19]. Dies konnte vor allem durch die Entwicklung des Loeb-Sourirajan-Prozesses erreicht werden, welcher die Produktion defektfreier anisotroper Membranen ermöglichte [20]. Parallel erfolgte bereits beginnend mit Mitte der 40er Jahre des vorigen Jahrhunderts die Entwicklung von Membranen für die Blutreinigung, die einen großen Absatzmarkt hatten und somit die Membrantrenntechnik deutlich voranbrachten [21].

Das in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gekommene Prinzip der Gaspermeation unter Anwendung von Hohlfasermembranen ist etwas jüngeren Datums und wurde Anfang der 1980er Jahre entwickelt. Den wesentlichen Durchbruch stellte dabei die Entwicklung von Mehrschichtmembranen dar. Eine poröse Trägerschicht sorgt für die nötige Stabilität der Hohlfasern, behindert aber den Gastransport nur unwesentlich. Die darauf applizierte, dünne selektive Schicht ist für die erwünschte Gastrennung verantwortlich. Durch diesen Aufbau ist es möglich, hohe Selektivitäten in Kombination mit hohen Durchflüssen zu erzielen, wodurch die wirtschaftliche Umsetzung der Gaspermeationstechnik erst möglich wurde [22]. Der Einsatz von beschichteten Hohlfasern kann als Stand der Technik angesehen werden [23-26], und auch die angewandte Forschung setzt auf das System der beschichteten Hohlfasern zur Erfüllung einer immer größeren Anzahl von Trennaufgaben mit immer besseren Trennleistungen [27]. Abbildung 2 zeigt zur Verdeutlichung des Konzepts eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Schnittes durch eine Mehrschichtmembran. Die einzelnen Schichten sowie die Poren, die den einfachen Gastransport hin zur selektiven Schicht ermöglichen, sind darin deutlich zu erkennen.

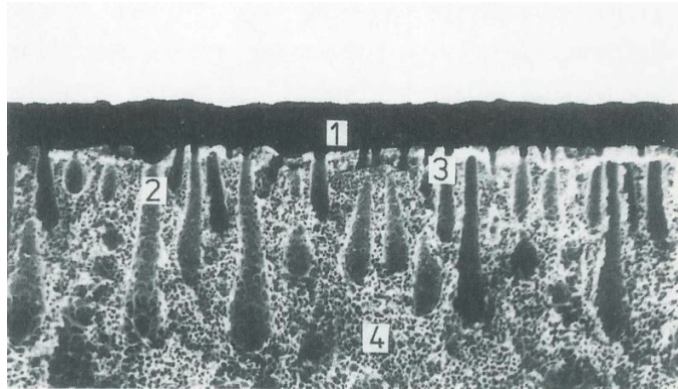


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Silikon-Polysulfon-Mehrschichtenmembran. Silikon-Membran (1), aktive Schicht der Polysulfon-Membran (2), Silikon-Porenverschluss (3), Poren in der Polysulfon-Membran (4) [28].

## 2.2 Stand der Technik zur H<sub>2</sub>-Abtrennung aus Gasen mittels Polymermembranen

In diesem Kapitel wird der aktuelle Entwicklungsstand der Wasserstofftrenntechnik mittels Membranen zusammengefasst. Neben exemplarischen Beispielen aus der Forschung wird vor allem auf die aktuell am Markt verfügbaren Systeme verwiesen. Diese Membranen verschiedener Anbieter stehen zur Lösung verfahrenstechnischer Aufgaben zur Verfügung und sind daher für den Einsatz in Pilot- und Demoanlagen relevant.

Wasserstoff stellt mit einem Moleküldurchmesser des H<sub>2</sub>-Moleküls von ca. 240 pm und einer Moleküllänge von ca. 314 pm eines der kleinsten existierenden Moleküle dar. Das Methanmolekül als Kugel betrachtet hat einen Durchmesser von ca. 385 pm und auch Kohlenmonoxid mit einem Durchmesser von ca. 300 pm und einer Länge von ca. 540 pm ist deutlich größer als Wasserstoff. (Die angegebenen Molekülgrößen wurden auf Basis Van der Waals Radien und Bindungslängen auf Basis von Literaturdaten abgeschätzt [29].) Das Bestreben, Wasserstoff unter Nutzung seiner geringen Molekülgröße von anderen Gasen zu trennen, ist somit naheliegend und wird auch praktisch umgesetzt. In der Membrantechnik stehen für diese Trennaufgabe Polymere als auch metallische Membranwerkstoffe zur Verfügung.

Als Beispiel für metallische Membranwerkstoffe kann Palladium (Pd) genannt werden, mit welchem bei hohen Temperaturen sehr hohe Wasserstoffqualitäten erzielt werden können [30]. Da in der durchgeführten Arbeit ausschließlich

Polymermembranen zur Anwendung kommen, wird in der kurzen Zusammenfassung in diesem Kapitel im Weiteren lediglich auf dieses System hingewiesen.

### 2.2.1 $H_2$ -selektive Membranen (glasartige Polymerwerkstoffe)

Der Großteil der für die Membranherstellung eingesetzten Polymerwerkstoffe in der Gastrenntechnik hält die größeren Gasmoleküle zurück. Das kleine Wasserstoffmolekül weist somit höhere Diffusionsraten als die größeren Moleküle auf, womit ein für die Trennung anwendbares Unterscheidungsmerkmal gegeben ist. Nachteil dieses Systems ist, dass der Wasserstoffproduktstrom bei geringerem Druck anfällt und somit für viele Anwendungen ein zusätzlicher, energieintensiver Kompressionsschritt erforderlich ist.

Ein weiterer zu erwähnender Punkt ist, dass Kohlendioxid trotz seiner deutlich größeren Molekülabmessungen in vielen Polymermembranwerkstoffen ein gutes Diffusionsvermögen aufweist. Dies hat zur Folge, dass der  $H_2/CO_2$ -Anreicherungsfaktor geringer ausfällt und die  $H_2/CO_2$ -Trennung eine Herausforderung darstellt. Da bei der Wasserstoffabtrennung mittels Membranen die Separation der Gaspaarung  $H_2/CO_2$  am schwierigsten zu bewerkstelligen ist, wird im Weiteren besonderes Augenmerk darauf gelegt.

Nichtsdestotrotz stellt dieses System den Stand der Technik dar und die Mehrzahl der aktuell kommerziell verfügbaren Membranwerkstoffe folgt diesem Prinzip.

### **Forschung**

Es findet laufend Forschungsarbeit statt, die eine Optimierung der Membranmaterialeigenschaften und eine damit verbundene Verbesserung der Trenneigenschaften mit dem Zielprodukt Wasserstoff hat. Polyimide haben sich als vielversprechende Basis für eine Vielzahl an Aufgaben in der Gastrenntechnik herausgestellt. Die Abtrennung von Wasserstoff stellt lediglich eine davon dar. Die Anzahl an Publikationen steigt seit den 1970er Jahren stetig an und es wird neben chemischen Verbesserungen der Polymerstruktur auch der Einsatz von Füllstoffen getestet, die zu einer Optimierung der Trenneigenschaften führen sollen. [31]

In Tabelle 1 sind exemplarisch aus der aktuellen Forschung stammende Ergebnisse für die  $H_2/CO_2$ -Trennaufgabe angeführt. Die in Barrer angegebenen Werte zeigen die

Permeabilität des eingesetzten Materials. Bei den in GPU angeführten Werten handelt es sich um Permeanzen. Der Unterschied beider Kenngrößen besteht darin, dass bei der Permeabilität die Stärke der selektiven Trennschicht berücksichtigt. Die Permeanz charakterisiert den eingesetzten Membranwerkstoff, zwecks Vereinfachung, unabhängig von der selektiven Trennschicht.

Es ist zu erkennen, dass die unterschiedlichen Materialien einen sehr großen Einfluss auf die Trennleistung haben. Neben den reinen Trenneigenschaften sind aber für die industrielle Anwendung auch Punkte wie die Verarbeitbarkeit und Langzeitstabilität wesentlich. Dies ist auch der Grund dafür, dass die angeführten Werte von kommerziell verfügbaren Membranmaterialien oft noch nicht erreicht werden.

**Tabelle 1: Exemplarische Auswahl an Ergebnissen aus Forschungsarbeiten, in welchen die Wasserstoffabtrennung mittels verschiedener Polymerwerkstoffe untersucht wurde.**

Membran	Permeabilität [Barrer] / Permeanz [GPU]		Selekt.
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
6 FDA-duren [32]	518,5 [Barrer]	468,5 [Barrer]	1,1
CL 6 FDA-duren [32]	116,7±4,7 [Barrer]	4,6±0,7 [Barrer]	24,3±1,8
Polybenzimidazol bei 250°C [33]	4,670 [GPU]	0,108 [GPU]	43,0
Modifizierte P84 <sup>®</sup> [34]	0,374 [GPU]	0,023 [GPU]	16,3
Matrimid <sup>®</sup> 5218 [35]	23,9 [GPU]	6,1 [GPU]	3,9

### Kommerzielle Verfügbarkeit

**Air Liquide<sup>®</sup>** bietet seine auf Polyimid basierende Hohlfasermembran zur Gastrennung unter dem Markennamen MEDAL<sup>®</sup> an. Dieses Membransystem stellt auch die Grundlage der vorliegenden Arbeit dar, in der die Anwendbarkeit der MEDAL<sup>®</sup>-Membran für die Abtrennung von Wasserstoff aus Vergasergas [36] untersucht wurde. Neben dieser neuen Anwendung wird die MEDAL<sup>®</sup>-Membrantechnologie standardmäßig für die N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Trennungen eingesetzt. Das Rückführen von reinen Wasserstoffströmen sowie die Einstellung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses in Raffinerieanwendungen stellen weitere wesentliche Anwendungsgebiete dar [23]. Ein Anwendungsbeispiel aus der Industrie ist der Einsatz der MEDAL<sup>®</sup>-Membran für die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Erdgas. Eine Literaturstelle beschreibt die Behandlung von 130.000 m<sup>3</sup>/h Erdgas, bei der die CO<sub>2</sub> Konzentration von 18 %(v/v) auf 3 %(v/v) reduziert wird [37].

**UBE Group<sup>®</sup>** ist ebenfalls ein Unternehmen, welches polyimidbasierte Membranen für die Abtrennung von N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> zur Gastrocknung sowie zur Wasserstoffseparation anbietet. Es handelt sich um Hohlfasermembranen, bei welchen eine dichte selektive Schicht auf einem porösen Support aufgebracht ist [25]. In einer Veröffentlichung zur CO<sub>2</sub> Abtrennung aus Rauchgas und parallelen Wasserstoffgewinnung [38] wurden die in Tabelle 2 angeführten Permeabilitätskoeffizienten der von UBE produzierten Membranen angegeben. Bei den angegebenen Werten handelt es sich wiederum um Herstellerdaten, die herstellerseitig nicht zur Verfügung stehen. Auf Basis der im Zuge der Arbeit gewonnenen Erfahrung ist davon auszugehen, dass es sich bei den angeführten Werten um Daten für Reingasversuche handelt. Für die Anwendung mit Mischgasen werden erfahrungsgemäß geringere Selektivitäten erzielt.

Tabelle 2: Literaturwerte zum Trennverhalten von UBE Industries Limited Hohlfasermembranen [38]

Gas	Permeabilitätskoeffizient [m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> .h.bar)]
H <sub>2</sub> O	2.7
H <sub>2</sub>	0,3
CO	3.10 <sup>-3</sup>
CO <sub>2</sub>	3.10 <sup>-2</sup>
N <sub>2</sub>	1,6.10 <sup>-3</sup>
Ar	3.10 <sup>-3</sup>

Die PRISM<sup>®</sup>-Membranen des Unternehmens **AIR PRODUCTS<sup>®</sup>** sind, wie in der Gastrenntechnik üblich, in Modulbauweise ausgeführt. Die Module beinhalten wie in Abbildung 3 dargestellt Hohlfasern, die fix verklebt sind. Das PRISM<sup>®</sup>-System eignet sich zur Stickstoffherstellung, Lufttrocknung, Biogasaufbereitung, Sauerstoffanreicherung sowie zur Wasserstoffrückgewinnung [24].



Abbildung 3: Schnitt durch ein PRISM<sup>®</sup>-Membranmodul [24]

**EVONIK<sup>®</sup>** bietet mit seiner SEPURAN<sup>®</sup>-Membran [26] ebenfalls ein System auf Basis von Polymerhohlfasern am Markt an. Aktuell erfolgt der Einsatz in den Bereichen Biogas-, Stickstoff- und Heliumaufbereitung. Es ist davon auszugehen, dass es zukünftig auch zu einer Erweiterung der Anwendungsbereiche kommt und dieses System ebenfalls für Wasserstoffanwendungen eingesetzt wird.

### 2.2.2 *H<sub>2</sub>-revers selektive Membranen (gummiartige Polymerwerkstoffe)*

Obwohl der Ausdruck „revers selektive Membran“ kein normierter Standardausdruck ist, kommt er doch immer wieder auch in der Literatur vor [39]. Es ist eine Trivialbezeichnung, die den Umstand, dass größere Moleküle wie CO<sub>2</sub> die Membran passieren können und kleinere wie H<sub>2</sub> zurückgehalten werden, jedoch gut beschreibt.

Revers selektive Membranen eignen sich gut für die sonst mit der Membrantechnik schwer zu bewerkstellende CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Trennung [40-42]. Ein weiterer Vorteil beim Einsatz dieser Membranmaterialien besteht darin, dass der Wasserstoff druckseitig anfällt. Es kann somit ein energieaufwendiger erneuter Kompressionsschritt [43] des Wasserstoffs für Lagerung, Einleitung ins Verteilernetz und die Anwendung ausbleiben und es ist eine geringere Druckdifferenz zu überwinden. [44, 45].

## **Forschung**

Mit dem gesteigerten Interesse an Wasserstoff als Energieträger und Speichermedium für Strom [46] geht auch ein erhöhtes Interesse an revers selektiven Membranmaterialien einher. Im Zuge verschiedener Forschungsarbeiten stellt beispielsweise Pebax<sup>®</sup> einen möglichen Werkstoff für dünne CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selektive Schichten dar. Ein weiterer Ansatz zum Erreichen beschriebener Trenneigenschaften ist der Einsatz von Polymeren auf Basis von Polyvinylalkohol, in welche Aminogruppen eingebaut werden. Die Aminogruppen binden das CO<sub>2</sub> und der Druckunterschied zwischen Feed- und Permeatseite sorgt für die Bereitstellung der benötigten Triebkraft. [42, 47, 48]

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Trenneigenschaften verschiedener revers selektiver Polymerwerkstoffe. Bei den angeführten Typen handelt es sich um „Supported Liquid Membranes“ (SLM), bei denen die für den Gastransport relevante Substanz von einem porösen Trägermedium aufgenommen wird. Der Xlinked Typ besagt, dass die eingesetzten Polymere quervernetzt sind und somit ein mechanisch stabilerer Membranwerkstoff zustande kommt, der auch als selektive Schicht auf einen Träger aufgebracht werden kann.



Tabelle 3: Trenneigenschaften verschiedener revers selektiver Polymerwerkstoffe [49]

Polymer	Typ	Permeabilität [Barrer]		Selektivität
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
<b>PEGDME</b> Poly(Ethylenglykol)- Dimethylether	SLM	814	74	11,1
<b>PTMEGDAC</b> Poly(Tetramethylen - ether-glykol) Diacetat	SLM	956	109	8,9
<b>GTA</b> Glycerol Triacetate	SLM	1844	213	8,7
<b>PPGDME</b> Polypropylenglykol Dimethylether	SLM	518	88	5,9
<b>PDMS(5 cSt)</b> Perfluoropolyether	SLM	2194	617	3,6
<b>PDMS(100 cSt)</b> Perfluoropolyether	SLM	1517	414	3,7
<b>PBGDAc</b> Polybutylenglykol Diacetat	SLM	289	88	3,3
<b>PFPE GPL100</b> Perfluoropolyether von Greenfield Polymers	SLM	1220	418	2,9
<b>PFPE GPL107</b> Perfluoropolyether von Greenfield Polymers	SLM	283	143	2,0
<b>PAO</b> Poly-3-Acetoxy Oxetan	SLM	47	16	2,9
<b>PTMEGDA</b> Poly(Tetramethylen - ether-glykol) Diacrylate	Xlinked	329	58,6	5,6
<b>PEGDA</b> Polyethylenglykol Diacrylate	Xlinked	52	11	4,7
<b>PDMS</b> Perfluoropolyether	Xlinked	2848	813	3,5
<b>PPGDA</b> Polypropylenglykol Diacrylate	Xlinked	103	36	2,8
<b>PFPE</b> Perfluoropolyether	Xlinked	338	203	1,7
<b>PBGDA</b> Polybutylenglykol Diacrylate	Xlinked	21	12	1,64

### Kommerzielle Verfügbarkeit

Die Menge der am Markt verfügbaren Membranen mit revers selektiven Trenneigenschaften ist aktuell noch überschaubar.

**MTR (Membrane Technology & Research)** bietet mit seiner Polaris<sup>®</sup>-Membran [50] ein System zur CO<sub>2</sub> Abtrennung an, welches bei einer CO<sub>2</sub> Recovery von 50 bis 80 % CO<sub>2</sub> Reinheiten von bis zu 95 % (v/v) erreichen kann. In einem im Journal of Membrane Science veröffentlichten Artikel erfolgt eine detaillierte Vorstellung des von MTR angebotenen Wickelmoduls sowie dessen Entwicklung von Labor bis zur Pilotanlage mit einer Leistung von 227 kg/h Syngas [51].

Das Unternehmen **MedArray** vertreibt kleine Membranmodule unter dem Namen PermSelect<sup>®</sup> mit revers selektivem Trennverhalten sogar in einem Online-Shop. Die zum Einsatz kommenden Hohlfasern bestehen aus PDMS und die zur Verfügung stehenden Module weisen eine Fläche von 10 cm<sup>2</sup> bis 2,1 m<sup>2</sup> auf. Das eingesetzte Material weist mit 3250 [Barrer] für CO<sub>2</sub> einen hohen Permeabilitätswert auf und die CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Selektivität wird vom Hersteller mit 5 angegeben. Abbildung 4 zeigt eine Vertriebsabbildung eines 2,1m<sup>2</sup> Membranmoduls der Firma MedArray. [52, 53]



Abbildung 4: PermSelect<sup>®</sup> PDMS Hohlfaser-Membranmodul [52]

## 2.3 Theorie

Im folgenden Kapitel soll ein kurzer Überblick über die theoretischen Hintergründe der Gasseparation mittels Membranen gegeben werden. Die angeführten Gleichungen fassen die wichtigsten, praxisrelevanten Beziehungen übersichtlich zusammen. Detaillierte Ausführungen, Beschreibungen und Herleitungen sind den auch an dieser Stelle zitierten Standardwerken zu entnehmen.

### 2.3.1 Gastransportmechanismus

Beim Einsatz von Membranen in der Gastrenntechnik kann als erster Schritt zwischen porösen und dichten Membranen unterschieden werden. Sind die Poren der eingesetzten Membran größer als  $1 \cdot 10^{-7} \text{m}$ , so können Gase diese unter Überwindung des auftretenden Druckverlusts durchströmen und es tritt kein Separationseffekt auf. Für Membranen mit einer geringeren Porengröße als  $1 \cdot 10^{-7} \text{m}$  kommt das Modell der Knudsen Diffusion zu Anwendung. Die freie Weglänge der Gasmoleküle ist für diesen Fall größer als die Poren und es ergibt sich der Zusammenhang, dass die Transportrate eines Moleküls verkehrt proportional der Quadratwurzel seiner Molmasse ist [54]. Dieser Zusammenhang wird auch als „Graham's law“ bezeichnet. Bei sehr kleinen Poren im Bereich von 5 bis  $20 \cdot 10^{-10} \text{m}$  spricht man von Molekularsieben, die aktuell jedoch nur im Labormaßstab Anwendung finden. Parallel dazu gibt es noch dichte Membranen, bei welchen das Lösungs-Diffusionsmodell zur Anwendung kommt. [55]

Abbildung 5 stellt zur Verdeutlichung die beschriebenen Modelle nochmals grafisch dar und stellt die größenabhängigen sowie das lösungsgetriebene Modell gegenüber.

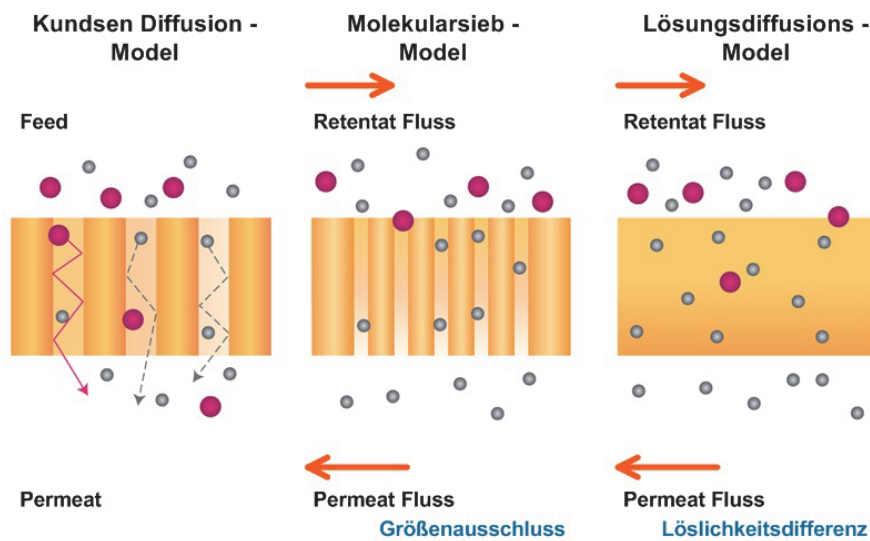


Abbildung 5: Darstellung verschiedener Gastransportmechanismen in Membranen [56]

### 2.3.2 Berechnung von Fluss, Permeabilität, Permeanz und Selektivität

In der vorliegenden Arbeit kommen mit einem dichten, selektiven Film behaftete Hohlfaser-Polymermembranen zum Einsatz. Es ist daher naheliegend, im Folgenden das Augenmerk vorwiegend auf dieses System zu richten.

Die Herleitung des Lösungsdiffusionsmodells sowie seine Anwendung in der Gastrenntechnik sind in der Literatur vielfach beschrieben und sollen an dieser Stelle nicht wiederholt werden [35, 54, 57]. Die im Folgenden angeführten Gleichungen 2.1 bis 2.6 geben einen kurzen Überblick über die wichtigsten Zusammenhänge in der praktischen Arbeit mit Membranen.

$$j_m = \frac{D_m \cdot K_m \cdot (p_{m_f} - p_{m_p})}{l} \quad 2.1$$

Gleichung 2.1 stellt den Schlusspunkt einer längeren Herleitung dar und führt Aktivitätskoeffizienten, Konzentrationen sowie die Vereinfachungen über das Fick'sche Gesetz zusammen. Die Gleichung beschreibt den Fluss  $j$  einer Gaskomponente  $m$  in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$ , des Sorptionskoeffizienten  $K$ , der Partialdruckdifferenz über die Membran ( $p_{m_f} - p_{m_p}$ ) sowie der Dicke der selektiven Schicht  $l$ . Es ist gut zu erkennen, dass abgesehen von den fixen Stoffeigenschaften der Membran die Erhöhung der Druckdifferenz oder die Verringerung der Schichtdicke zu einer Erhöhung des Flusses führt.

$$P_m = D_m \cdot K_m \quad 2.2$$

Die „Werkstoffeigenschaften“ der Membran D und K für ein Gas m können wie in Gleichung 2.2 dargestellt zusammengeführt werden. Die dadurch erhaltene Größe P wird als Permeabilität bezeichnet und stellt eine wichtige Kenngröße in der Membrantechnik dar. Es sei darauf verwiesen, dass die Permeabilität oft in der Einheit Barrer angegeben wird, die keine SI-Einheit darstellt und einen sorgfältigen Umgang mit den in die Gleichung einfließenden Einheiten der Ausgangsgrößen erforderlich macht.

$$j_m = \frac{P_m \cdot (p_{m_f} - p_{m_p})}{l} \quad 2.3$$

Die Zusammenführung der Gleichungen 2.1 und 2.2 führt zur Gleichung 2.3, die in der Membrantechnik eine Standardformel darstellt.

$$\alpha_{m,n} = \frac{P_m}{P_n} \quad 2.4$$

Die Trenneigenschaft einer Membran zeichnet sich dadurch aus, dass verschiedene Stoffe ein unterschiedliches Diffusionsvermögen durch den Membranwerkstoff aufweisen und somit ein Separationsmerkmal gegeben ist. Die ideale Selektivität einer Membran für ein binäres Stoffgemisch kann bestimmt werden, indem die Permeabilitäten der beiden Gase ins Verhältnis zueinander gesetzt werden. Standardmäßig wird dabei so vorgegangen, dass die Komponente mit der höheren Diffusionsrate in den Zähler und jene mit der geringeren in den Nenner geschrieben wird. Die Selektivität einer Membran für ein binäres Gasgemisch weist somit immer einen Wert größer eins auf. In Gleichung 2.4 ist die Formel der Selektivität nochmals angeführt.

$$j_m = \Pi_m \cdot (x_m \cdot p_f - y_m \cdot p_p) \quad 2.5$$

In der praktischen Anwendung ist es oft so, dass die Dicke der selektiven Schicht nicht bekannt ist. Für diesen Fall wurde der Wert der Permeanz  $\Pi$  eingeführt. Dieser Wert ist von der Dicke der selektiven Schicht unabhängig und stellt einen Kennwert für den Fluss in Abhängigkeit von Fläche und Triebkraft dar. Bei der Abtrennung von Stoffen aus Mehrkomponentensystemen stellt die Partialdruckdifferenz eines Stoffes die Triebkraft für den Trennprozess dar. Wie in Gleichung 2.5 zu erkennen ist, erfolgt die Ermittlung der Partialdrücke durch Multiplikation des Feed- bzw. Permeatdrucks mit dem jeweiligen Gasvolumenanteil  $x_m$  bzw.  $y_m$  der Gaskomponente. Gleichung 2.5

fasst die Ermittlung des Stoffflusses in Abhängigkeit von Permeanz und Partialdruckdifferenz nochmals formelmäßig zusammen.

Beim Einsatz von kommerziellen Modulen ist es oft auch so, dass die Membranfläche nicht bekannt ist, wodurch der Begriff der Modulpermeanz  $\Pi'$  definiert wird. Diese ist eine Kenngröße für den Fluss einer bestimmten Gaskomponente in Abhängigkeit der Partialdruckdifferenz für ein bestimmtes Modul bzw. einen standardisierten Modultypen.

$$\alpha_{m,n} = \frac{\Pi_m}{\Pi_n} \quad 2.6$$

Gleichung 2.6 beschreibt die Berechnung der Selektivität ausgehend von den Permeanzen. Sind die Modulpermeanzen bekannt, kann analog zu Gleichung 2.6 vorgegangen werden.

### ***2.3.3 Permeabilität von unterschiedlichen Gasen***

Es kann im Bereich der Polymermembrane zwischen zwei grundsätzlichen Typen unterschieden werden, den glasartigen und den gummiartigen Membranen. Bei den unter Punkt 2.2.1 angeführten Membranen handelt es sich um glasartige und die bei Punkt 2.2.2 angeführten Membranen sind grundsätzlich dem gummiartigen Typ zuzurechnen. Die „glass transition temperature“ ist jene Grenztemperatur, die den Übergang eines Membranpolymers zwischen glasartigem und gummiartigem Zustand festlegt. Der Zustand, der am Betriebspunkt eines Membranwerkstoffs vorherrscht, entscheidet somit, um welchen Typus es sich handelt. [58]

## Glasartige Membrane

Bei glasartigen Membranen kann das Verhalten der Polymere als spröde und steif bezeichnet werden und es findet in der Polymermatrix selbst nur wenig Bewegung der Ketten statt. Kleine Moleküle interagieren seltener mit den Polymerketten und können somit besser diffundieren. Die Größe der Moleküle ist bei glasartigen Membranen somit das wesentliche Rückhaltekriterium. Generell kann angemerkt werden, dass bei diesem Typus deutlich geringere Durchflüsse erzielt werden und die Diffusionsrate den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Separationsprozess darstellt. Abbildung 6 zeigt exemplarisch die Permeabilitäten unterschiedlicher Gase, die in einem glasartigen, auf Polyimid basierenden Membranwerkstoff beobachtet wurden. [54, 59]

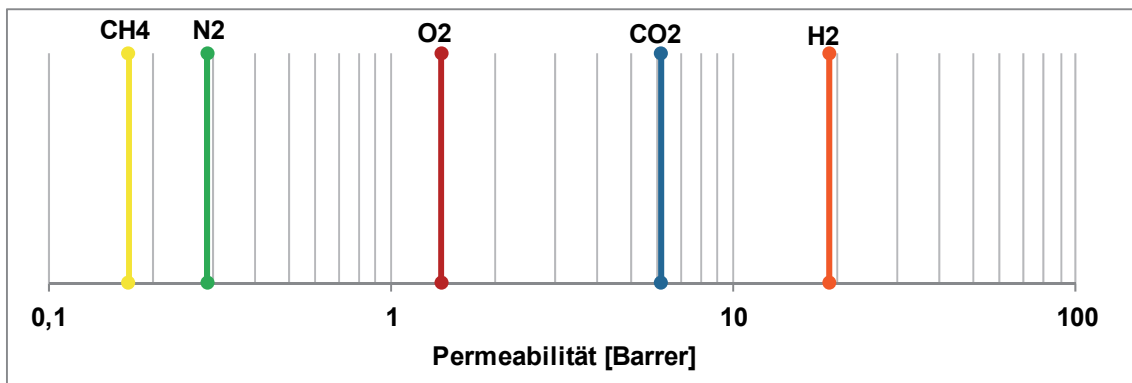


Abbildung 6: Permeabilität von unterschiedlichen Gasen in PMDA-3BDAF: Polyimid des Pyromellitic-dianhydrids und 3,3'-bis-(Aminophenoxyphenyl)hexafluoropropans [60]

## Gummiartige Membrane

Bei gummiartigen Membranen ist die Betriebstemperatur größer als die „glass transition temperature“ und die Molekülketten verfügen über mehr Freiheitsgrade im Vergleich zu den glasartigen Membranen. Durch die Bewegung der Polymerketten können die Gase weitaus besser durch die Membran diffundieren und es werden deutlich höhere Permeabilitätswerte erzielt. Beim Einsatz von gummiartigen Membranen stellt, aufgrund der in der Membran auftretenden Molekülbewegung, die Verdichtbarkeit der Gase eine wesentliche Stoffgröße für den Transportprozess dar. Je besser die Verdichtbarkeit und somit je höher die kritische Temperatur ist, desto bessere Permeabilitätswerte können erzielt werden. Gummiartige Membranen eignen sich somit im besonderen Maße für die Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasgemischen. [54, 59] Abbildung 7 zeigt die Permeabilitätswerte des kommerziell verfügbaren PermSelect<sup>®</sup>-Membranmoduls der Firma MedArrey. Im Membranmodul sind aus Polydimethylsiloxan bestehende Hohlfasern verbaut, die für den Gastrennschritt verantwortlich sind.

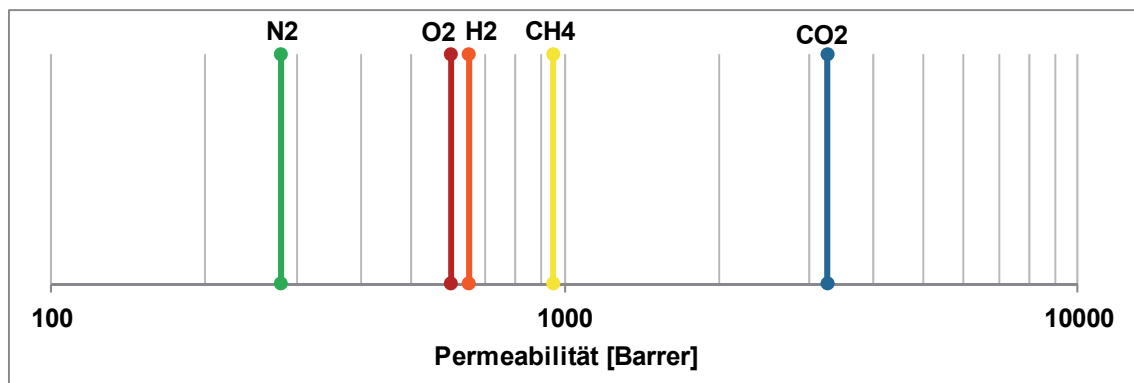


Abbildung 7: Permeabilität von unterschiedlichen Gasen im gummiartigen PermSelect<sup>®</sup>-Membranmodul der Firma MedArrey [53]



### **3 Rahmenbedingungen und angrenzende Technologie**

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Abtrennung von Wasserstoff aus Produktgas. Dieses wird im konkreten Fall durch einen Dampfvergasungsprozess in einer Zweibettwirbelschicht aus Biomasse erzeugt.

Da die durchgeführte Forschungsarbeit sehr anwendungsbezogen ist und im industriellen Umfeld stattgefunden hat, sind Erläuterungen zu den Rahmenbedingungen, eine überblicksmäßige Vorstellung des Umfeldes sowie die Verweise zu den Arbeiten von Kollegen wesentlich. Die durchgeführte Arbeit stellt einen Schritt einer möglichen Prozessroute hin zu nachhaltigem Wasserstoff dar und darf somit nicht isoliert betrachtet werden.

#### **3.1 Das Polygeneration-Konzept**

Bei Polygeneration-Konzepten handelt es sich ganz allgemein um Systeme, die, wie der Name auch schon sagt, gleichzeitig mehrere Ziele verfolgen. Durch Flexibilität und die Möglichkeit der Erzeugung mehrerer Produkte soll ein Mehrwert geschaffen werden, der zu höherer Effizienz oder einer besseren Wirtschaftlichkeit führt. Vor allem bei dezentralen, biomassebasierten Systemen wird eine größere Flexibilität als wesentlicher Schlüssel zum Erfolg gesehen. Aufgrund der vielen damit verbundenen Kombinationsmöglichkeiten ergibt sich eine große Zahl verschiedenster Prozessvarianten. [61-65]

Abbildung 8 gibt einen Überblick bezüglich des am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien zur Anwendung kommenden Polygeneration-Konzepts. Ausgangspunkt ist die Dampfvergasung von Biomasse in einer Zweibettwirbelschichtanlage. Dieses Vergasungssystem für Biomasse wurde an der TU Wien entwickelt und zeichnet sich durch die hohe Qualität und Stickstofffreiheit des dabei erzeugten Produktgases aus. Ausgehend von diesem Produkt ergeben sich mehrere mögliche Prozessrouten, die auch untereinander kombinierbar sind. Ziel ist es, ähnlich wie in einer Erdölraffinerie die Möglichkeit zu eröffnen, aus einem Rohstoff eine Vielzahl an Produkten herzustellen.

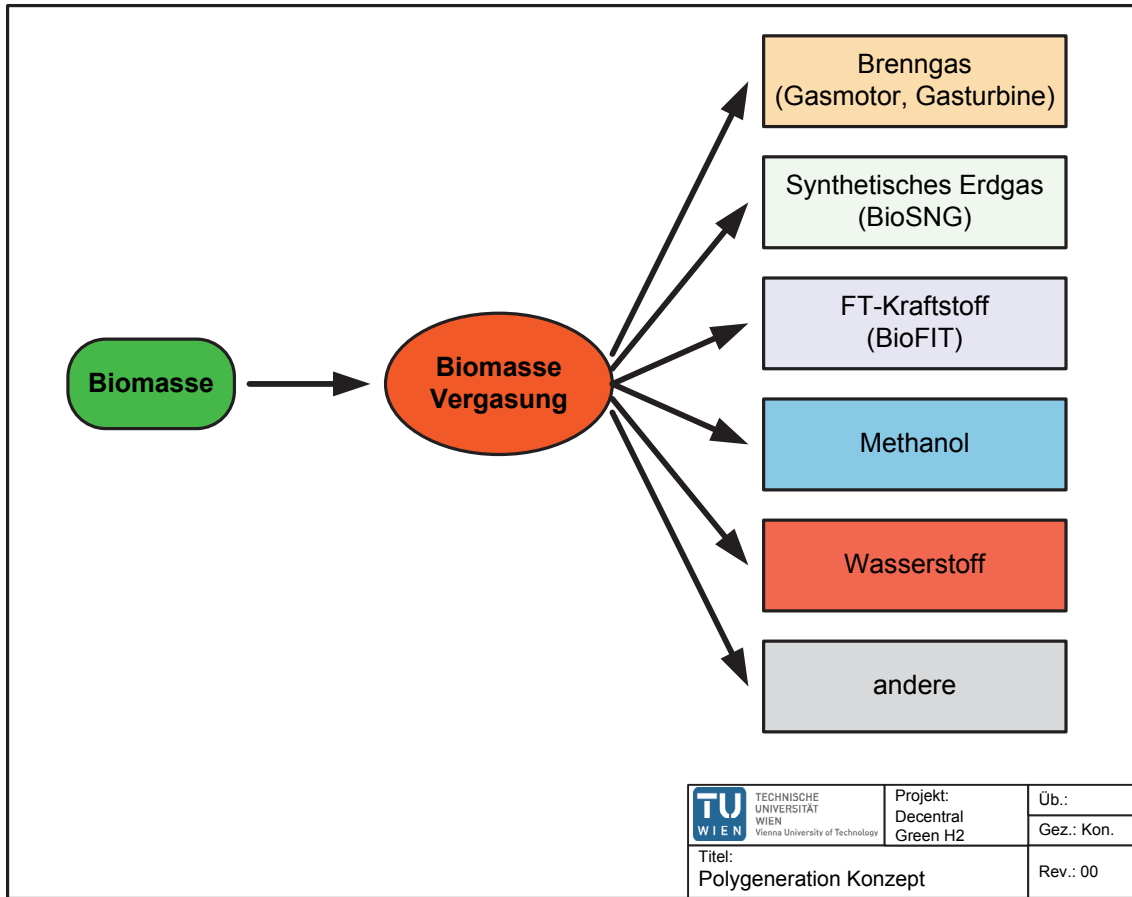


Abbildung 8: Anwendung des Polygeneration-Konzepts für Biomassevergasungsprozesse [66]

In der vorliegenden Arbeit kommt das Polygeneration-Konzept dahingehend zur Anwendung, dass Wasserstoff aus dem mittels Biomassevergasung erzeugten Synthesegasstrom separiert wird. Der verbleibende Gasstrom wird weiter in Gasmotoren verstromt und die entstehende Wärme wird in ein Fernwärmenetz abgegeben. Durch dieses Herangehen ist es möglich, nachhaltig produzierten Wasserstoff zu erhalten. Da das Restgas ebenfalls einer Nutzung zugeführt wird, und nicht 100 % des im Gas enthaltenen Wasserstoffs abgetrennt werden müssen, ergibt sich eine interessante Flexibilität. Je nach Absatzmöglichkeit der Produkte kann der wirtschaftlich optimalste Betriebspunkt gewählt werden. Ebenso besteht ein gewisser Spielraum im Anlagendesign und den installierten Kapazitäten, der sich günstig auf die notwendigen Investitionskosten auswirken kann. [64, 67]

## 3.2 Überblick Vergasungstechnologie

Der Vergasungsschritt der Biomasse stellt den Ausgangspunkt aller weiteren Bemühungen dar. Es soll daher an dieser Stelle ein Überblick über diesen ersten, wesentlichen Schritt der Prozesskette vermittelt werden.

Bei der für die Produktion von nachhaltigem Wasserstoff aus Biomasse eingesetzten Vergasungstechnologie handelt es sich um einen Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasungsprozess. Diese Technologie stellt eine der Kernkompetenzen des Verfahrenstechnikinstituts der Technischen Universität Wien dar. Seit vielen Jahren [68] werden Forschungsprojekte zur Verbesserung und Weiterentwicklung an Anlagen im Technikumsmaßstab [14, 15] bis hin zur Industrieanlage [11, 12, 69, 70] sehr erfolgreich durchgeführt. Das System zeichnet sich durch eine Trennung des Vergasungs- vom Verbrennungsteil [71] aus, wodurch es auf einfache Art und Weise möglich wird, ein Stickstoff( $N_2$ )-freies Produktgas zu erzeugen. In Abbildung 9 sind die Prozessströme des Standard- [72] sowie des „Sorption-enhanced-reforming“(SER) [73]-Vergasungsprozesses skizziert.

Beim Standardprozess wird die Biomasse in den Vergasungsteil eingebracht, welcher mittels Dampf fluidisiert wird. Klassischerweise kommt bei diesem Verfahren, aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften, Olivin [74] als Bettmaterial zum Einsatz. Bei ca.  $850^\circ\text{C}$  findet der endotherme Vergasungsprozess der eingebrachten Biomasse statt. Das dabei entstehende Produktgas besteht im Wesentlichen aus  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  und Dampf. Parallel dazu entsteht Koks aus der Biomasse und die entstehenden Partikel verbleiben im Bettmaterial. Das Produktgas folgt der weiteren Gasreinigung und das Bettmaterial wird inklusive enthaltenem Koks kontinuierlich in den Verbrennungsteil der Anlage transportiert.

Im Verbrennungsteil der Anlage erfolgt die Fluidisierung mit Luft, welche im stöchiometrischen Überschuss zugegeben wird. Es kommt zum Abbrand des Koks sowie von weiterem extern zugeführten bzw. anlagenintern rezyklierten Brennstoffen. Im Zuge der exothermen Verbrennungsreaktion erfolgt der Energieeintrag in das Bettmaterial durch die Erhitzung des Olivins auf ca.  $920^\circ\text{C}$ . Der im Wesentlichen aus  $CO_2$ ,  $N_2$  und  $H_2O$  bestehende Abgasstrom wird ausgeschleust. Das heiße Bettmaterial wird mittels mechanischer Verfahren vom Abgas getrennt und in den Vergasungsteil rückgeführt. Das Bettmaterial ist somit für den Wärmehaushalt des

zur Anwendung kommenden Vergasungssystemen verantwortlich und sorgt dafür, dass die für die Vergasung benötigte Energie der Biomasse vom Verbrennungs- in den Vergasungsteil verschoben wird.

Das ebenfalls in Abbildung 9 angeführte SER-Konzept folgt im überwiegenden Teil dem gerade beschriebenen Vergasungskonzept. Der wesentliche Unterschied besteht im Einsatz von Kalziumoxid (CaO) anstelle von Olivin als Bettmaterial sowie einer abweichenden Temperaturführung. Im bei ca. 650°C betriebenen Vergasungsteil findet eine chemische Bindung von CO<sub>2</sub> am Bettmaterial und somit die Hin-Reaktion der Gleichung 3.1 statt. [75, 76]

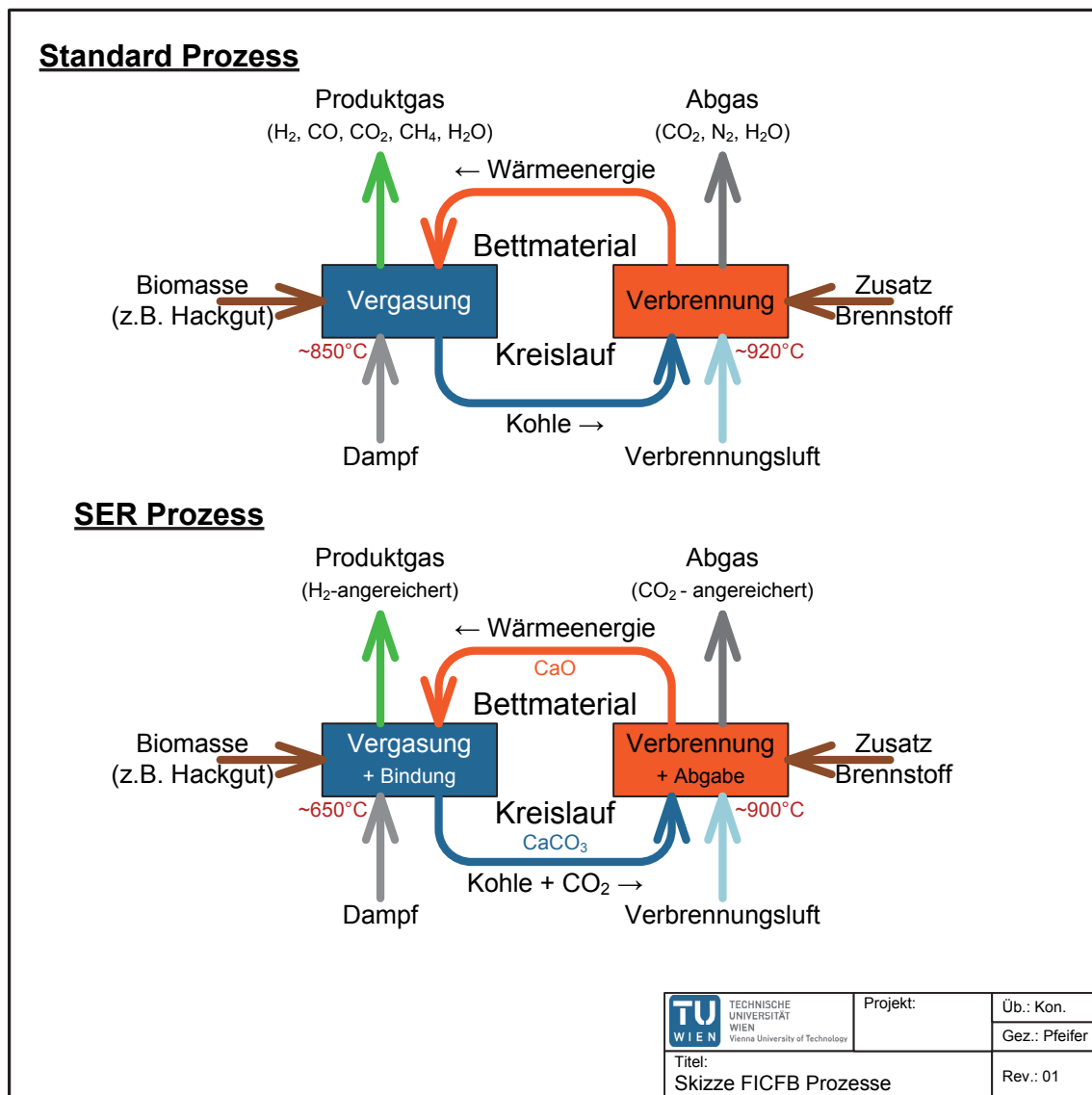


Abbildung 9: Skizze möglicher Zweibettwirbelschicht-Vergasungsprozesse [77]

Das dabei entstehende  $\text{CaCO}_3$  wird in den Verbrennungsteil überführt, wo es der Rückreaktion der Gleichung 3.1 folgend bei ca.  $900^\circ\text{C}$  wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt. [36, 78, 79]



Durch den mittels Bettmaterial bewerkstelligten Übertrag von  $\text{CO}_2$  vom Vergasungs- in den Verbrennungsteil können höhere Wasserstoffkonzentrationen im Produktgas erzielt werden.

Der SER-Prozess ist insofern erwähnenswert, da eine Reduktion der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Produktgas die Wasserstoffabtrennung mittels kommerziell zur Verfügung stehenden glasartigen Polymermembranen begünstigt.

Abbildung 10 zeigt das technische Prinzip der umgesetzten Technologie auf Basis einer realen Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasungsanlage. Der Brennstoff wird dabei mittels Schneckenförderer direkt ins Wirbelbett des Vergasungsteils eingebracht. Die Fluidisierung des Vergasungsteils sowie der Rutsche, über welche das Bettmaterial vom Vergasungs- in den Verbrennungsteil überführt wird, erfolgt mittels Dampf. Im Verbrennungsteil erfolgt die Luftzufuhr an drei Stellen, um bei der Verbrennung ein homogenes Temperaturprofil in der Anlage zu erreichen und lokale Temperaturspitzen zu vermeiden. Weiters ermöglicht die gestufte Luftzufuhr eine gute Einstellung umlaufenden Bettmaterialmenge. [80]

Die Einbringung des externen Brennstoffs erfolgt zwischen Primär- und Sekundärluft wobei die Sekundärluft neben der möglichst vollständigen Verbrennung auch noch für den pneumatischen Transport des Bettmaterials sorgt. Das heiße Bettmaterial wird in einem Zyklon abgeschieden und in den Vergasungsteil rückgeführt. Zur Vermeidung einer Vermischung der beiden im System entstehenden Gasströme wird ein mit Dampf fluidisiertes Siphonsystem eingesetzt. Der korrekte Betrieb dieses Systems ermöglicht eine Rückführung des heißen Bettmaterials bei gleichzeitiger, gasseitiger Trennung der beiden Systemstränge.

Die in Abbildung 10 dargestellte Anlage stellt die Situation am Standort Güssing dar, an welchem die erste nach dieser Technologie arbeitende Industrieanlage umgesetzt wurde. Die in Oberwart betriebene Vergasungsanlage, mit deren Produktgas die

praktischen Versuche der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, ist analog aufgebaut.

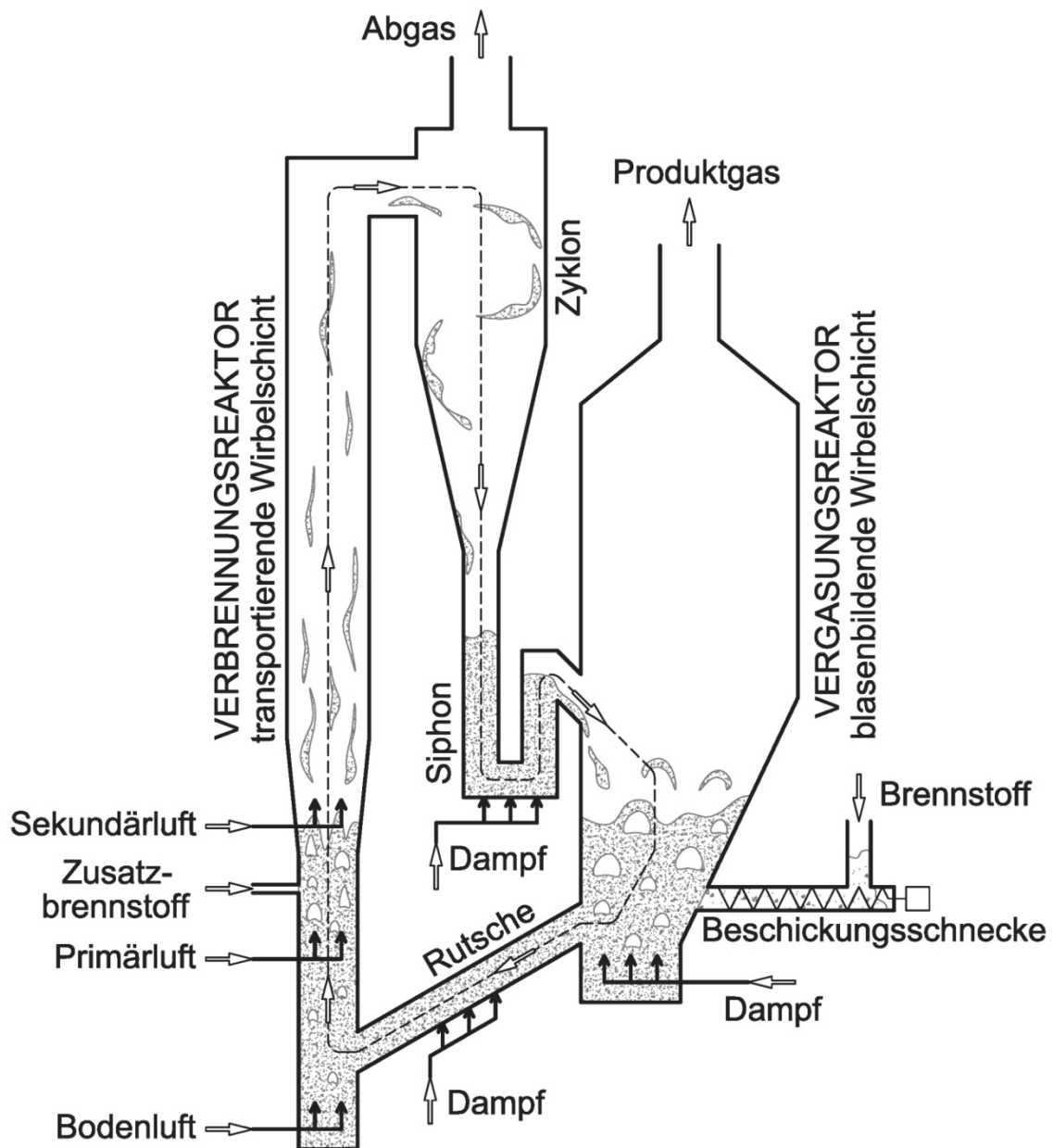


Abbildung 10: Detaillierte Schnittdarstellung der industriellen Zweibettwirbelschicht Biomassedampfvergasungsanlage in Güssing mit identer Vergasungstechnologie [77]

### 3.3 Biomassevergasung im Kraftwerk Oberwart

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde im industriellen Umfeld durchgeführt. Das folgende Kapitel fasst die dabei vorherrschenden Rahmenbedingungen zusammen.

Die als Abbildung 11 angeführte Fotografie zeigt das Biomassekraftwerk Oberwart, in welchem die beschriebene Vergasungstechnologie zur Anwendung kommt. Neben dem Zweibettwirbelschichtreaktor als Herzstück kommen noch weitere Reinigungs- und Aufbereitungsschritte zur Anwendung, die für die Verwertbarkeit des Gases ausschlaggebend sind.

Das Kraft-Wärme-Kopplung(KWK)-Kraftwerk der Energie Burgenland AG [12] wandelt seit 2008 jährlich ca. 24 kT Waldhackgut in thermische und elektrische Energie um und stellt die Versorgung der Region sicher. Weiters wird ein kleiner Teilstrom des erzeugten Produktgases als Ausgangsstoff für verschiedene Forschungsarbeiten herangezogen.



Abbildung 11: Totalansicht der Biomassevergasungsanlage in Oberwart, Burgenland [81]

Die Abbildung 12 zeigt ein vereinfachtes Prozessflussbild des Kraftwerks Oberwart. Das mittels LKW antransportierte Waldhackgut wird in einen Trockner, der auch als Zwischenspeicher fungiert, gefördert und dort unter Einbringung von Prozessabwärme vorgetrocknet. Vom Trockner wird die Biomasse in den Vergasungsteil der Zweibettwirbelschichtanlage eingebracht und dort zersetzt. Das heiße Produktgas wird in einem Wärmetauscher abgekühlt und anschließend im Produktgasfilter von Feststoffpartikel befreit.



Dieses so vorbehandelte Gas wird im Anschluss in einem RME-Wäscher behandelt, wobei auch der Taupunkt des Gases unterschritten wird [70]. Dabei wird im Gas enthaltenes Wasser auskondensiert. Ebenso werden im Zuge der Vergasung entstandene Teerbestandteile von der organischen Lösung aufgenommen. Die Abfuhr der bei der Kondensation freiwerdenden Energie wird mittels Wärmetauscher bewerkstelligt.

Das auf diese Weise vorbehandelte Gas wird mittels eines Gebläses zu den Gasmotoren transportiert, in welchen die Stromerzeugung erfolgt. Der für die Versuchsanlagen benötigte Produktgasteilstrom wird nach dem Gebläse entnommen und der von den Versuchsanlagen stammende Abgasstrom der Versuchskette wird davor wieder eingebunden. Durch diese Verschaltung kommt es dazu, dass der Probegasstrom zu den Versuchsanlagen transportiert und der Abgasstrom effektiv abgesaugt wird.

Um dem Prinzip der geschlossenen Prozesskreisläufe Genüge tun zu können, wird im Produktfilter abgeschiedener Flugkoks als Brennstoff in den Verbrennungsteil rückgeführt. Im RME-Wäscher abgeschiedenes Wasser wird für die Dampferzeugung herangezogen und somit vollständig recycelt. Zur Bereitstellung der für die Vergasung benötigten Energie kann im Weiteren ein kleiner Strom fertigen Produktgases in den Verbrennungsteil rückgeführt werden, um damit eine Temperaturregelung und -einstellung bewerkstelligen zu können.

Die Fluidisierung des Verbrennungsteils erfolgt mittels Verbrennungsluftgebläse und im LUVO vorgewärmter Luft, die gestuft zugegeben wird. Im Verbrennungsteil erfolgt ebenso der pneumatische Transport des aufgeheizten Bettmaterials mit anschließender Abscheidung in einem Zyklon. Am Zyklonaustritt erfolgt ein Nachverbrennungsschritt, um den vollständigen Ausbrand des Gases sicherzustellen.

Das heiße Gas durchläuft einen Schwerkraftabscheider, in dem grobe Partikel und ausgetragenes Bettmaterial abgeschieden werden, bevor eine Abkühlung im Dampferzeuger stattfindet. Die weitere Abkühlung des Verbrennungsgases erfolgt im LUVO und in der Energieauskopplung, bevor es im Abgasfilter von enthaltener Flugasche befreit wird. Abschließend wird es als Prozessabgas gemeinsam mit dem Abgas der Gasmotoren über einen zentralen Schornstein abgegeben.



Neben der direkten Prozesskette verfügt das Kraftwerk über ein optimiertes Wärmeauskopplungssystem, mittels dessen Wärme an das Fernwärmenetz abgegeben werden kann oder mittels eines Organic Rankine Cycle (ORC) Strom erzeugt werden kann.

Zusammenfassend kann die Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung von Biomasse als verlässliche, im Industriemaßstab erprobte Technologie angesehen werden. Die Technische Universität Wien verfügt somit über eine solide Plattformtechnologie zur Produktion von nachhaltigem Produkt- oder Synthesegas. Auf dieser Basis ist, wie auch im Zuge der aktuellen Arbeit zu sehen, eine effektive Entwicklung weiterführender Systeme zur Energie- oder Produktbereitstellung möglich.

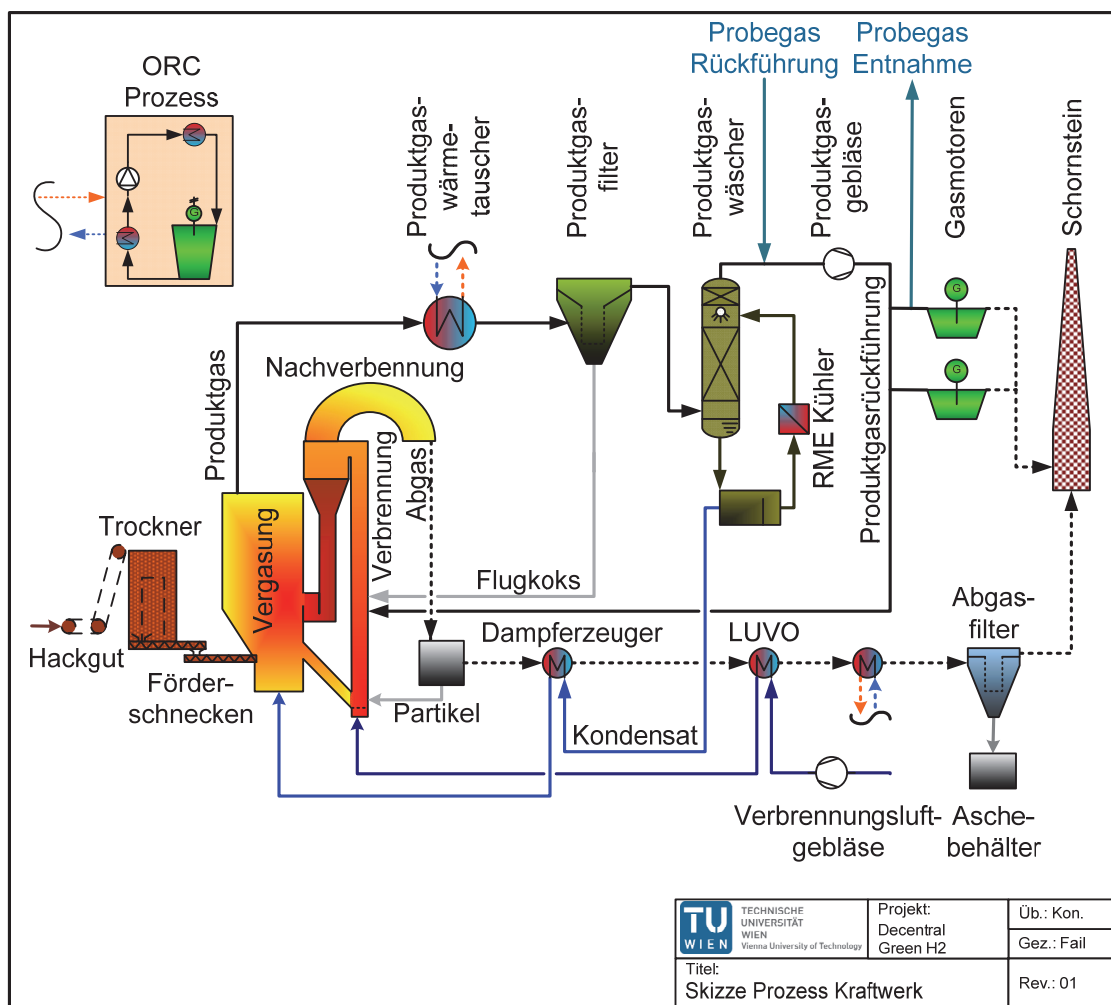


Abbildung 12: Skizze des im Kraftwerk Oberwart zur Anwendung kommenden Vergasungsprozesses [82]

### 3.4 Umgesetzte Prozessketten und getestete Verschaltungen

Im Zuge des durchgeführten Versuchsprogramms wurden die im Kapitel 3.5 noch im Detail beschriebenen einzelnen Prozessschritte alleine als auch im Verbund betrieben. Die untersuchten und umgesetzten wesentlichen Verschaltungen, in denen der Membrantrennprozess zum Einsatz kommt, sind im Folgenden dargestellt.

#### 3.4.1 Wäscher-Membran-PSA-Brennstoffzelle

Die in der Abbildung 13 dargestellte Skizze zeigt jene Prozessanordnung, die am längsten mit realem, vom Kraftwerk stammendem Gas betrieben wurde. Im Zuge der durchgeführten Forschungsprojekte konnten in mehreren Etappen aktuell an die 1200 Betriebsstunden gesammelt werden.

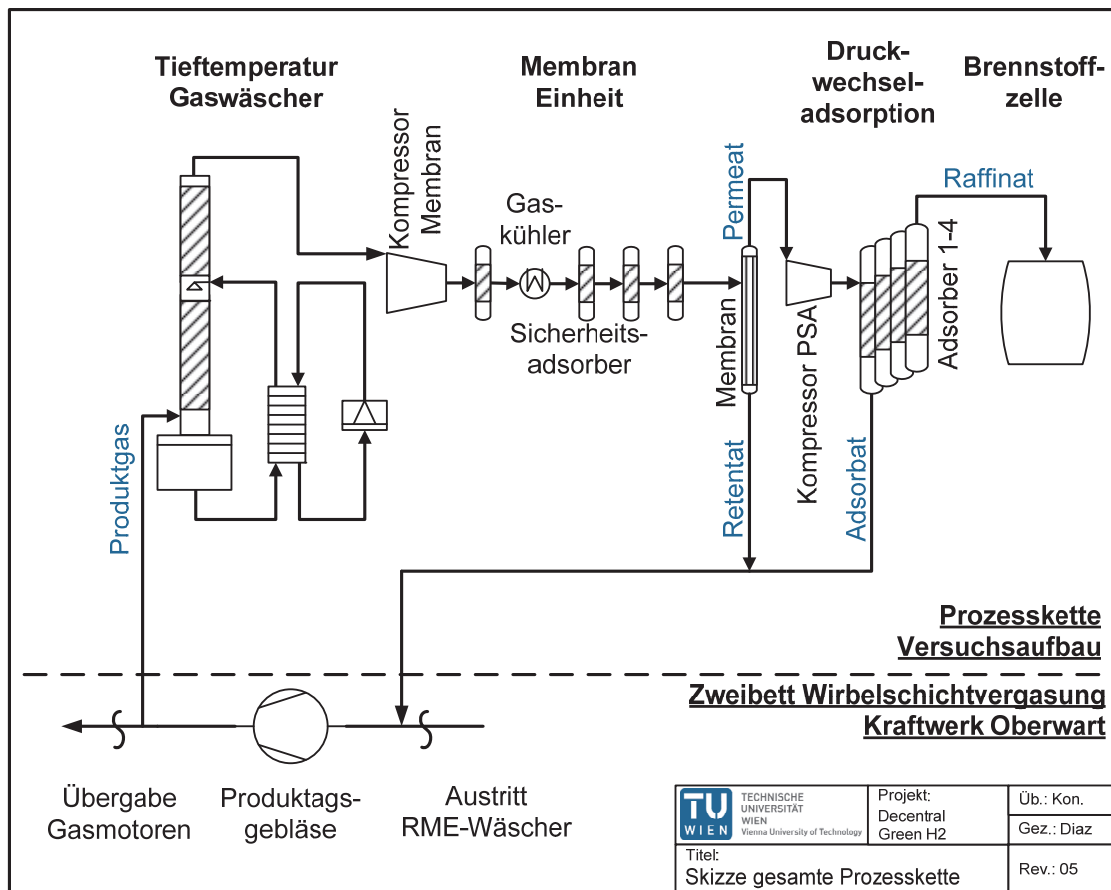


Abbildung 13: Skizze der wesentlichen zum Einsatz gekommen Prozesskette im Decentral-Green-H<sub>2</sub>-Projekt [83]

Ausgehend von den gemessenen Daten wurden mehrere Prozesssimulationsarbeiten mit unterschiedlichen Softwarelösungen durchgeführt, die die Bilanzierung der gesamten Prozesskette zum Ziel hatten [84, 85]. Aufgrund der Anwendung von mathematischen Methoden zum Bilanzausgleich weichen die

Ergebnisse punktuell im zulässigen Vertrauensbereich von den Messwerten ab. Die erstellten Modelle eignen sich aber dennoch sehr gut zur Evaluierung des Gesamtprozesses sowie zur Vorhersage bezüglich weiterer Versuchsanordnungen.

In der Tabelle 4 sind die im Zuge der Diplomarbeit von Ivan Bergamo [84] erarbeiteten Simulationsergebnisse angeführt.

**Tabelle 4: Auszug aus den Massenbilanzergebnissen der Simulation der Prozesskette Wäscher-Membran-PSA [84]**

		<b>Wäscher Eintritt</b>	<b>Memb. Eintritt</b>	<b>Perm.</b>	<b>Ret.</b>	<b>Raf.</b>	<b>Ads.</b>
<b>Fluss</b>	Nm <sup>3</sup> /h	3,32	2,99	0,77	2,20	0,44	0,33
<b>H<sub>2</sub></b>	% (v/v)	33,7	37,7	72,1	25,7	99,9	34,1
<b>CO</b>	% (v/v)	21,5	24,0	4,3	30,9	0,0	10,1
<b>CO<sub>2</sub></b>	% (v/v)	19,5	21,8	22,1	21,7	0,0	52,2
<b>CH<sub>4</sub></b>	% (v/v)	9,7	10,9	0,9	14,3	0,0	2,1

Anhand der angeführten Werte ist sehr gut zu erkennen, dass bei der untersuchten Prozesskette eine effiziente Arbeitsteilung zwischen dem Membrantrennschritt und der Feinreinigung mittels Druckwechseladsorption umgesetzt ist. Im Zuge des ersten Reinigungsschrittes wird vor allem Kohlenmonoxid und Methan durch die Membran zurückgehalten und eine deutliche Wasserstoffanreicherung erzielt. Die Membran zeichnet sich an dieser Stelle durch ihre kontinuierliche Betriebsweise sowie die einfache und effektive Handhabung größerer Gasvolumenströme aus. Die Druckwechseladsorption übernimmt dann den finalen Reinigungsschritt des deutlich kleineren Gasstroms.

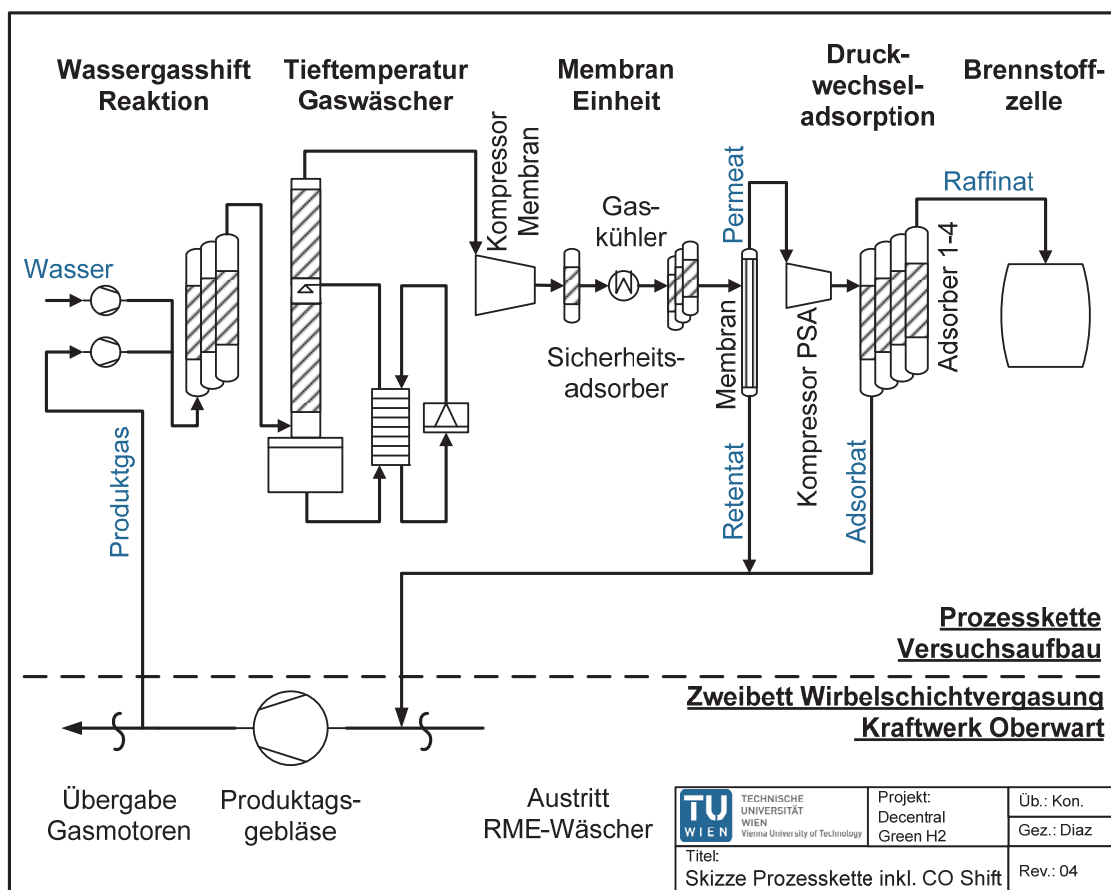
Wie ebenfalls auf Basis der Werte in der Tabelle 4 zu erkennen bzw. aus der Literatur bekannt ist [27], kann eingesetztes Membranmaterial vor allem Kohlenmonoxid und Methan effektiv vom Wasserstoff abtrennen und Kohlendioxid nur in bestimmten Grenzen. Bei der Druckwechseladsorption und der Verwendung von Aktivkohle als Adsorptionsmittel verhält sich die Situation invers zur Membran. Das Kohlendioxid kann verglichen mit Kohlenmonoxid einfacher zurückgehalten werden [86]. Die naheliegende Schlussfolgerung ist eine Kombination beider

Technologien, wie sie auch im Zuge der experimentellen Prozessketten praktisch umgesetzt wurde.

Im Zuge eines Langzeitexperiments wurde die gesamte Prozesskette ohne Unterbrechung für 130 h inklusive Nutzung der Brennstoffzelle betrieben. [87] Diese erfolgreiche Leistungsdemonstration der Prozesskette stellt einen wichtigen Schritt hin zur industriellen Umsetzung dar.

### 3.4.2 Wassergas-Shift-Wäscher-Membran-PSA

Die in Abbildung 14 dargestellte Prozesskette stellt in gewissem Umfang die schon unter Punkt 3.4.1 beschriebene Anordnung dar. Wesentlicher Unterschied ist der Einsatz der Wassergas-Shift-Anlage als erster Verfahrensschritt der experimentellen Prozesskette. Ziel der erweiterten Prozesskette war es, ein in Bezug auf Wasserstoffproduktion optimiertes System experimentell zu untersuchen.



**Abbildung 14: PFD der experimentellen Prozesskette im Decentral-Green-H<sub>2</sub>-Projekt inklusive Nutzung der WGS-Versuchsapparatur [83]**

Tabelle 5 fasst exemplarisch die bei den gegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Ergebnisse der erweiterten Versuchskette zusammen. Es handelt sich

dabei wieder um auf Messergebnissen basierende Daten, die im Zuge der Bilanzierung der Prozesskette mittels mathematischer Modelle angepasst wurden. [82]

**Tabelle 5: Exemplarische Bilanzdaten auf Basis von Versuchen und eine Bilanzausgleichsrechnung der Prozesskette WGS-Wäscher-Membran-PSA [77]**

		<b>WGS Eintritt</b>	<b>Wäs. Eintritt</b>	<b>Memb. Eintritt</b>	<b>Perm.</b>	<b>Ret.</b>	<b>Raf.</b>	<b>Ads.</b>
<b>Fluss</b>	Nm <sup>3</sup> /h	4,6	1,0	1,0	0,4	0,6	0,2	0,2
<b>H<sub>2</sub></b>	% (v/v)	39,7	50,0	50,0	76,0	31,8	99,9	37,8
<b>CO</b>	% (v/v)	23,6	5,6	5,6	0,3	9,33	0,0	0,8
<b>CO<sub>2</sub></b>	% (v/v)	21,4	32,0	32,0	22,7	38,5	0,0	59,3
<b>CH<sub>4</sub></b>	% (v/v)	9,9	8,1	8,1	0,2	13,7	0,0	0,44

Auf Basis der in Tabelle 5 zusammengefassten Daten ist zu erkennen, dass der Eingangsvolumenstrom in die Wassergas-Shift-Anlage verglichen mit den übrigen Prozessströmen groß ist. Dies kommt dadurch zustande, dass dieser Strom systembedingt ca. 50 % Wasserdampf enthält, der wieder auskondensiert wird. Mittels der katalytischen Wassergas-Shift-Reaktion kann der Wasserstoffgehalt auf 50,0 % (v/v) bei gleichzeitiger Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts auf 5,6 % (v/v) gesteigert werden. Dies begünstigt den Membrantrennschritt und es kann trotz höherer Kohlendioxidkonzentrationen ein Wasserstoffgehalt im Permeat von 76,0 % (v/v) erzielt werden. Die Druckwechseladsorptionseinheit übernimmt auch bei dieser Prozessanordnung wieder den Feinreinigungsschritt.

Einerseits wird aufgrund der aktiven Produktion von Wasserstoff im Zuge der Wassergas-Shift-Reaktion bei dieser Prozessanordnung die Wasserstoffausbeute stark optimiert. Andererseits wird zusätzliches Prozessequipment benötigt. Durch die Umsetzung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid wird parallel zur gewünschten Wasserstoffproduktion der volumenbezogene Heizwert des rückgeführten Produktgases reduziert. Dies hat ebenso Auswirkungen auf den Energiehaushalt des gesamten Polygeneration-Konzepts, da das rückgeführte Gas ebenfalls genutzt wird.

Es wird somit je nach Anwendungsfall und Marktlage eine der beiden Anordnungen bei einer späteren Industrieanwendung günstigere Ergebnisse erzielen.

### 3.5 Im Versuchsaufbau eingesetzte Technologien

Am Standort Oberwart sind mehrere Versuchsanlagen der Technischen Universität Wien installiert. Das Kapitel 3.5 fasst die wichtigsten Eckdaten der einzelnen zur Anwendung gekommenen Versuchsanlagen zusammen.

Seitens der Kapazität können sie als Pilotanlagen im Technikumsmaßstab bezeichnet werden. Sie sind in zwei 20-Fuß-Containern (nach ISO 668) sowie im Kraftwerksstahlbau selbst untergebracht und direkt über begleitbeheizte Rohrleitungen mit dem Kraftwerk verbunden.

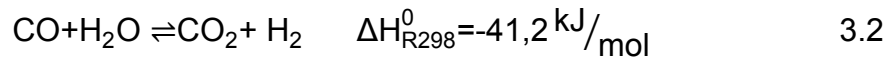
Es können somit direkt Teilströme des Produktgases aus dem Kraftwerk entnommen und in den Versuchsanlagen weiter behandelt werden. Produkt- und Nebenproduktgasströme der Pilotanlagen können zum Kraftwerk zurückgeführt werden. Dies ermöglicht einen einfachen und effizienten Versuchsbetrieb einzelner Anlagen oder Anlagenketten.

Im Kraftwerk Oberwart werden bei Volllast ca. 2000 Nm<sup>3</sup>/h an trockenem Produktgas erzeugt [88]. Die für den Versuchsbetrieb benötigte maximale Gasmenge von bis zu 10 Nm<sup>3</sup>/h hat somit keinen Einfluss auf den Kraftwerksbetrieb und es sind während der Versuche keine besonderen Vorkehrungen für Gasbeschaffung und Gasentsorgung zu treffen.

Im Folgenden sollen die am Standort Oberwart installierten angrenzenden Versuchsanlagen, dem Gasweg folgend, der Vollständigkeit wegen kurz vorgestellt werden. Da die vorliegende Arbeit einen sehr starken Anwendungsbezug hat, ist es wichtig, auch das Umfeld, in welchem die Wasserstoffaufreinigung mittels Membrantechnik zur Anwendung gekommen ist, zu erörtern. Nur durch die optimale Kombination verschiedener Prozessschritte ist es möglich, die gewünschte Wasserstoffqualität mit vertretbarem Aufwand zu erreichen.

#### 3.5.1 Wassergas-Shift

In der installierten Wassergas-Shift(WGS)-Anlage erfolgt als wesentlichster Vorgang die katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff. Es handelt sich dabei um eine exotherme Reaktion, die der angeführten Gleichung (3.2) folgt.



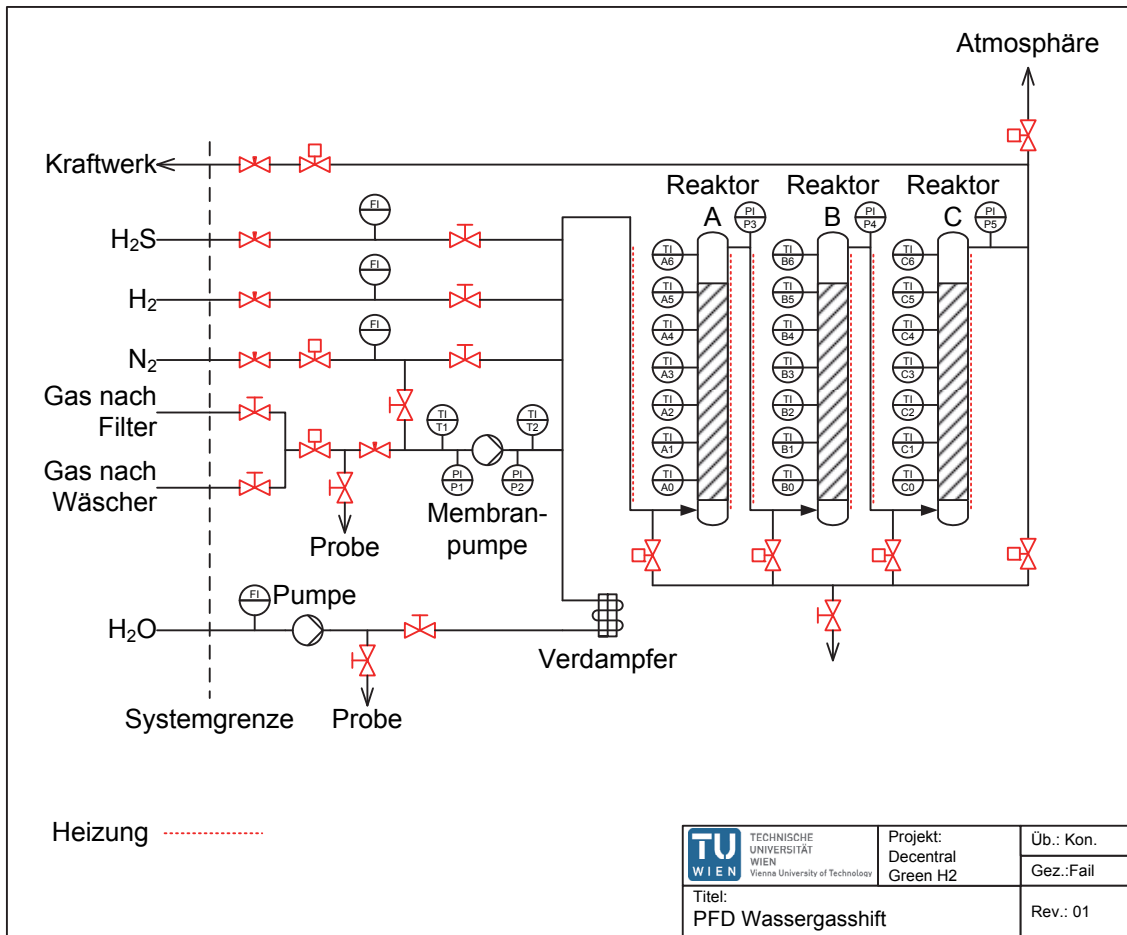
Die Reaktion findet in drei in Serie geschalteten Festbettreaktoren in einem Temperaturbereich von ca. 300 bis 400°C statt. Ausgehend von einem Wasserstoffgehalt von bis zu 40 %(v/v) und einem Kohlenmonoxidgehalt von bis zu 25 %(v/v) erfolgt eine Erhöhung des Wasserstoffgehalts auf bis zu 50 %(v/v). Gleichzeitig wird eine Reduktion des Kohlenmonoxids im Prozessgas auf Werte bis zu 1 %(v/v) erreicht. Dieser erste mögliche Schritt der Prozessgasbehandlung hat das Ziel, die Wasserstoffausbeute zu erhöhen bei gleichzeitiger Reduktion des Kohlenmonoxids. Beide Effekte sind erwünscht, da Wasserstoff das Zielprodukt ist und Kohlenmonoxid beispielsweise in anschließenden Wasch- und Adsorptionsprozessen nur schwer abtrennbar ist. [89, 90]

Die Möglichkeit, direkt Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration zu nehmen, schafft zusätzliche Freiheitsgrade im Hinblick auf eine optimierte Prozesskette. Ein wesentlicher Vorteil der WGS-Reaktion besteht darin, dass das zur Verfügung stehende Prozessgas nicht zwangsläufig vorgereinigt werden muss, da der zur Anwendung kommende Katalysator nach aktuellem Versuchsstand gegenüber den eingebrachten Teerfraktionen resistent ist.

In der nachfolgenden Abbildung 15 ist ein vereinfachtes Prozessflussdiagramm der zum Einsatz kommenden Versuchsanlage dargestellt. Die Steuerung und Datenaufzeichnung der Versuchsanlage erfolgt voll automatisiert.

Genauere Details zu der durchgeführten Arbeit sowie den eingesetzten Methoden können der Dissertation von Sylvester Fail [89] entnommen werden.

Das Produktgas der Wassergas-Shift-Anlage kann sowohl zum Kraftwerk zurück geführt werden als auch als Ausgangsgas für die weitere Verwertung in den Versuchsanlagen dienen.



**Abbildung 15: PFD Wassergas-Shift-Versuchsanlage [89]**

### 3.5.2 Wäscher

Der Einsatz eines mit organischem Lösungsmittel betriebenen Wäschers zur Reinigung von Produktgas ist ein wichtiger Prozessschritt, welcher bereits in der Großanlage zur Anwendung kommt [91]. Der Kraftwerkswäscher wird bei Temperaturen von ca. 40°C betrieben und sorgt für eine erste Abtrennung von Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Teeren. [92] Im vorliegenden Fall wird der für den Betrieb des Versuchsaufbaus entnommene Teilstrom in einem zweiten Wäscher einem weiteren Waschschrift unterzogen.

Das organische Lösungsmittel dieses Wäschers (zumeist Rapsöl-Methyl-Ester RME) wird gekühlt und der Waschschrift bei reduzierten Temperaturen durchgeführt. Ziel ist es, die im Gas verbliebenen Verunreinigungen sowie das enthaltene Wasser so vollständig wie möglich abzutrennen. Da der Wäscher für die Unterbringung im Versuchscontainer zu groß ist, wurde er im Stahlbau des Kraftwerks nahe der Entnahmestelle installiert.



Ausgelegt wurde der Wäscher für einen Eingangsvolumenstrom von  $6 \text{ Nm}^3_{\text{tr}}/\text{h}$  mit einer Temperatur von maximal  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Betriebstemperatur ist mit  $5^\circ\text{C}$  festgelegt und im Betrieb werden  $0,76 \text{ m}^3/\text{h}$  an gekühltem RME über die enthaltene strukturierte Packung zirkuliert. Das Nachdosieren von frischem RME erfolgt ebenso wie der Ablass von verbrauchtem RME bei Erreichen des maximalen Füllstandes im Sammelbehälter zyklisch. Die Bedienung und Datenaufzeichnung des Wäschers erfolgt automatisch mittels PC ausgehend vom Versuchscontainer.

Das nachfolgende Prozessflussdiagramm des Wäschers Abbildung 16 sowie das Foto zur Einbausituation Abbildung 17 sollen einen Überblick über das in der Versuchskette zur Anwendung kommende Gaswäschersystem geben. Detaillierte Informationen zu dem System können der Dissertation von Nicolas Dias Perez [83] entnommen werden.

Als Eingangstrom in den Wäscher kann Prozessgas aus dem Kraftwerk oder vorbehandeltes Gas aus dem Wassergas-Shift-Prozess herangezogen werden. Das gereinigte Gas des Wäschers kann wiederum direkt ins Kraftwerk zurück, zum Membranversuchsstand bzw. der Druckwechseladsorptionsanlage geführt werden.

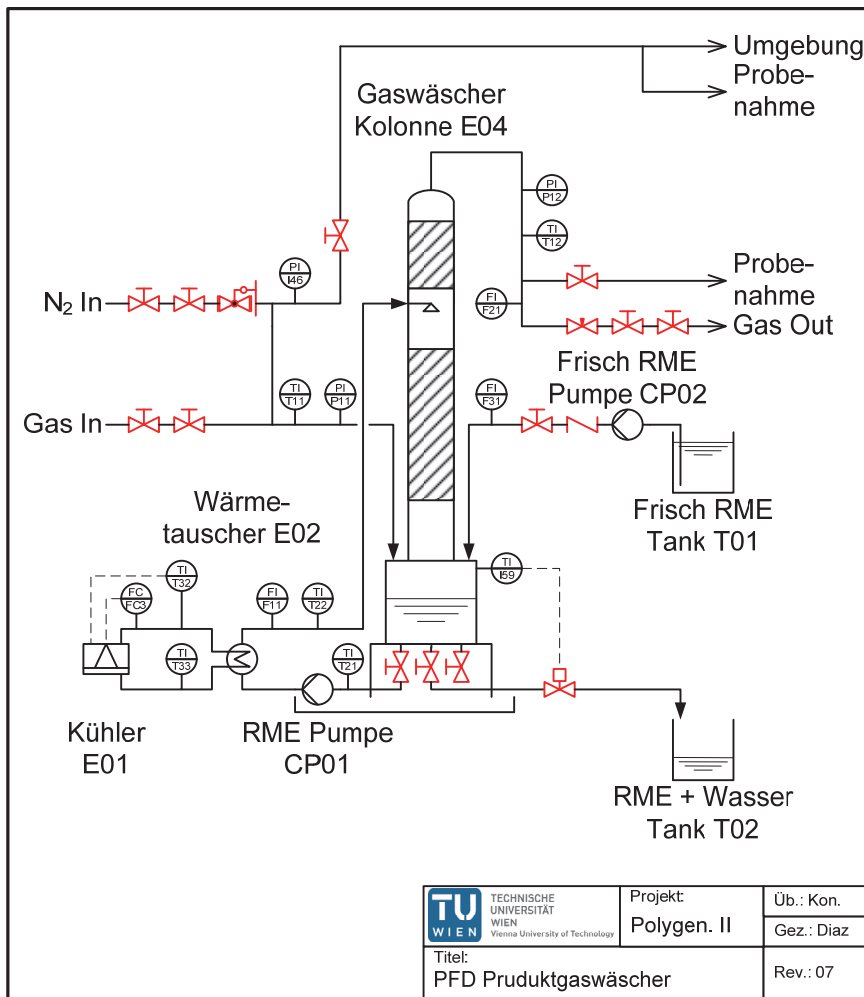


Abbildung 16: PFD Produktgaswäscher [83]



Abbildung 17: Einbausituation Produktgaswäscher

### 3.5.3 Membran

Im Membranversuchsstand erfolgt die Abtrennung von Wasserstoff aus dem vorbehandelten Produktgas und dessen Anreicherung im sogenannten Permatgasstrom. Mittels Kompressor wird der Druck im zugeführten Gas erhöht, um die Triebkraft für den Trennprozess bereitzustellen. Wasserstoff hat ein größeres Diffusionsvermögen durch das eingesetzte Membranmaterial als die übrigen im Produktgas enthaltenen Gaskomponenten, wodurch sich die Trenneigenschaften dieses Systems ergeben.

Durch die Einflussnahme auf Systemdruck, Systemtemperatur, Zuflussmenge oder die Anordnung weiterer Membranmodule kann Einfluss auf die Trennleistung des Systems genommen werden.

Im Zuge der durchgeführten Arbeit wurden im Versuchsaufbau Hohlfaser-Polymer-Membrane der Firma Air Liquide® in verschiedenen Prozessanordnungen und unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersucht. Ausgehend von der Wasserstoffkonzentration von 35 bis 40 % (v/v) im Eingangsgasstrom konnten reale Wasserstoffkonzentrationen von bis zu 90 % (v/v) im Zuge dieser Reinigungsstufe erzielt werden.

In der nachfolgenden Abbildung 18 ist ein vereinfachtes Prozessflussdiagramm des Membranversuchsstandes dargestellt. Bei der abgebildeten, zweistufigen Anordnung entsteht das finale Produktgas (Permeat) in der ersten Stufe. Das mit Wasserstoff angereicherte Gas der zweiten Stufe wird vor den Kompressor rückgeführt. Dadurch kann eine Wasserstoffanreicherung im, der ersten Stufe zugeführten, Gasstrom erzielt werden. Durch diesen Recyclingvorgang können höhere Wasserstoffreinheiten im finalen Produktgas sowie größere Ausbeuten erzielt werden. Der dafür zu bringende Einsatz ist ein zusätzliches, zweites Membranmodul.

Die Steuerung der Anlage erfolgt automatisch mittels einer eigenen, industriellen speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS). Die aufgezeichneten Versuchsdaten werden in einem Datenbanksystem abgelegt. Die Anlage ist so ausgeführt, dass ein kontinuierlicher Betrieb auch ohne permanent anwesendes Bedienpersonal möglich ist. Dies ermöglicht einen kontinuierlichen Versuchsbetrieb auch über einen längeren Zeitraum. Eine kontinuierliche Messung und Aufzeichnung der Gaszusammensetzung mittels industrieller Gasanalytik ist ebenfalls direkt im Versuchsaufbau umgesetzt.

Weitere Ergebnisse und Details zu den mittels Membranversuchsstand durchgeführten Experimenten sind den weiteren Kapiteln dieser Arbeit zu entnehmen.

Als Eingangsstrom in den Membranversuchsstand dient ein mittels Wäscher vorbehandeltes Produktgas vom Kraftwerk oder der Wassergas-Shift-Anlage. Das an Wasserstoff abgereicherte und unter Druck stehende Retentat wird entspannt, direkt zurück zum Kraftwerk geführt und verwertet. Das mit Wasserstoff angereicherte Produktgas kann ebenfalls zum Kraftwerk rückgeführt werden für den Fall, dass ausschließlich der Membranversuchsstand betrieben wird. Alternativ kann das

Produktgas oder Teile davon der Druckwechseladsorptionsanlage zur weiteren Veredlung und Herstellung von hochreinem Wasserstoff weitergeleitet werden.

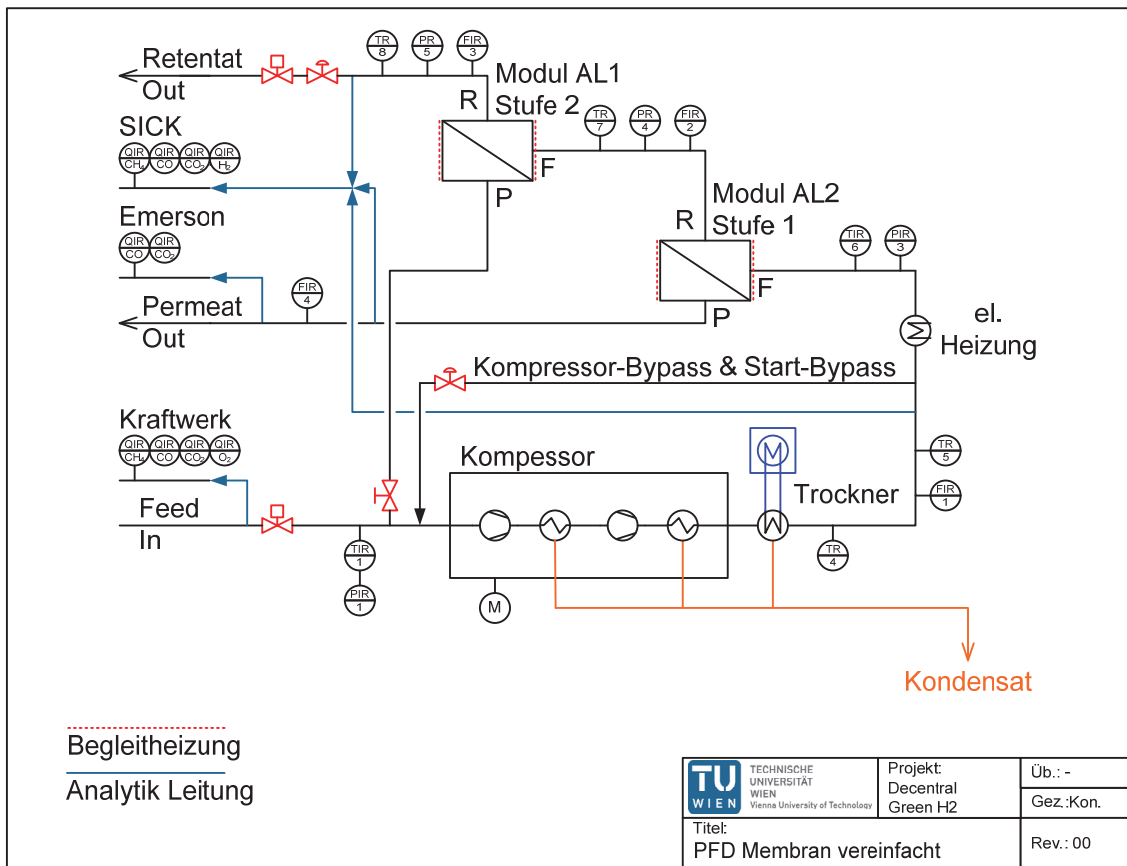


Abbildung 18: Vereinfachtes Prozessflussdiagramm zweistufiger Membranversuchsstand inklusive eingesetzter Analytik

### 3.5.4 Druckwechseladsorption

Die am Standort Oberwart im Versuchsbetrieb zur Anwendung kommende Druckwechseladsorptionsanlage übernimmt die Aufgabe der Feinreinigung des erzeugten Wasserstoffs. Ziel ist es, die Konzentration von Begleit- und Spurengasen so weit zu reduzieren, dass die hohen Reinheitsanforderungen einer Brennstoffzelle erfüllt werden.

Besonderes Augenmerk ist dabei auf das Kohlenmonoxid zu legen, durch welches eine Beschädigung der nachgeschalteten PEM(Proton Exchange Membrane)-Brennstoffzelle [93, 94] verursacht werden kann. Der Kohlenmonoxidgehalt im behandelten Gas muss sicher unter 10 ppm liegen [95], um einen dauerhaften Betrieb der Brennstoffzelle sicherstellen zu können.

Das Prinzip der Druckwechseladsorption beruht darauf, dass Gase unterschiedlich gut von einem Adsorptionsmittel gebunden werden und für diese Bindung ebenfalls eine Druckabhängigkeit besteht. Das unterschiedliche, druckabhängige Adsorptionsvermögen führt dazu, dass Komponenten eines Gasgemisches voneinander getrennt werden können. Gut bindende Bestandteile werden zurückgehalten, während die schlecht oder nicht bindenden Komponenten den Adsorber durchströmen. [96]

Die Druckwechseladsorption ist grundsätzlich ein diskontinuierlicher Prozess, der durch geeignete Verschaltung mehrerer Adsorber kontinuierlich betrieben werden kann. Bei der eingesetzten Versuchsanlage kommen vier mit Aktivkohle gefüllte Adsorber zum Einsatz, die im Adsorptionsbetrieb mit 6,5 bar Druck beaufschlagt werden. Abbildung 19 zeigt das Prozessflussdiagramm der eingesetzten Versuchsanlage, wobei der fünfte dargestellte Behälter der Pufferung von Druckspitzen dient. Der Druckaufbau im System erfolgt mittels Membranpumpe und die im Adsorber fortschreitende Beladungsfront in der Aktivkohle kann mittels einer Temperaturmessung überwacht werden. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden im vorliegenden Fall an der Aktivkohle gebunden und der Wasserstoff verlässt das System mit einer Reinheit  $> 99,9 \text{ \% (v/v)}$ . [97]

Der Betrieb einer Druckwechseladsorptionsanlage erfolgt in den vier aufeinanderfolgenden Prozessschritten Druckaufbau-Adsorption-Entspannung-Spülung. Reingas wird lediglich im Adsorptionsschritt erzeugt und im Zuge der Entspannung und des Spülens erfolgen die Reinigung der Aktivkohle sowie die Rückführung der abgetrennten Gase zum Kraftwerk.

Die eingesetzte Anlage ist vollständig automatisiert und alle für den kontinuierlichen Betrieb erforderlichen Schaltvorgänge von Ventilen erfolgen durch das Prozessleitsystem. Ebenso werden die gemessenen Betriebsbedingungen kontinuierlich aufgezeichnet. Die Messung der Gaszusammensetzung der einzelnen Prozessströme erfolgt diskontinuierlich mittels eines Gaschromatographens.

Nähere Details zu den auf der Druckwechseladsorption durchgeführten Versuchen sowie eine detaillierte Funktionsbeschreibung der Anlage können ebenfalls der Dissertation von Nicolas Diaz Peres [83] entnommen werden.

Als Eingangsgasstrom kann Gas vom Membranversuchsstand bzw. von der Wassergas-Shift-Anlage herangezogen werden. Für das gereinigte Gas (Raffinat) besteht die Möglichkeit einer Rückführung zum Kraftwerk oder der Verstromung mittels Brennstoffzelle. Abgetrenntes Gas (Adsorbat) wird auf jeden Fall zum Kraftwerk rückgeführt und genutzt.

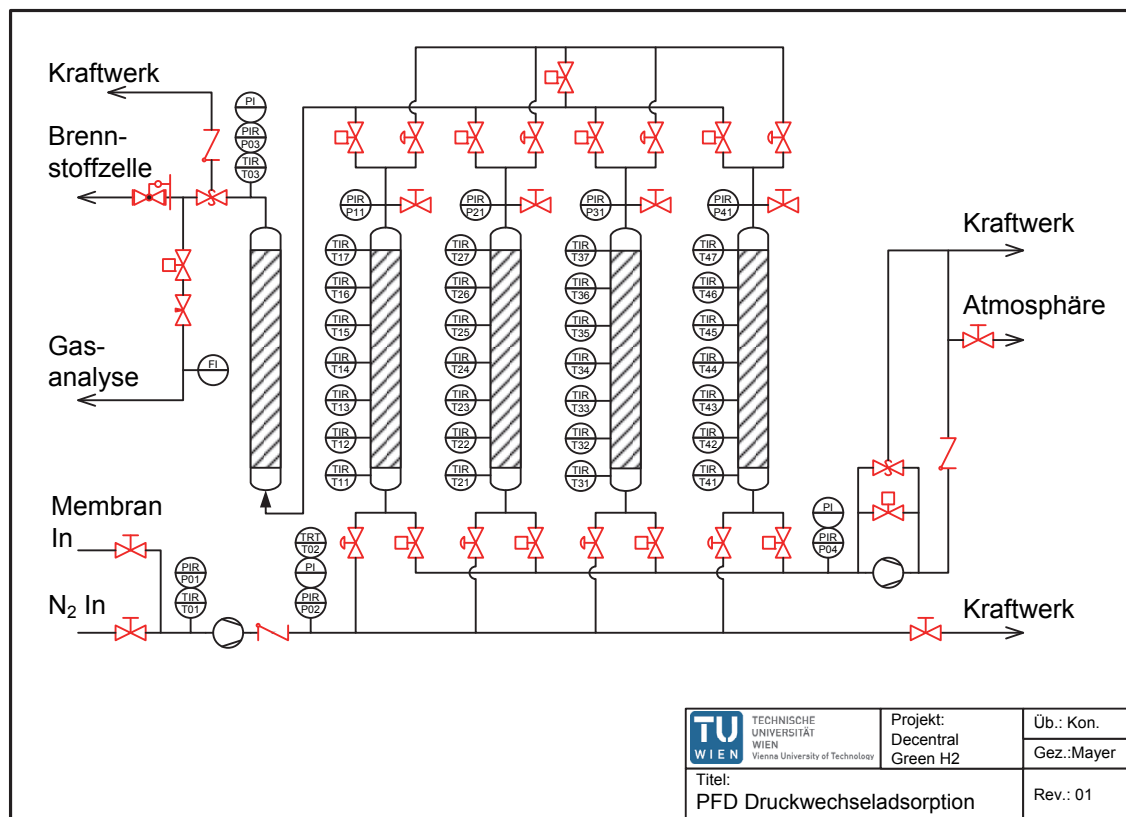


Abbildung 19: PFD Druckwechseladsorption [97]

### 3.5.5 Brennstoffzelle

Zur Demonstration der Verwertbarkeit des gewonnenen Wasserstoffs kommt eine Mobixane<sup>®</sup>-PEM-Brennstoffzelle der Firma Axane<sup>®</sup>, einem Tochterunternehmen der Air Liquide Group<sup>®</sup>, zum Einsatz. In dieser Brennstoffzelle werden bis zu 2,1 Nm<sup>3</sup>/h Wasserstoff in Wechselstrom mit einer Spannung von 230V umgewandelt. Die dabei erzielbare Leistung beträgt 2,5 kW. [98]

Der Betrieb der Brennstoffzelle kann mit Reingasen aus Gasflaschen, synthetischen Gasmischungen aus Gasflaschen als auch mit mittels der installierten Versuchskette gereinigtem Wasserstoff aus dem Kraftwerk betrieben werden.

Die Brennstoffzelle ist in der eingesetzten Form am Markt erhältlich und verfügt über eine Schnittstelle, mittels derer die Steuerung möglich ist und ebenso Betriebsdaten kontinuierlich ausgelesen und gespeichert werden können.

Durch die Möglichkeit eines Betriebs mit Reingasen oder Gasmischungen, die von der vorgegebenen Spezifikation abweichen, ist es möglich, die Leistungsfähigkeit des Systems zu ermitteln.

Der Betrieb der Brennstoffzelle mit durch die Prozesskette aufbereitetem Produktgas aus dem Kraftwerk hat zum Ziel, die Leistungsfähigkeit der einzelnen Prozessschritte nachhaltig zu demonstrieren. Darüber hinaus wird die Stabilität der Brennstoffzelle gegenüber im gereinigten Produktgas enthaltenen, mit den installierten Systemen nicht abtrennbaren Spurengasen aus dem Vergasungsprozess, überprüft.

Die nachfolgende Abbildung 20 zeigt die eingesetzte Mobixane<sup>®</sup>-Brennstoffzelle während eines Services ohne Verkleidungen. Detaillierte Informationen zum mit der Brennstoffzelle durchgeführten Versuchsbetrieb können der Diplomarbeit von Michael Kraussler [98] entnommen werden.

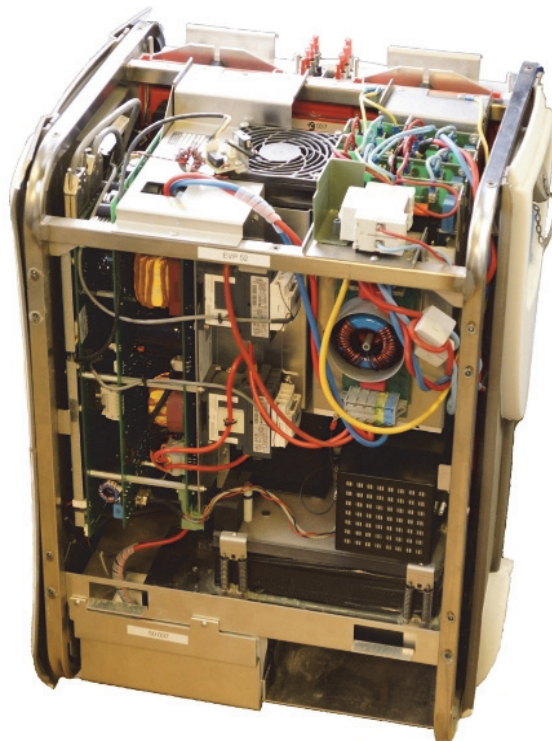


Abbildung 20: Eingesetzte Mobixane<sup>®</sup>-Brennstoffzelle von Air Liquide<sup>®</sup>



## 4 Eingesetztes Material und Methoden

Im folgenden Kapitel sollen die im Zuge der Arbeit zur Anwendung gekommenen Systeme und Einheiten erläutert werden. Es wird auf die eingesetzten Module sowie die durchgeführten Betriebsweisen eingegangen. Die detaillierte Beschreibung der eingesetzten Systeme zeigt die Rahmenbedingungen, unter denen die Arbeit durchgeführt wurde. Es soll weiters die Reproduzierbarkeit der Messungen durch Dritte ermöglicht werden.

### 4.1 Air Liquide<sup>®</sup>-Membranmodule

Die zentralen Einheiten im Zuge der durchgeführten Arbeit stellen klarerweise die seitens Air Liquide<sup>®</sup> zur Verfügung gestellten Membranmodule dar. Es handelt sich dabei um eigens für die Versuchskette im Labor angefertigte Membranmodule. Die in den Modulen zur Anwendung gekommenen Polymer-Hohlfasern zur Gastrennung basieren auf der bewährten MEDAL<sup>®</sup>-Plattform, welche aktuell bei der Stickstoff-Trennung, der Wasserstoffrückgewinnung im Raffineriebereich sowie der Erdgas-Kohlendioxid-Trennung erfolgreich zum Einsatz kommt.

In Abbildung 21 sind Skizzen und Fotos der beiden zum Einsatz gekommenen Membranmodule zusammengefasst.

#### Air Liquide<sup>®</sup> Modul A

- Rohrdurchmesser: 1“
- Gesamtlänge: ca. 930 mm
- Abstand Feed/Retentat – Auslass: ca. 800 mm

Bei diesem Modul handelt es sich um ein System, das nur im „Shellside“-Feed-Betrieb zur Anwendung kommen kann. Dabei werden die Hohlfasern von außen mit dem zu trennenden Gas beaufschlagt und der mit Wasserstoff angereicherte Gasstrom fällt in ihrem Inneren an. Die im Modul eingesetzten Fasern sind nur einseitig im Rohr verklebt und die zweite Seite der Fasern ist zur Abdichtung blind verklebt. Diese Modulfertigungsmethode hat den Vorteil, dass sie einfacher umzusetzen ist und eine geringere Ausschussquote aufweist. Andererseits aber lässt sie weniger Flexibilität im Versuchsbetrieb zu, da der „Poreside“-Feed-Betrieb, bei dem die Gasaufgabe auf der Innenseite der Fasern erfolgt, nicht möglich ist. Das Modul ist isoliert und mit einer temperaturgeregelten Begleitheizung ausgestattet. Die



Abdichtung des Moduls sowie die Anschlussmöglichkeiten sind als Schneidringverschraubungen der Firma Parker ausgeführt.

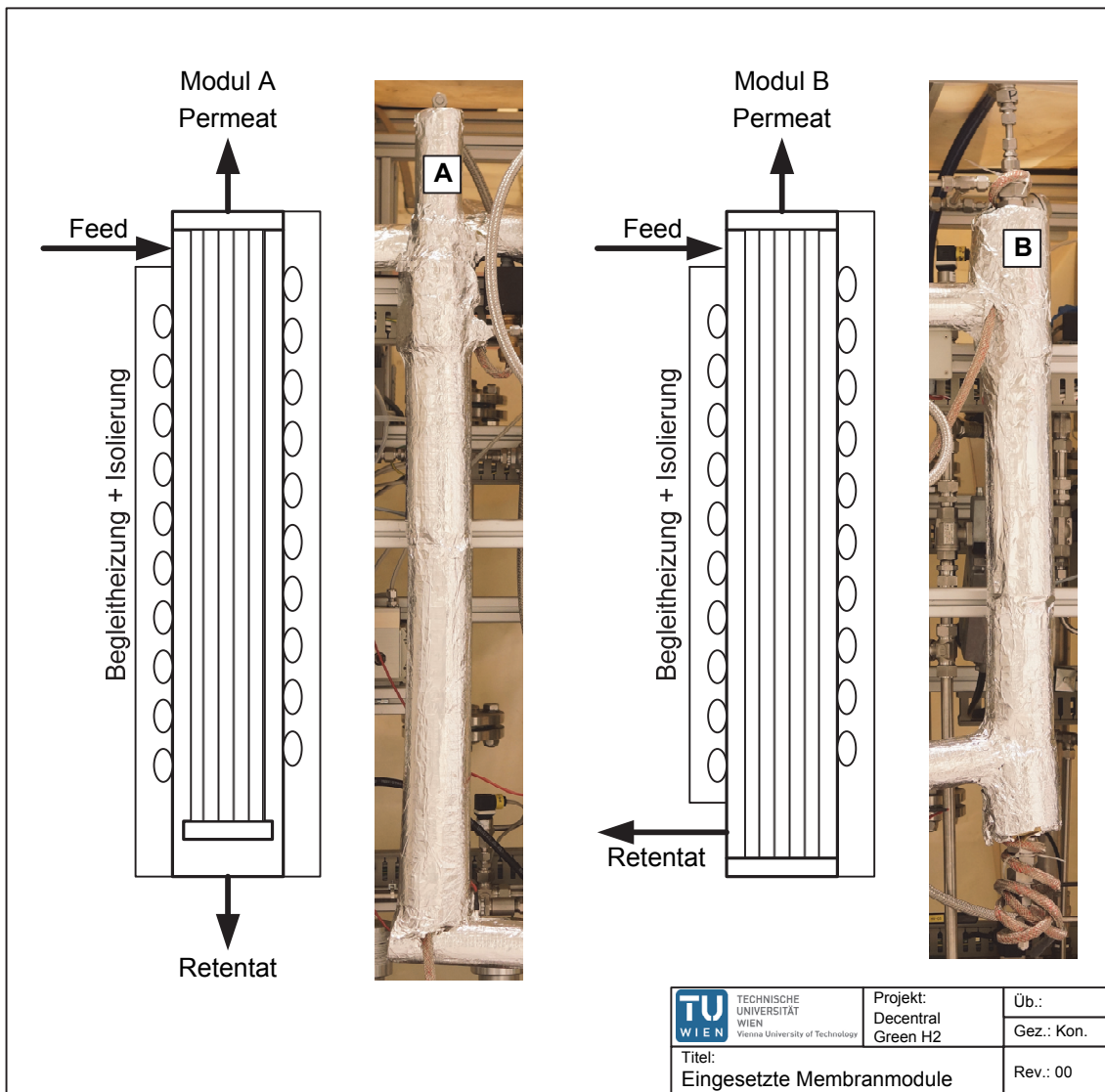


Abbildung 21: Skizzen und Fotos der beiden eingesetzten Hohlfasermembranmodule von Air Liquide®

### Air Liquide® Modul B

- Rohrdurchmesser: 1“
- Gesamtlänge: ca. 1100mm
- Abstand Feed/Retentat – Auslass: ca. 630 mm

Modul B ist grundsätzlich analog zu Modul A ausgeführt. Wesentlicher Unterschied ist, dass beide Faserenden mit dem Modulkörper verklebt sind und das Modul über vier Anschlüsse verfügt. Dieser Aufbau ermöglicht eine „Poreside“- oder „Shellside“-Feed-Betriebsweise. Bei den im Zuge der Arbeit durchgeführten Versuchen wurden

das Modul B ebenfalls im „Shellside“-Feed-Modus betrieben, um die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse sicherzustellen. Ein weiterer zu erwähnender Vorteil des bei Modul B umgesetzten Aufbaus ist, dass durch die vier Anschlüsse auch ein Betrieb mit Spülgas möglich ist, der bei bestimmten Verschaltungsvarianten bzw. weiteren Prozessen vorteilhaft sein kann.

## 4.2 GP3-Versuchsaufbau

Der GP3-Versuchsaufbau ist die dritte Generation eines Gaspermeations-Versuchsstandes, der durch die Arbeitsgruppe Thermische Verfahrenstechnik und Simulation geplant und umgesetzt wurde. Zu Beginn des Projekts wurde dieser Versuchsaufbau übernommen und im Zuge der durchgeführten Arbeit sukzessive den Erfordernissen der Untersuchungen zur Wasserstoffseparation angepasst.

Im Zuge der umfangreichen Erweiterung wurde ein neues, den Industriestandards folgendes Gasanalytiksystem in die Anlage eingebunden. Dieses ermöglichte die parallele Messung von Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid und -dioxid, alternierend in den wesentlichen Prozessströmen Feed, Permeat und Retentat.

Die Umsetzung einer Gasvorwärmung sowie die Schaffung der Möglichkeit, die Membranmodule selbst zu beheizen, erlaubte es, Experimente auf unterschiedlichen Betriebstemperaturniveaus durchzuführen.

Als wesentlichste Erweiterung im Zuge der durchgeführten Arbeit sei die zweistufige Membrananordnung genannt, welche die Möglichkeiten des Systems signifikant erweiterte und zu höheren Wasserstoffausbeuten und besseren Qualitäten führte.

Abbildung 22 zeigt den Membranversuchsstand inklusive des Kompressors in der zu Beginn der Arbeit übernommenen Form. Die im Folgenden angeführte Beschreibung bezieht sich auf den endgültigen Versuchsaufbau der Versuchsanlage, mit welchem der abschließende zweistufige Versuchsbetrieb durchgeführt wurde. Es werden die Spezifikationen der zu Anwendung gekommenen Geräte angeführt zur eindeutigen Dokumentation der Rahmenbedingungen, unter welchen die gegenständliche Arbeit durchgeführt wurde.



Abbildung 22: Membranversuchsstand am Standort Oberwart während des Aufbaus der Versuchskette Juli 2011

#### 4.2.1 Einstufige Verschaltung

Im folgenden Abschnitt wird der Weg des Gases durch den Versuchsaufbau entsprechend der Abbildung 23 beschrieben. Es sollen damit ein Einblick in den Versuchsbetrieb, die Leistungsfähigkeit des Versuchsaufbaus sowie praktische Erfahrungen aus dem Betrieb vermittelt werden. Die detaillierte Beschreibung der einzelnen eingesetzten Komponenten ist im Anschluss ab Kapitel 4.2.3 angeführt.

Das vom Tieftemperaturwäscher stammende, vorgereinigte Produktgas wird mittels des Kompressors angesaugt und über das Magnetventil MV1 in den Membranversuchsaufbau gefördert. Direkt nach der Übergabe erfolgt die erste Druck- und Temperaturmessung mittels TIR1 und PIR1. Das Gas erwärmt sich am Weg vom Tieftemperaturwäscher bis zur Übergabestelle wieder auf Umgebungstemperatur und es sind keine vom Wäscher stammenden Kühleffekte mehr messbar.

Die Druckmessung überwacht den saugseitigen Kompressordruck, der im Betrieb gegenüber der Umgebung einen geringfügig positiven Wert aufweist. Dies ist sicherheitsrelevant, da das Eindringen von Luftsauerstoff und ein damit verbundenes eventuell brennbares Gasmisch im Versuchssystem ausgeschlossen werden muss. Der leicht positive saugseitige Druck kommt dadurch zustande, dass die

Probenahmestelle im Kraftwerk auf der Druckseite des Produktgasgebläses liegt, und das mittels Kraftwerksgebläse aufgebaute Druckniveau zu einem gegenüber der Umgebung positivem Ansaugdruck des Kompressors führt. Beim Unterschreiten eines Grenzdrucks kommt es zur Sicherheitsabschaltung des Membranversuchsaufbaus. Die PIR-1-Messstelle nimmt in Bezug auf die Abschaltung lediglich eine Überwachungsfunktion wahr, die eigentliche Abschaltung wird durch einen direkt an der Saugseite des Kompressors angeordneten Druckschalter ausgelöst.

Im Anschluss an diese erste Messstelle wird das Gas mit eventuell aus dem Bypass stammendem Gas vermischt und vom Kompressor angesaugt. Vor dem Kompressor ist noch ein Gewebe-Kerzenfilter der Firma Donaldson<sup>®</sup> angeordnet, der eine Schutzfunktion gegenüber eventuellen Verunreinigungen wahrnimmt. Im zweistufigen, ölfreien Kolbenkompressor der Firma HAUG<sup>®</sup> erfolgt die Verdichtung des Produktgases auf bis zu 16 bar(g), wobei aktuell der Maximaldruck, der zu einer Sicherheitsabschaltung führt, mit 14 bar(g) festgelegt ist. Der Kompressor wird durch einen frequenzgeregelten Elektromotor angetrieben, dessen Drehzahl zwischen 50 und 100 % der Maximaldrehzahl stufenlos variiert werden kann. Es ergibt sich somit ein Prozessvolumenstrom von ca. 3 bis 6 Nm<sup>3</sup>/h Produktgas. Während der Kompression auskondensierende Restfeuchtigkeit des Gases wird über selbständig arbeitende Flüssigkeitsschleusen aus dem System abgeführt. Die beiden Druckmessstellen PI15 und PR2 dienen der regelungstechnischen Druckbegrenzung und führen bei Überschreitung des festgelegten Maximaldrucks zu einer Sicherheitsabschaltung. Das ebenfalls am Kompressor angebrachte mechanische Überdruckventil ÜV1 stellt die letzte Absicherung des Systems gegen Überdruck dar und ist auf den Auslegungsdruck des Systems von 16 bar(g) dimensioniert. Im Falle des Ansprechens erfolgt der gezielte Gasablass in die Gasrückführleitung zum Kraftwerk.

Der im Anschluss an den Kompressor installierte Pulsdämpfer hat die Aufgabe, von der Kolbenkompression stammende Druckschwankungen abzubauen. Mit seinem im Vergleich zum Hubraum des Kompressors großen Volumen wird für eine Vergleichmäßigung des Gasstroms und damit Reduktion der Druckstoß- und Schwingungsbelastung des Systems gesorgt.

Die Kombination aus Wärmeverschiebung und Prozessgaskühler hat die Aufgabe, auf effiziente Weise im Gasstrom verbliebene Restfeuchtigkeit aus dem System zu entfernen. Im ersten dargestellten Wärmetauscher erfolgt eine Vorkühlung des zum Kühler strömenden Gases mit dem kalten vom Kühler abströmenden Gas. Dies hat den Vorteil, dass eine Vorkühlung und damit einhergehende Reduktion des Kühlbedarfs des Prozessgases umgesetzt wird. Das aus dem Kühler abströmende Gas, welches den Taupunkt erreicht hat, wird wieder erwärmt, womit weitere Kondensation von Feuchtigkeit ausgeschlossen werden kann. Das eingesetzte Kühlaggregat selbst arbeitet nach dem Prinzip der Kompressionskühlung und gibt die aus dem System abgeführte Energie an die Umgebungsluft ab. Das unter Druck anfallende Kondensat wird ebenfalls über das Kühlaggregat und die dort angeordnete Schleuse ausgeschieden.

Im Anschluss an die Kühleinheit ist der Kompressor-Bypass umgesetzt. Diese Rückführleitung erlaubt ein sanftes Anfahren des Systems, einen zeitweiligen Betrieb des Kompressors ohne Zufuhr von Gas sowie einen Betrieb des Systems bei kleinen Prozessströmen, die durch eine Reduktion der Kompressordrehzahl nicht erreichbar sind. Durch Einstellen des Öffnungsgrades des PV2 ist es bei gleichzeitig geöffnetem Handventilen HV1 und HV2 möglich, den rückgeführten Gasstrom beliebig zu variieren. Für eine vollständige Rückführung des Gasstroms über den Bypass ist es allerdings notwendig, das Handventil HV1 zu schließen. In diesem Fall strömt kein Gas über die Membran und es findet auch keine Trennung statt.

Im Normalbetrieb des Membranversuchsstandes, im Leistungsbereich zwischen 50 und 100 % der Maximalleistung, wird der Bypass nicht benötigt und daher das Handventil HV2 geschlossen.

Das ebenfalls mit der Bypassleitung verbundene Sicherheitsventil SH1 öffnet im Falle einer Sicherheitsabschaltung selbständig und sorgt damit für eine Verbindung zwischen Kompressor-Saugseite und der Gasrückführung. Dies ist vor allem bei einer zweistufigen Membrananordnung wesentlich und stellt einen vollständigen Druckabbau sicher.

Bei geöffnetem HV1 und geschlossenem HV2 und oder PV2 wird das Gas Richtung Membran gefördert. Als Erstes durchströmt es auf dieser Route einen Luftkühler, der das Gas bei Bedarf auf Umgebungstemperatur abkühlt. Da im Zuge der



durchgeführten Arbeit das Gas immer kühl bereitgestellt wird und der Kompressor selbst für den aktuellen Fall über eine ausreichende Kühlkapazität verfügt, war der Einsatz des Kühlers nicht erforderlich.

Im Anschluss an den Kühler besteht die Möglichkeit einer Feinreinigung des Gases mittels drei hintereinander geschalteten Festbettadsorbern. Diese werden von oben nach unten durchströmt und können mit beliebigen festen Adsorptionsmittel gefüllt werden. Nähere Details zu den im vorliegenden Fall eingesetzten Stoffen können unter Punkt 4.2.7 nachgeschlagen werden.

Nach den Adsorbern sind zwei Gewebe-Kerzenfilter unterschiedlicher Feinheit (Details siehe ebenfalls 4.2.7) im Gasstrom verbaut. Diese haben die Aufgabe, aus den Festbettadsorbern ausgetragenen Staub abzuscheiden und somit nachfolgende Systeme und vor allem die eingesetzte Membran vor Verunreinigungen zu schützen.

Das aufbereitete Gas durchströmt im Weiteren die Feedstrom-Durchflussmessung FIR1, welche mit dem unter Punkt 4.2.12 beschriebenen Messsystem durchgeführt wird. Für die Berechnung der Normvolumenströme werden die Messwerte von TR5 und PIR3 herangezogen.

In der anschließenden elektrisch betriebenen Prozessgasheizung erfolgt die Erwärmung des Gases auf die zu untersuchende Zieltemperatur. Das System verfügt über eine interne Temperaturregelung und die Zieltemperatur ist über das Prozessautomationssystem frei wählbar. Die Möglichkeit der Temperatureinstellung ist im Hinblick auf eine spätere Industrieanwendung wesentlich, da davon ausgegangen werden darf, dass bei entsprechenden Industrieprozessen das Gas mit höherer Temperatur bereitgestellt wird.

Druck und Temperatur des heißen Gases werden vor Eintritt in die Membran nochmals mittels TIR6 und PIR3 gemessen. Die Leitung zur Membran sowie das Membranmodul selbst sind gedämmt, um Temperaturverluste so gering wie möglich zu halten. Das Membranmodul verfügt darüber hinaus noch über eine elektrische Begleitheizung, die für eine möglichst konstante Temperatur über das gesamte Modul sorgt und eine raschere Umstellung des Temperaturniveaus zwischen zwei Versuchspunkten ermöglicht. Die Überwachung der Begleitheizungstemperatur erfolgt mittels TR10 direkt am Modulmantel und der erhaltene Wert wird darüber hinaus für die Regelung der Begleitheizung herangezogen.

Im Membranmodul selbst findet der Trennvorgang statt, wobei das mit Wasserstoff angereicherte Permeat drucklos Richtung Systemausgang abströmt. Es erfolgt direkt am Membranaustritt sowie am Systemaustritt eine Temperaturmessung, die der Prozessüberwachung dient. Das Permeat stellt im vorliegenden Fall das Produkt des Membrantrennprozesses dar und kann zur nächsten Prozessstufe oder zurück zum Kraftwerk geführt werden.

Die Temperatur des Retentat-Gasstroms wird an der Messstelle TR9 direkt am Membranaustritt mittels Pt-100-Widerstandsthermometer gemessen. Dieser Messwert stellt definitionsgemäß die Versuchstemperatur dar.

Das unter Druck stehende Retentat durchströmt noch mehrere Messstellen, wobei die Durchflussmessung FIR2 hervorzuheben ist. Die Umrechnung auf den Normvolumenstrom erfolgt hier mit den Werten der Messstellen PR4 und TR7. Ebenso ist dieser Wert die Grundlage für die Berechnung des Permeatvolumenstroms, welcher durch Differenzbildung der Werte von FIR1 und FIR2 ermittelt wird.

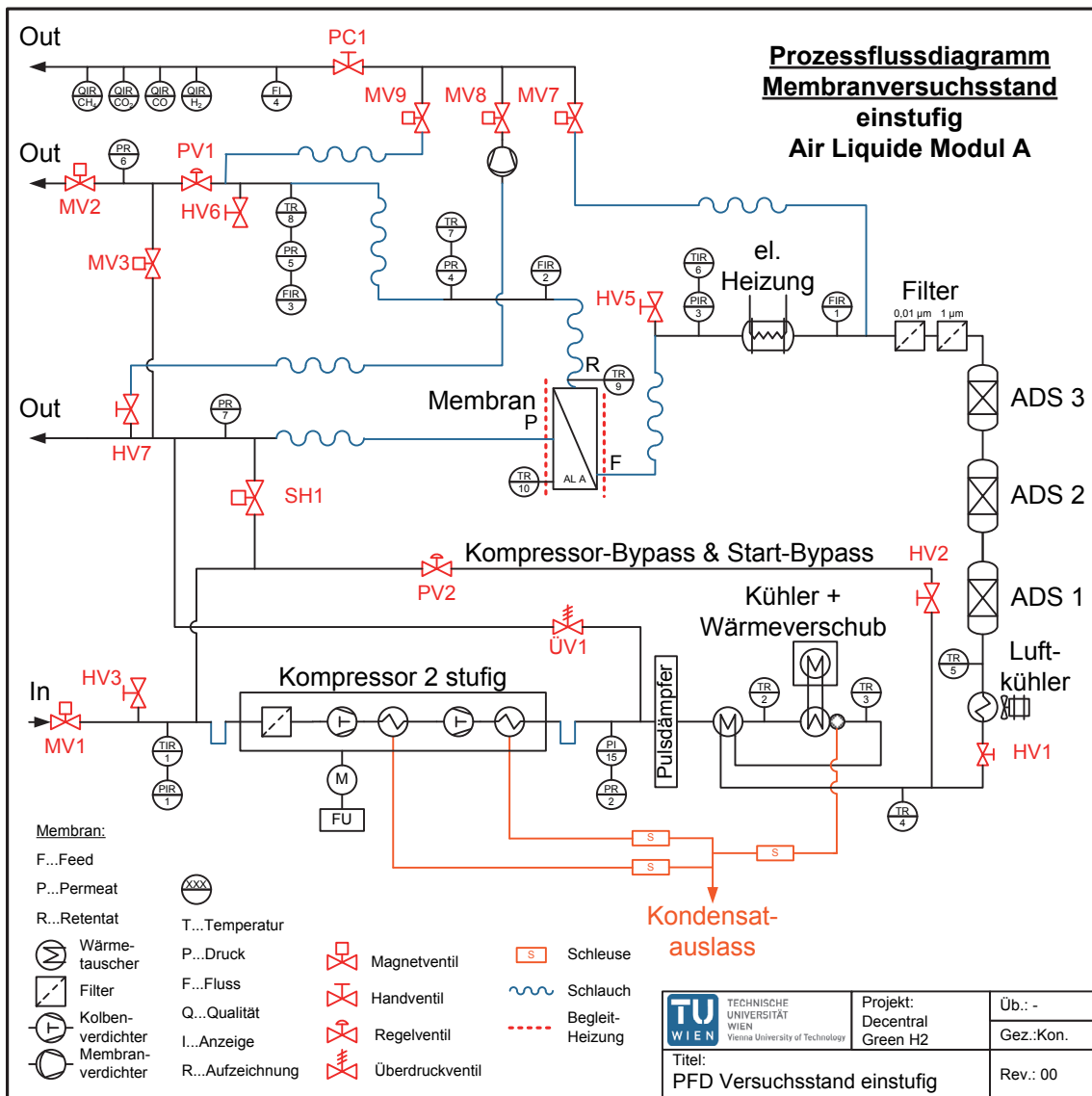
Das abschließende Regelventil PV1 ist für die Aufrechterhaltung des für die Trennaufgabe benötigten Druckniveaus verantwortlich. Durch Einstellung des Öffnungsgrades wird das Druckniveau im System zwischen Kompressor und PV1 festgelegt. Der an PV1 anliegende Druck des Retentats wird über selbiges abgebaut und auch das Retentat verlässt das System drucklos.

Das Magnetventil MV3 hat eine Sicherheitsfunktion und sorgt dafür, dass im Falle einer Sicherheitsabschaltung das druckseitig in der Anlage vorliegende Gas zum Kraftwerk abströmen kann.

Über das Magnetventil MV2 verlässt das drucklose Retentat das System als Nebenprodukt und kann dem Polygeneration-Konzept folgend einer weiteren Verwertung zugeführt werden.

Die kontinuierliche Überwachung der Gaszusammensetzung erfolgt mittels des unter Punkt 4.2.11 vorgestellten Prozessgasanalysegeräts der Firma SICK AG®. Es besteht die Möglichkeit, zwischen verschiedenen Messstellen auszuwählen, wobei die Umschaltung zwischen selbigen durch Schaltung der Magnetventile MV7 bis MV9 erfolgt. Die unter Druck stehenden Messstellen können den drucklosen

Gasanalytikstrang selbstständig mit Probegas versorgen. Beim drucklosen Permeat erfolgt die Probenahme mittels Membranpumpe, die für die Gasbereitstellung im Messgasstrom sorgt. Die Druckreduktion und die Durchflusseinstellung im Gasstrom erfolgt mittels manuell einzustellenden PC1 in Kombination mit der Durchflussmessung FI4. Die anschließende Analyse und Datenspeicherung erfolgen voll automatisiert mittels des bereits erwähnten Analysators und des Prozessautomationssystems.



**Abbildung 23: PFD Membranversuchsstand einstufiger Betrieb**



### 4.2.2 Zweistufige Verschaltung

Das in Abbildung 24 dargestellte Prozessflussdiagramm der zweistufigen Verschaltung ist in weiten Bereichen mit jenem der einstufigen Schaltungsvariante ident, womit an dieser Stelle nur die Unterschiede herausgearbeitet werden sollen.

Diese Verschaltungsart ist in der Membrantechnik [99, 100] sehr gebräuchlich und wird auch in der Biogasaufbereitung häufig eingesetzt [101]. Der wesentliche Vorteil besteht darin, dass mit einem Kompressor und ohne zusätzlichen Energieaufwand ein zweistufiges System umgesetzt werden kann.

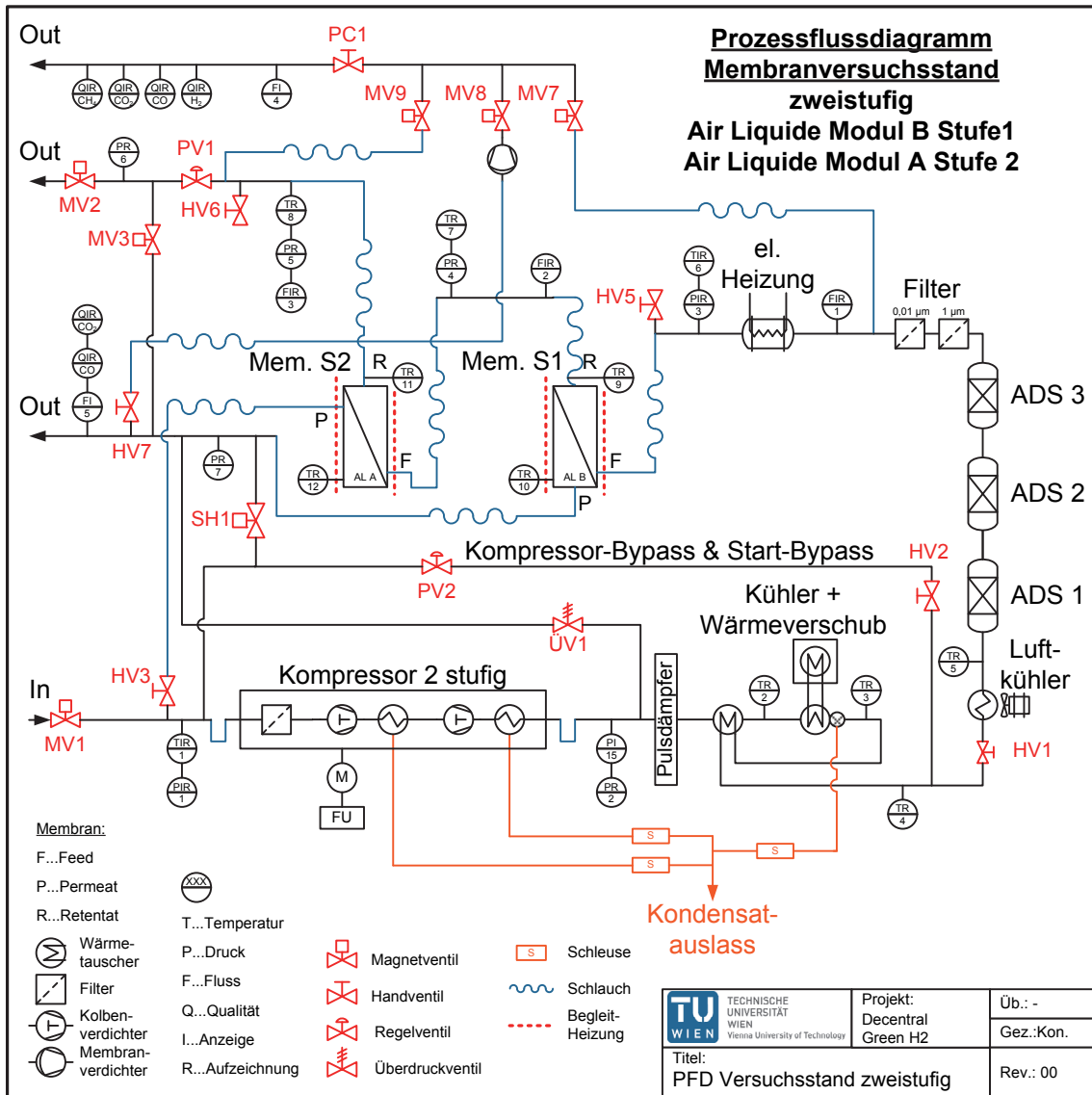
Bei den zweistufigen Versuchen wurde auf Basis der Empfehlungen von Air Liquide® sowie den Ergebnissen der Versuche mit Reingasen das neuere der beiden zur Verfügung stehenden Module mit der Bezeichnung AL Modul B in der ersten Prozessstufe eingesetzt und das AL Modul A in der zweiten Prozessstufe. Beide Module sind gedämmt und begleitbeheizt und auch bei der Verrohrung zwischen beiden Modulen ist eine Dämmung umgesetzt.

Die Volumenstrommessung der zweiten Modulstufe erfolgt mit FIR2 und FIR3, wobei die Berechnung des Normvolumenstroms von FIR3 mit den Messwerten von PR8 und TR5 erfolgt.

Das mittels des Recycle-Stroms (Permeat der zweiten Prozessstufe) mit Wasserstoff vorangereicherte Prozessgas wird im Anschluss an die unter Punkt 4.2.1 beschriebenen Vorbehandlungsmaßnahmen der ersten Prozessstufe zugeführt. Das an dieser Stelle erhaltene wasserstoffangereicherte Permeat stellt das Produkt der zweistufigen Prozessfahrweise dar.

Der weiterhin unter Druck stehende Retentatstrom der ersten Stufe stellt den Feedstrom der zweiten Stufe dar. Auch hier kommt es zu einer Anreicherung des Wasserstoffs im Permeat. Der erhaltene drucklose Permeatstrom der zweiten Stufe wird vor dem Kompressor mit dem vom Kraftwerk stammenden Gasstrom vereinigt. Es wird somit Wasserstoff prozessintern rückgeführt und es kommt zu einer Anreicherung der Wasserstoffkonzentration in dem der Prozessstufe 1 zugeführten Gasstrom.

Die untersuchte zweistufige Fahrweise hat somit ohne zusätzlichen Energieaufwand für beispielsweise eine zweite Kompression zwei wesentliche Vorteile. Zum einen wird durch höhere Wasserstoffkonzentrationen im Feed und damit verbundener höherer Triebkraft für die Trennung eine bessere Reinheit im Produktgas erzielt. Als zweiter wesentlicher Vorteil seien die höheren Ausbeuten zu erwähnen, die aufgrund des prozessinternen Recyclingschritts erzielt werden.



**Abbildung 24:PFD Membranversuchsstand zweistufiger Betrieb**

### 4.2.3 Kompressor

Zur Bereitstellung der für den Membrantrennschritt benötigten Druckdifferenz kommt ein ölfreier, zweistufiger Kolbenkompressor des Typs VTEGX 80/40 LM-L des Schweizer Unternehmens HAUG AG<sup>®</sup> zum Einsatz. Angetrieben wird das System von einem Siemens<sup>®</sup>-Elektromotor mit einer Leistung von 3,5 kW. Mittels des installierten Frequenzumformers kann zwischen 50 und 100 % der Nenndrehzahl von 980 min<sup>-1</sup> variiert werden. Eine darüber hinausgehende installierte und unter anderem in Abbildung 23 dargestellte Bypass-Lösung erlaubt weitere Flexibilität und die Durchführung von Versuchen unterhalb von 50 % der Nennleistung. In Tabelle 6 ist ein Auszug der technischen Daten des Kompressors zusammengefasst [102].

**Tabelle 6: Auszug aus den technischen Daten der HAUG-Gaskompressor-Gruppe, Typ VTEGX 80/40 LM-L, zur öllosen Verdichtung von trockenem und gefiltertem Synthesegas, zwei Zylinder, zweistufig, luftgekühlt, gasdicht mit Magnetkupplung (gekapselt)**

<b>Hersteller</b>	HAUG AG
<b>Typ</b>	VTEGX 80/40 LM-L
<b>Medium</b>	Synthesegas, trocken gefiltert
<b>Ansaugtemperatur</b>	20 °C
<b>Ansaugdruck</b>	1 bar(abs)
<b>Enddruck</b>	16 bar(abs)
<b>Eff. Liefermenge bei 1013 mbar, 20°C</b>	6 m <sup>3</sup> /h
<b>Leckrate</b>	gasdicht, < 0,001 mbar*l/s
<b>Schallpegel</b>	ca. 70 dB(A)
<b>Ansaugtemperatur</b>	5 bis 35 °C
<b>Umgebungstemperatur</b>	2 bis 40 °C

Der Kompressor ist für den Betrieb in Ex-Zone 1 (innen & außen) unter EEx-II-A-T3-Bedingungen geeignet. In Abbildung 25 ist eine dreidimensionale Darstellung des Kompressors zu sehen. Im rechten Teil der Darstellung sind die beiden luftgekühlten Zylinder zu erkennen, in denen Kolben für die Kompression des Gases sorgen. Die Abdeckbleche sind ein Schutz gegen ungewollte Berührung der heißen Oberflächen. Im zylindrischen Teil links in der Darstellung ist der Antriebsmotor untergebracht, welcher ebenso wie der Kompressor luftgekühlt ist.

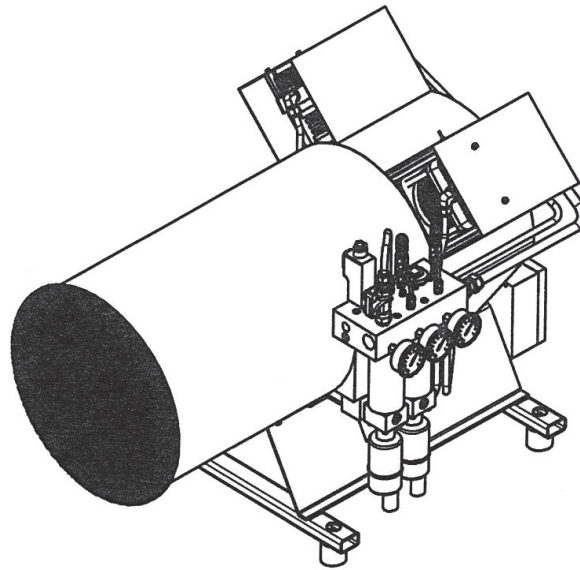


Abbildung 25: 3D-Skizze des eingesetzten HAUG-Kompressors [103]

#### 4.2.4 Pulsationsdämpfer

Beim Pulsationsdämpfer handelt es sich um ein DN65-PN16( $d = 76,1 \text{ mm}$ ;  $s = 2,9 \text{ mm}$ )-Edelstahlrohr mit einer Länge von 790 mm zwischen den Außenseiten der Anschweißflansche. Der Pulsationsdämpfer ist waagrecht im unteren Bereich des Membranversuchsstandes angeordnet. Die Anschweißflansche an den Enden sind mit Blindflanschen verschlossen. Die Blindflansche verfügen über zentrisch angeordnete Einschraubverschraubungen mit einem Innendurchmesser von 10 mm, die die Verbindung zum 10-mm-Standardrohrsystem der Anlage herstellen. Der Pulsationsdämpfer hat die Aufgabe, vom Kompressor aufgrund der mittels Kolben erfolgenden Verdichtung stammende Druckstöße abzufangen. Mit seinem im Verhältnis zur zweiten Kompressorstufe (ca.  $43 \text{ cm}^3/\text{Hub}$  [102]) großen Volumen von ca.  $3100 \text{ cm}^3$  erfolgt eine Vergleichmäßigung des geförderten Gasstroms. Es soll somit die mechanische Dauerbelastung des Systems durch eine geringer pulsierende Gasförderung möglichst gering gehalten werden.

#### 4.2.5 Gaskühler und Wärmevershub

Im Anschluss an den Pulsationsdämpfer sind ein Wärmevershub und eine Gaskühlung umgesetzt, die zum Ziel haben, im Gas enthaltene Restfeuchte zu kondensieren und auszuschleusen.

Der Wärmevershub wird zu Effizienzsteigerung mittels eines Edelstahlplattenwärmetauschers der Firma Alfa Laval® von Typ AlfaNova HP 27H durchgeführt. Dazu wird vom Pulsationsdämpfer kommendes Gas vor Eintritt in den Kühler mit dem kalten Gas aus dem Kühleraustritt vorgekühlt. Die Anordnung von Plattenwärmetauscher und Kühler kann zum besseren Verständnis der Abbildung 23 entnommen werden. Durch die Nutzung des kalten Austrittsströms zur Vorkühlung ist es möglich, tiefere Temperaturen und somit eine besser Trocknung des Produktgases zu erreichen. Die detaillierten Daten zum eingesetzten Wärmetauscher können der Tabelle 7 [104] entnommen werden.

**Tabelle 7: Technische Daten Alfa-Laval®-Plattenwärmetauscher**

<b>Hersteller</b>	Alfa Laval
<b>Typ</b>	AlfaNova HP 27-37H
<b>Abmessungen (l x b x h)</b>	310 mm x 112.mm x 124 mm
<b>Werkstoff</b>	Edelstahl
<b>Betriebsdruck</b>	Vakuum bis 18 bar(g)
<b>Betriebstemperatur</b>	-196°C bis 80 °C
<b>Austauschfläche</b>	0,9 m <sup>2</sup>
<b>Gewicht</b>	6,3 kg

Die Kühlung des Gases sowie die Kondensation der Restfeuchte und die entsprechende Ausschleusung finden im Messgaskühler vom Typ EGK 10 der Firma Bühler Technologies® statt. Das aus Edelstahl gefertigte System weist die in Tabelle 8 angeführten technischen Daten auf und kondensiert im Betrieb die Restfeuchte des Versuchsgases bei ca. 4°C.

**Tabelle 8: Auszug aus dem technischen Datenblatt des EGK-10-Messgaskühlers der Firma Bühler Technologies®**

<b>Hersteller</b>	Bühler Technologies
<b>Typ</b>	EGK 10
<b>Abmessungen (l x b x h)</b>	518 mm x 300 mm x ca.310 mm
<b>Werkstoff</b>	Edelstahl
<b>Betriebsbereitschaft</b>	< 15 Minuten
<b>Maximaler Betriebsdruck</b>	16 bar (g)
<b>Nennleistung bei 25°C</b>	1450 kJ/h
<b>Umgebungstemperatur</b>	+5 bis 50°C
<b>Gasausgangstaupunkt</b>	ca. 5°C
<b>Leistungsaufnahme</b>	750 VA
<b>Material</b>	Edelstahl
<b>Gewicht inkl. Wärmetauscher</b>	ca. 32 kg

#### 4.2.6 Luftkühler

Der eingesetzte Luftkühler der Firma asa hydraulik GmbH<sup>®</sup> vom Typ LL 06 230V AC compact wurde installiert, um zu heißes Gas auf Umgebungstemperatur abkühlen zu können. Im Zuge der durchgeführten Arbeit wurde dieses System nicht betrieben. Der Vollständigkeit wegen sind die technischen Daten in der folgenden Tabelle 9 angeführt.

**Tabelle 9: Auszug technische Daten LL 06 230V AC Luftkühler**

<b>Hersteller</b>	asa hydraulik GmbH <sup>®</sup>
<b>Typ</b>	LL 06 230V AC compact
<b>Abmessungen (h x b x t)</b>	290 mm x 320 mm x 231 mm
<b>Werkstoff Kühler</b>	Aluminium
<b>Kühlleistung</b>	ca. 100 W
<b>Maximaler Betriebsdruck</b>	26 bar (g)
<b>Werkstoff Kühler</b>	Aluminium
<b>Motorleistung</b>	0,09 kW
<b>Stromaufnahme</b>	0,4 A
<b>Gewicht</b>	7,9 kg

#### 4.2.7 Adsorber (ADS) und Filter

Im umgesetzten Versuchsaufbau besteht die Möglichkeit zum Schutz der eingesetzten Membranmodule enthaltene Spurengase mittels Adsorptionsprozess zu entfernen. Für die Membran mögliche schädliche Spurengase können beispielsweise Schwefelverbindungen, Ammoniak, Benzol, Toluol, Xylen (BTX) oder ähnliche sein. Für diese Abscheidung sind drei senkrecht angeordnete und hintereinander geschaltete Adsorber im Prozessgasstrom umgesetzt. Sie sind aus DN-65-PN16 (D= 76,1 mm; s= 2,9 mm)-Edelstahlrohren mit Anschweiß- und Blindflansch ausgeführt und werden von oben nach unten durchströmt. In Tabelle 10 sind die Abmessungen sowie die maximalen Füllvolumina der drei Adsorber angeführt.

**Tabelle 10: Abmessungen der installierten Adsorber**

	Länge [mm]	Volumen [dm <sup>3</sup> ]
<b>ADS 1</b>	500	1,9
<b>ADS 2</b>	510	2,0
<b>ADS 3</b>	970	3,8

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden Zinkoxid (ZnO) und zwei verschiedene Aktivkohlen als Adsorptionsmittel eingesetzt.

Das ZnO liegt als Granulat vor und hat die Aufgabe, im Gasstrom enthaltene Schwefelkomponenten zu entfernen.

Eine eingesetzte Aktivkohle von Typ Desorex Pi50K der Firma Donau Carbon® ist ein Granulat mit einer Rütteldichte von  $500 \text{ kg/m}^3$  und einer BET-Oberfläche von ca.  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es handelt sich dabei um ein speziell für die Abtrennung von BTX und  $\text{H}_2\text{S}$ -Komponenten optimiertes Produkt. [105]

Die ebenfalls von der Donau Carbon® stammende Aktivkohle von Typ Desorex K47P wurde mit Phosphorsäure behandelt und ist daher für die Abtrennung von  $\text{NH}_3$  prädestiniert. Die Rütteldichte dieser Aktivkohle liegt bei  $580 \text{ kg/m}^3$  und die BET-Oberfläche beträgt  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ . [106]

Im Anschluss an die drei Adsorber sind zwei Kerzenfiltersysteme der Firma Donaldson Filtration Solutions® installiert. Die Filtergehäuse vom Typ HD 0003 BSP bestehen aus Aluminium und sind in der Druckstufe PN 100 ausgeführt. Die eingesetzten und nach dem Tiefenfiltrationsprinzip arbeitenden Filtermedien von Typ MF und SMF haben die Aufgabe, von den Feststoffadsorbern stammende Partikel aus dem Gasstrom zu entfernen und dadurch eine Verunreinigung der Membranoberfläche zu verhindern.

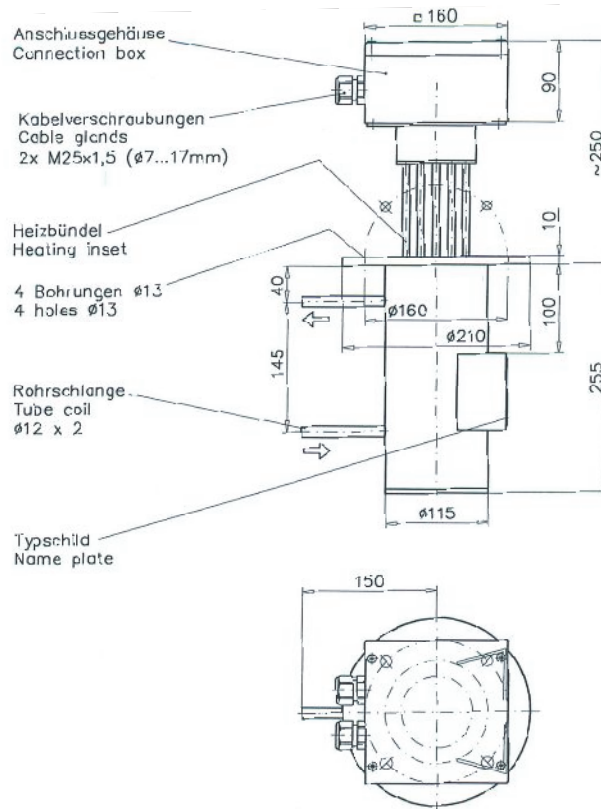
#### **4.2.8 Gasheizung**

Die in Abbildung 26 dargestellte elektrische Gasheizung der Firma ELMESS-Thermosystemtechnik® des Typs HK/SE-0,5 hat die Aufgabe, das Versuchsgas auf eine für den individuellen Versuch definierte Temperatur vorzuwärmen. Das System funktioniert, indem das Gas eine spiralförmig angeordnete Rohrstrecke durchströmt und dabei elektrisch auf eine festgelegte Temperatur erwärmt wird. Es ist eine systeminterne Temperaturmessung mittels Pt100-Temperaturfühler umgesetzt, welcher auf der Oberfläche der Heizelemente angebracht ist. Mittels dieser Temperaturmessung erfolgen sowohl die Temperaturregelung durch Ein- und Ausschalten des zugeführten Stroms als auch die Überwachung der vorgegebenen maximalen Betriebstemperatur. Die maximale Temperatur des Systems ist mit  $300^\circ\text{C}$  fix vorgegeben, kann aber auch mittels der Ansteuerungselektronik manuell auf

einen geringeren Wert eingestellt werden. Ein Auszug aus der Systemspezifikation ist in der Tabelle 11 zusammengefasst. In Abbildung 26 ist die in der Enddokumentation enthaltene Zusammenstellungszeichnung des Gasvorwärmers dargestellt. Die Abmessungen geben Aufschluss über die sehr kompakte Bauweise des Systems, ebenso sind die vorgegebene Durchströmungsrichtung und wesentliche Eckdaten angeführt.

**Tabelle 11: Auszug aus der Systemspezifikation des Vorwärmers Baureihe III Typ HK/SE-0,5 der Firma ELMESS Thermosystemtechnik®**

<b>Hersteller</b>	ELMESS Thermosystemtechnik®
<b>Typ</b>	Vorwärmer Baureihe III
<b>Abmessungen (d x h)</b>	210 mm x 505 mm
<b>Werkstoff Rohrschlange</b>	CrNi 1.4541
<b>Bemessungsleistung</b>	0,5 kW
<b>Bemessungsstrom</b>	2,2 A
<b>Temperaturfühler</b>	Pt100
<b>Medium</b>	Gemisch (CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> )
<b>Volumenstrom</b>	6 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Betriebsdruck</b>	13 bar
<b>Eintritts-/Austrittstemperatur</b>	+20 / +100 °C
<b>Max. zulässiger Betriebsüberdruck</b>	16 bar
<b>Zulässige Temperatur min./max.</b>	-10 / + 300°C



**Abbildung 26: Zusammenstellungszeichnung der elektrischen Gasheizung**



#### 4.2.9 Membranmodule

Die beiden seitens Air Liquide<sup>®</sup> eigens angefertigten Membranmodule stellen das Herzstück des Versuchsaufbaus dar und sind für die Wasserstoffabtrennung verantwortlich. Sie werden an dieser Stelle aus chronologischen Gründen nochmals angeführt. Detaillierte Informationen zu den zur Anwendung gekommenen Modulen sind unter 4.1 Air Liquide<sup>®</sup>-Membranmodule angeführt.

#### 4.2.10 Ventile

Im Versuchsaufbau kamen wie auch in Abbildung 23 und Abbildung 24 zu sehen Magnetventile, Handventile, Regelventile und Überdruckventile zum Einsatz. In Tabelle 12 werden die im Versuchsaufbau zur Anwendung gekommenen Ventile und deren Hersteller angeführt. Eine detaillierte Spezifikation kann den entsprechenden Datenblättern entnommen werden, welche bei den Herstellern verfügbar sind.

Tabelle 12: Aufstellung der in der Versuchsanlage verbauten Ventile

Ventil	Typ	Hersteller
2/2 Wege Mag. Vent.	MEAG2D332243425	END-Armaturen GmbH <sup>®</sup>
2/2 Wege Prop. Vent.	2822 0,6 mm NC	Bürkert <sup>®</sup>
2/2 Wege Prop. Vent.	2835 2,0 mm NC	Bürkert <sup>®</sup>
2/2 Wege Mag. Vent.	0290 12 mm NC	Bürkert <sup>®</sup>
2/2 Wege Mag. Vent.	5282 20 mm NC	Bürkert <sup>®</sup>
Kugelhahn	SUN 3/8" / 2551 x 203	SUN WP <sup>®</sup>
Stellantrieb	GEB	Siemens <sup>®</sup>
Entlastungsventil	1.2	Niezugodka <sup>®</sup>

#### 4.2.11 Gasanalyse

Die Gasanalyse nimmt im Versuchsaufbau eine zentrale Bedeutung ein. Auf Basis kontinuierlich zur Verfügung stehender Daten der Zusammensetzung der Prozessgasströme können Aussagen über die Trennleistung des Prozesses getroffen werden. Eine kontinuierliche Messung erlaubt es ebenfalls, Schwankungen im Prozess zu beobachten, die mittels wiederkehrender Momentaufnahmen nur im Zuge von sehr aufwendigen Messkampagnen und oftmaliger Wiederholung greifbar gemacht werden können.

Im Folgenden werden die bei der durchgeführten Arbeit zur Anwendung gekommenen Gasanalytiksysteme sowie ihre Leistungsfähigkeit zusammengefasst.

## **Messgaspumpe**

Die Messgaspumpe wird benötigt, um einen Teilstrom des drucklos anfallenden Permeats dem eingesetzten Analysegerät zuzuführen. Zur Anwendung kommt eine chemiefeste Mini-Membran-Gasförderpumpe aus dem Hause KNF<sup>®</sup> vom Typ N87 TTE [107]. Die Pumpe hat bei Normaldruck eine Förderleistung von 7,5 l/min und erreicht Überdrücke von bis zu 1,5 bar(a). Nähere technische Daten können dem vom Hersteller zur Verfügung gestellten Datenblatt entnommen werden.

Zur Analyse des unter Druck stehenden Feed und Retentat Stroms wird die Messgaspumpe nicht benötigt und der Gasfluss zum Messgerät kommt aufgrund der Druckdifferenz zustande.

## **SICK-GMS-800-Prozessgasanalysator**

Der eingesetzte Prozessgasanalysator der Firma SICK AG<sup>®</sup> war im Zuge der durchgeführten Forschungsarbeit das zentrale Gasanalysegerät. Die im Versuchsaufbau umgesetzte Vorschaltung erlaubte eine abwechselnde, kontinuierliche Überwachung des Feed-, Retentat- und Permeatgasstroms. Die Positionen der Probenahmestellen des ein- und zweistufigen Versuchsbetriebs können ebenfalls Abbildung 23 und Abbildung 24 entnommen werden.

Im eingesetzten Prozessgasanalysator der Firma SICK AG<sup>®</sup> sind zwei Analysatormodule verbaut. Der nichtdispersive Infrarotsensor (NDIR) mit der Typenbezeichnung MULTOR kann im vorliegenden Fall CH<sub>4</sub>, CO und CO<sub>2</sub> kontinuierlich im Konzentrationsbereich von 0 bis 100 %(v/v) messen. Der zweite Sensor, ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) mit der Typenbezeichnung THERMOR, wird für die Messung der Wasserstoffkonzentration im Gasstrom herangezogen. Er hat ebenfalls einen Messbereich von 0 bis 100 %(v/v). Da vor allem der WLD-Sensor eine Querempfindlichkeit zu den übrigen Prozessgasen aufweist, ist eine systeminterne Querverrechnung der Gase zueinander umgesetzt. Durch mathematische Methoden und eine bereits beim Hersteller durchgeführte Kalibration können somit derartige Messfehler vermieden werden. Die Messgenauigkeit des Systems liegt auf Basis der Herstellerspezifikation bei  $\pm 1$  % des Messbereichs. Somit liegt im vorliegenden Fall der Vertrauensbereich auch bei  $\pm 1$  % absolut des Konzentrationswertes und führt daher bei kleinen Werten zu großen relativen Fehlern.

Die mittels des Gerätes gesammelten Messdaten werden direkt in die Anlagensteuerung übertragen und gemeinsam mit allen anderen aufgezeichneten Systemdaten in der Datenbank abgespeichert. Es wird permanent ein Messsignal ausgegeben und je nach vorgegebener Einstellung erfolgt jede Sekunde oder alle sechzig Sekunden die Speicherung eines Messwertes.

Ein Auszug der Systemspezifikation ist in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Auszug aus der Systemspezifikation des Gasanalysators der SICK AG®

<b>Hersteller</b>	SICK AG®
<b>Typ</b>	GMS 800
<b>Messgase</b>	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
<b>Messbereich</b>	0 – 100 %(v/v)
<b>Messgenauigkeit</b>	± 1 %(v/v) je Gaskomponente
<b>Erforderliche Probemenge</b>	30 bis 60 l/h
<b>Prozesstemperatur</b>	0 bis +45 °C
<b>Umgebungstemperatur</b>	+5 bis +45 °C
<b>Zulässige Restfeuchte Gas</b>	nicht kondensierend
<b>Umgebungsfeuchte</b>	20 bis 90 % relative Luftfeuchte
<b>Ausgangssignal</b>	4 bis 20 mA

Abbildung 27 zeigt den eingesetzten Prozessgasanalysator, welcher bei allen durchgeführten Experimenten im Einsatz war und fix in den Versuchsaufbau implementiert ist.

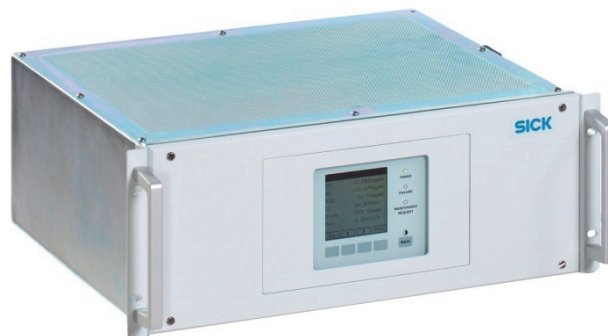


Abbildung 27: Eingesetztes Prozessgasanalysegerät der Firma SICK AG® vom Typ GMS 810

### Emerson®-Gasanalysator

Für eine bessere Bilanzierung des zweistufigen Versuchsbetriebs kommt punktuell ein zweiter Prozessgasanalysator der Firma Emerson vom Typ BINOS 100 zum Einsatz. Dieser misst kontinuierlich mittels NDIR-Sensor die CO- und CO<sub>2</sub>-

Konzentrationen des Permeatgasstroms. Eine Umschaltmöglichkeit zwischen mehreren Probenahmestellen wurde nicht umgesetzt und die Messbereiche liegen zwischen 0 bis 5 %(v/v) für CO und von 0 bis 50 %(v/v) für CO<sub>2</sub>. Dies stellt eine einfache Möglichkeit der kontinuierlichen Überwachung der Permeatgaszusammensetzung dar. Es darf angenommen werden, dass das verbleibende nicht gemessene Gas weitestgehend Wasserstoff ist und die Aufzeichnung von lediglich zwei Gaskomponenten ausreichend ist. Diese Annahme wird im Versuchsbetrieb durch wiederkehrende Parallelmessungen mit dem zuvor beschriebenen Gerät der SICK AG sichergestellt.

In der Tabelle 14 ist ein Auszug aus der Systemspezifikation des eingesetzten Emerson®-Gasanalysators vom Typ BINOS 100 angeführt.

**Tabelle 14: Auszug aus der Systemspezifikation des Gasanalysators von Emerson vom Typ BINOS 100 [108]**

<b>Hersteller</b>	Emerson
<b>Typ</b>	BINOS 100
<b>Messgase</b>	CO, CO <sub>2</sub> ,
<b>Messbereich</b>	CO: 0 – 5 %(v/v); CO <sub>2</sub> : 0 – 50 %(v/v)
<b>Messgenauigkeit</b>	± 1 % des Messbereichs
<b>Erforderliche Probemenge</b>	12 bis 90 l/h
<b>Umgebungstemperatur</b>	+5 bis +40 °C
<b>Zulässige Restfeuchte Gas</b>	nicht kondensierend
<b>Umgebungsfeuchte</b>	bis 90 % relative Luftfeuchte
<b>Ausgangssignal</b>	4 bis 20 mA

### **Gasanalysator des Biomassekraftwerks**

Ein weiter Prozessgasanalysator kommt im Kraftwerk selbst zur Anwendung. In speziellen Fällen, wie dem zweistufigen Versuchsbetrieb, besteht keine Möglichkeit, das vom Kraftwerk stammende Gas mit eigenen Analysatoren zu messen. In diesem Fall wird auf die Ergebnisse der Prozessanalytik des Kraftwerks zurückgegriffen. Das Analysegerät der Firma Emerson® vom Typ NGA 2000 misst CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Die direkt mittels der Prozessautomation des Kraftwerks Oberwart gesammelten Daten werden aus dem System ausgelesen und für die weitere Auswertung von Versuchen dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Ein Auszug aus der Systemspezifikation des NGA 2000 ist in Tabelle 15 zusammengefasst.

**Tabelle 15: Auszug aus der Systemspezifikation des Gasanalysators von Emerson® vom Typ NGA 2000 [109]**

<b>Hersteller</b>	Emerson®
<b>Typ</b>	NGA 2000
<b>Messgase</b>	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
<b>Messbereich</b>	0 – 100 %(v/v)
<b>Messgenauigkeit</b>	± 1 %(v/v) je Gaskomponente
<b>Erforderliche Probemenge</b>	12 bis 90 l/h
<b>Umgebungstemperatur</b>	+5 bis +40 °C
<b>Zulässige Restfeuchte Gas</b>	nicht kondensierend
<b>Umgebungsfeuchte</b>	bis 90 % relative Luftfeuchte
<b>Ausgangssignal</b>	4 bis 20 mA

#### 4.2.12 Messtechnik

Als weitere wesentliche physikalische Prozessgrößen werden neben der Zusammensetzung auch die Gasdurchflüsse, Temperaturen und Drücke während der durchgeführten Versuche gemessen und gespeichert. Im Folgenden werden die dabei zum Einsatz gekommenen Systeme inklusive wesentlicher Kenndaten angeführt.

##### **Durchflussmessung**

Zur Messung der Gasdurchflüsse unter Druck kommt ein Drehkolbengaszähler der Firma elster Instromet® vom Typ RVG G16 zum Einsatz. Durch den zugeführten Gasstrom werden gegenläufig rotierende, zueinander abgedichtete Kolben in Rotation versetzt und im Zuge einer Umdrehung durchströmt ein definiertes Volumen das Messsystem. Die im vorliegenden Fall mittels HF-Impulsgeber (nach DIN EN 50227) ausgegebenen Signale können in der Prozessautomation in Volumenströme umgerechnet werden.

Das vorliegende System ist nach Druckklasse PN 16 ausgeführt und es erfolgt die Messung der Betriebsvolumenströme. Durch die parallele Messung von Druck und Temperatur an den entsprechenden Messstellen erfolgt mittels der eingesetzten Prozessautomation eine automatisierte Umrechnung und Ausgabe der besser zueinander vergleichbaren Normvolumenströme.

Die eingesetzten Drehkolbenzähler entsprechen der Norm DIN EN 12480 und die technischen Eckdaten sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

**Tabelle 16: Auszug aus der Systemspezifikation des Drehkolbengaszählers RVG von elster Instromet® [110]**

<b>Hersteller</b>	elster Instromet®
<b>Typ</b>	RVG G16
<b>Abmessungen (l x b x h)</b>	335 mm x 171 mm x 222 mm
<b>Werkstoff</b>	Aluminium
<b>Anschluss</b>	DN 50
<b>Messrauminhalt</b>	0,56 dm <sup>3</sup>
<b>Maximaler Fehler</b>	± 1%
<b>Schutzklasse</b>	IP67
<b>Betriebsbereich</b>	0,8 bis 25 m <sup>3</sup> /h
<b>Betriebstemperatur</b>	-20 / +60 °C
<b>Druckklasse</b>	PN 16
<b>Gewicht</b>	12 kg

Der im Analysegasstrom installierte Schwebekörper Durchflussmesser der Firma Vögtlin Instruments AG ist in die Regelung des Analysegasstroms eingebunden. Die am Gerät serienmäßig angebrachten Endschalter sind direkt mit der Prozesssteuerung verbunden und regeln das Regelventil, welches den Gasstrom zum SICK-Prozessgasanalysator festlegt. Detailliertere Informationen können der Tabelle 17 und dem Produktdatenblatt entnommen werden.

**Tabelle 17: Auszug aus der Systemspezifikation des Schwebkörper-Durchflussmessers von Vögtlin Instruments® [111]**

<b>Hersteller</b>	Vögtlin Instruments®
<b>Typ</b>	FLV-CESO-SM-GI
<b>Abmessungen (l x b x h)</b>	205 mm x 31 mm x 40 mm
<b>Werkstoff</b>	Edelstahl
<b>Anschluss</b>	G ¼“ Innengewinde
<b>Skalenlänge</b>	120mm
<b>Maximaler Fehler</b>	± 2%
<b>Betriebsbereich</b>	10 bis 221 nl/h
<b>Betriebstemperatur</b>	20 °C
<b>Druckniveau</b>	1 bar (a)
<b>max. Druckverlust</b>	30 mbar

Der Balgengaszähler BK-2,5M der Firma elster Instromet® ist in der Permeat-Abflussleitung angeordnet. Er dient der direkten Messung des Permeatgasstroms, welcher ansonsten über Differenzbildung der kontinuierlich gemessenen Feed- und Retentatströme ermittelt wird. Es wird der Betriebsvolumenstrom gemessen und die Datenaufzeichnung erfolgt durch manuelle Ablesung des Zählwerks. Die ebenfalls

installierte und in die Automation der Versuchsanlage eingebundene Signalausgabe liefert alle 0,1 Bm<sup>3</sup> ein Signal und ist daher für wechselnde Betriebsbedingungen nicht geeignet. Im Zuge von Langzeitversuchen allerdings kann anhand der Signale eine automatisierte Überprüfung des mittels Differenzbildung ermittelten Permeatflusses erfolgen. Detailliertere Informationen zum Messgerät können der Tabelle 18 und dem Datenblatt entnommen werden.

**Tabelle 18: Auszug aus der Systemspezifikation des Balgengaszählers BK-G2,5M von elster Instromet®**

<b>Hersteller</b>	elster Instromet®
<b>Typ</b>	BK-G2,5M
<b>Abmessungen (l x b x h)</b>	194 mm x 214 mm x 157 mm
<b>Anschluss</b>	DN 25
<b>Kreislaufvolumen</b>	1,2 l
<b>Maximaler Fehler</b>	± 1%
<b>Betriebsbereich</b>	0,025 bis 4 m <sup>3</sup> /h
<b>Betriebstemperatur</b>	-10 / +40 °C
<b>max. Druck</b>	0,5 bar (g)

### Temperaturmessung

Zur Überwachung der Prozessbedingungen sowie aus Sicherheitsgründen wird die Temperatur an verschiedenen Stellen des Versuchsaufbaus überwacht und abgespeichert. Die Betriebstemperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Trenneigenschaften der eingesetzten Polymermembran, wodurch der Temperaturmessung eine zentrale Bedeutung zukommt. Weiters wird die vorherrschende Temperatur für die Umrechnung der gemessenen Betriebsvolumenströme in Normvolumenströme benötigt. Die Positionen der einzelnen Messstellen können Abbildung 23 und Abbildung 24 entnommen werden.

Neben der Temperaturmessung der Prozessströme erfolgt ebenso eine Aufzeichnung der Temperatur der Heizsysteme. Bei Überschreitung kritischer Grenzwerte kommt es zur Ausgabe von Warnmeldungen, der Unterbrechung der Stromzufuhr zum Heizsystem und im Fall eine Überschreitung kritischer Grenzwerte zur Sicherheitsabschaltung des Systems.

In Tabelle 19 sind die im Versuchsaufbau zum Einsatz gekommenen Widerstandsthermometer sowie deren Hersteller aufgelistet. Detaillierte

Informationen zu den Widerstandsthermometern sind den entsprechenden Datenblättern, welche von den Herstellern bereitgestellt werden, zu entnehmen.

**Tabelle 19: Auflistung der im Versuchsaufbau zum Einsatz gekommenen Widerstandsthermometer**

<b>Widerstandsthermometer</b>	<b>Typ</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Temperaturfühler Pt100</b>	K1-E-2LS-200	Electrotherm
<b>Universalsensor Pt100</b>	455-3968 (RS)	RS Components
<b>Anlegefühler Pt100</b>	607-8807 (RS)	RS Components

## **Druckmessung**

Die auf die Membran wirkende Druckdifferenz stellt die Triebkraft für den Separationsprozess dar. Es ist somit nachvollziehbar, dass der Messung und Aufzeichnung der herrschenden Drücke eine wichtige Rolle im Versuchsaufbau zukommt. Neben der prozessrelevanten Seite der Drucküberwachung ist auch auf die Sicherheitsrelevanz im Umgang mit komprimierten, brennbaren und gesundheitsrelevanten Gasmischungen hinzuweisen.

Die Positionen der einzelnen Druckmessstellen sind ebenfalls Abbildung 23 und Abbildung 24 zu entnehmen.

Im Versuchsaufbau werden sowohl Über- als auch Unterdrücke überwacht und eine zu große Abweichung in jegliche Richtung führt zu einer Sicherheitsabschaltung des Systems.

Als kritischer Unterdruck, der zu einer Abschaltung führen kann, sei der Kompressor-Ansaugdruck genannt. Dieser ist wesentlich, da bei geringem Druck theoretisch Luft unbemerkt angesaugt werden könnte und somit eine brennbare Mischung im System möglich wäre.

In Bezug auf die Überdrucksituation ist anzumerken, dass der Versuchsaufbau und die zum Einsatz kommenden Bauteile auf ein Druckniveau von PN 16 ausgelegt sind und somit eine Überschreitung dieses Druckes zu vermeiden ist.



In Tabelle 20 sind die zum Einsatz kommenden Drucksensoren aufgelistet

**Tabelle 20: Auflistung der im Versuchsaufbau zum Einsatz gekommenen Druckmess- und Überwachungssysteme**

<b>Druckmessung</b>	<b>Typ</b>	<b>Hersteller</b>
Druckmessumformer	B40.1001.4	Jumo
Druckwächter	PTB 02 ATEX 1121	FEMA
Manuell	Manometer	-

#### 4.2.13 *Prozessautomation*

Die Steuerung des Membran-Versuchsaufbaus erfolgt vollständig automatisiert mittels eines eigens für die Anlage erstellten „Human-Machine-Interface“(HMI)-Systems. Dies kann direkt an der Anlage über einen installierten Touchscreen oder auch online mittels Fernzugriffs erfolgen. Das HMI-System gibt die Steuerbefehle an eine speicherprogrammierbare Steuerung weiter, welche dann die Ventile steuert oder Stellwerte vorgibt. Die Signale der Messgeräte werden ebenfalls im SPS-System gesammelt und in einer Datenbank am HMI-Rechner abgespeichert.

Das gesamte Prozessautomationssystem folgt gängigen Industriestandards und wurde von Mitgliedern der Arbeitsgruppe Thermische Verfahrenstechnik und Simulation geplant und umgesetzt [112, 113]. Beim eingesetzten SPS-System handelt es sich um eine Typ RX3i SPS hergestellt von GE Fanuc<sup>®</sup> Intelligent Platforms. Das HMI-Programm wurde auf der ebenfalls aus dem Hause GE stammenden Cimplicity<sup>®</sup>-Plattform erstellt.

Der Einsatz dieses hohen Automatisierungsgrades erlaubt ideale Versuchsbedingungen sowie eine gute Qualitätssicherung. Die Aufzeichnung und Abspeicherung sämtlicher Systemdaten erfolgt selbständig in einem beliebigen, selbst zu definierenden Intervall. Standardmäßig kann eine Aufzeichnungsrate von einem Datensatz pro Sekunde oder einem Datensatz pro Minute ausgewählt werden. Die kurze Aufzeichnungsrate ist bei Variationsexperimenten wesentlich, wohingegen bei Langzeitexperimenten die längeren Intervalle mehr als ausreichend viele Datensätze generieren. Die Abbildung 28 zeigt das für die Prozesssteuerung eingesetzte SPS-System der Firma GE Fanuc<sup>®</sup>. Die praktische Umsetzung der Prozessautomation auf der Anlage kann Abbildung 29 entnommen werden.



Abbildung 28: Für die Prozessautomation eingesetztes SPS-System von GE Fanuc [114]



Abbildung 29: Im Versuchsaufbau praktisch umgesetzte Prozessautomation

### 4.3 Revers selektive Membran

Ausgehend von Literaturdaten [42, 115, 116] wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Synthesechemie der Technischen Universität Wien ein auf Polyvinylalkohol basierender revers selektiver Membranwerkstoff synthetisiert und ein Membranprototyp hergestellt. Die Arbeit wurde von Alexander Aster unter der Anleitung von Dipl.-Ing. Dr. techn. Ernst Horkel durchgeführt.

#### 4.3.1 Herstellung

Die an dieser Stelle angeführte Syntheseroute wurde in Anlehnung an ein entsprechendes Patent [117] festgelegt. Es handelt sich hierbei um eine praktische, am Institut für angewandte Synthesechemie erarbeitete Arbeitsanleitung, auf Basis derer eine Fortführung der Arbeit möglich sein soll.

#### Eingesetzte Chemikalien für eine Versuchscharge

• Methanol	CAS 67-56-1	MeOH	45,0 ml
• Polyvinylalkohol	CAS 9002-89-5	PVA	8,8 g
• Kaliumhydroxid	CAS 1310-58-3	KOH	8,8 g
• Formaldehyd-Lösung 37%	CAS 50-00-0	H-CHO	4,9 g
• Poly(allylamine hydrochloride)	CAS 71550-12-4	PAH	3,8 g
• 2-Amino-2-Methylpropionsäure	CAS 62-57-7	AIBA	4,5 g

### Beschreibung der Herstellungsschritte

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über den Herstellungsprozess des revers selektiven Membranwerkstoffs auf Basis von Polyvinylalkohol vermittelt werden. Eine detaillierte Synthesevorschrift, in welcher die einzelnen erforderlichen Schritte genau beschrieben und zusammengefasst werden, ist im Anhang zu finden.

Zu Beginn der Synthese ist es wesentlich, die teils als Feststoffe vorliegenden Ausgangsprodukte vollständig zu lösen um homogene, feststofffreie Flüssigkeiten zu erhalten. Die Lösung des PAH erfolgt in einer methanolischen KOH-Lösung, der PVA wird in Wasser gelöst und die Auflösung des AIBA erfolgt ebenfalls mittels einer KOH-Lösung.

Zur weiteren Vorbereitung der PVA Lösung erfolgt die Zugabe des Formaldehyds sowie von KOH. Die abschließende Vernetzung des Polymers erfolgt durch die Vereinigung der drei vorbereiteten Lösungen unter ständigem Rühren.

Der auf diese Art hergestellte reversselektive Polymerwerkstoff wird abgekühlt bzw. es wird ebenso Lösungsmittel abgedampft, bis eine für die Verarbeitung anwendbare Viskosität erzielt wird. Das Auftragen einer dünnen Schicht auf ein Trägermaterial oder eine Glasplatte und die anschließende Trocknung stellen die finalen Schritte des Herstellungsprozesses dar.

#### *4.3.2 Versuchsaufbau*

Zur Charakterisierung des synthetisierten revers selektiven Flachmembranprototypen wurde ein einfacher Laborversuchsaufbau umgesetzt. Im Versuchsaufbau wird die Membran direkt mit aus der Gasflasche stammendem Reingas beaufschlagt und der erreichte Durchfluss gemessen. Da das eingesetzte Material laut Literatur [42] mit feuchtem Gas betrieben werden muss, erfolgt die Befeuchtung des Testgases unter Druck im Trockenschrank in einer mit demineralisiertem Wasser gefüllten Edelstahlgaswaschflasche, welche extra angefertigt wurde. Die Befeuchtung wird bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Das so konditionierte, mit Flüssigkeit gesättigte Gas wird zur Membran gefördert, welche den Durchfluss in Abhängigkeit vom Druck und Prüfgas limitiert. Der erzielte Gasstrom wird anschließend drucklos durch zwei mit Silicagel gefüllte Gaswaschflaschen transportiert, in denen die Trocknung erfolgt. Nach Messung des Volumenstroms erfolgt die Entsorgung des

Prüfgases in einer Fackel in einem Chemieabzug. Die feedseitige Druckmessung geschieht ebenfalls mit noch trockenem Gas direkt im Anschluss an die Prüfgasflasche. Die Bereitstellung bzw. Einstellung des Systemdrucks erfolgt manuell aufgrund des Prüfgasflaschendrucks mittels angebrachter Druckreduzierarmatur. Eine Skizze des zur Anwendung gekommenen Versuchsaufbaus kann der Abbildung 30 entnommen werden.

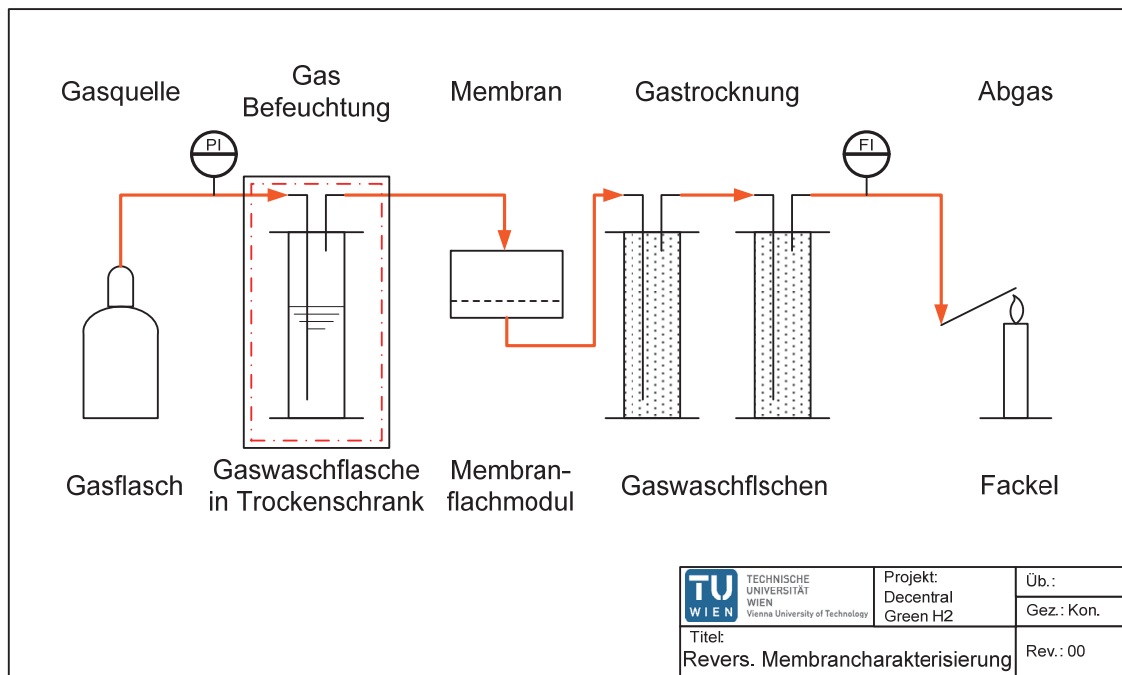


Abbildung 30: Labor Versuchsaufbau für die Charakterisierung des revers selektiven Flachmembranprototypen

## 5 Durchgeführte Versuche und erhaltene Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden die Trenneigenschaften zweier von Air Liquide<sup>®</sup> zur Verfügung gestellter Hohlfasermembranmodule eingehend untersucht. Ausgangspunkt dabei war ein aus der Biomassevergasung stammendes Produktgas. Zu Beginn erfolgte die Untersuchung der Trenneigenschaften mit Reingasen aus Gasflaschen. Zur weiteren Charakterisierung wurden mit einer einstufigen Versuchsanordnung entsprechend Abbildung 23 Parametervariationsversuche für beide Module mit Realgas durchgeführt, bei welchen Druck, Temperatur und Zuflussmenge verändert wurden. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurden einstufig Langzeitversuche durchgeführt, auf Basis derer die Systemstabilität überprüft wurde. Ebenso erfolgten Versuche mit mittels CO-Shift-Prozess vorbehandeltem Prozessgas. Parametervariationsversuche mit einer zweistufigen Membrananordnung führten zu einer deutlichen Optimierung des Trennprozesses. Erste Versuche mit einem an der TU Wien synthetisierten revers selektiven Membranmaterial ergänzten die Arbeit.

### 5.1 Reingas-Experimente

Zur Charakterisierung der Trennleistung der eingesetzten Membranmodule wurden Permeabilitätsversuche mit Reingasen aus Gasflaschen durchgeführt. Ziel der Experimente war es, erste Daten zu den Membranen unter möglichst reproduzierbaren Bedingungen zu generieren. Die Ergebnisse aus den Versuchen, bei denen Druck und Temperatur variiert wurden, sind im Folgenden zusammengefasst.

Es kamen dazu zwei verschiedene Ansätze zur Anwendung. A. Makaruk führte Versuche mit dem Air Liquide<sup>®</sup> Modul A (in der Arbeit bezeichnet als AL-32-4L-4) im Labor mit verschiedensten Reingasen bei Umgebungstemperatur durch [118]. Bei der vorliegenden Arbeit wurden Reingasversuche in Oberwart mit beiden Modulen mit Wasserstoff und Kohlendioxid bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen durchgeführt.

Im Zuge der von Aleksander Makaruk durchgeführten Versuche wurde das Modul im „Dead-End“-Betrieb auf dem „GP2“-Versuchsstand mit den Gasen Wasserstoff, Helium, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff und Methan getestet. GP2 ist die

interne Bezeichnung der Forschungsgruppe Thermische Verfahrenstechnik und Simulation für den Gaspermeations Versuchsstand der zweiten Generation, mit dem Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt werden können. Abbildung 31 zeigt die zur Anwendung gekommene „Dead-End“-Schaltungsvariante, bei welcher der Retentatabfluss des Moduls abgesperrt wird. Die Membran wird mit dem zu untersuchenden Reingas mit einem bestimmten Druck beaufschlagt und der durch die Membran permeierende Gasstrom wird gemessen. Der Vergleich der verschiedenen ermittelten Gasströme der einzelnen Stoffe erlaubt Rückschlüsse auf die Trennleistung der Membran.

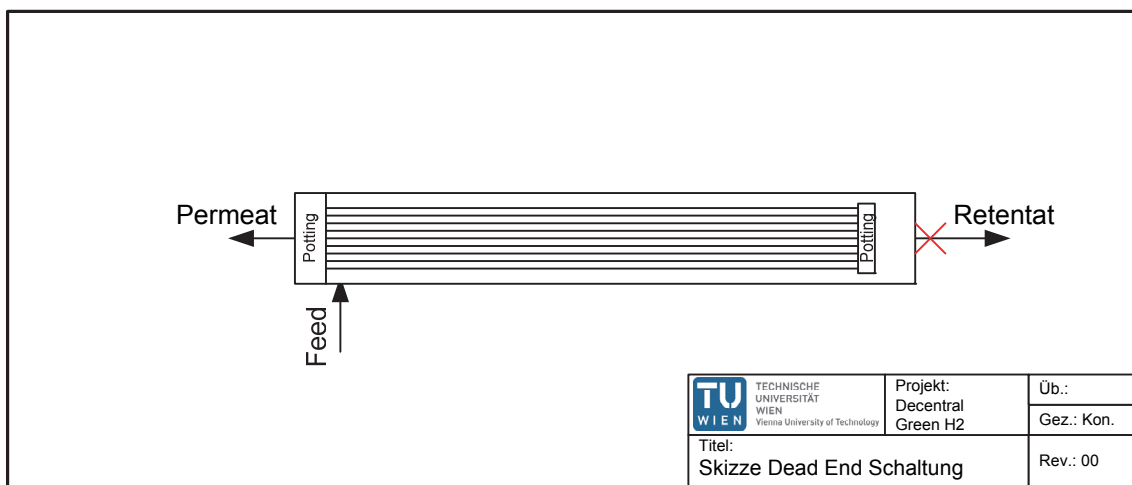


Abbildung 31: „Dead-End“-Schaltung des Air Liquide® Moduls A

Aufgrund der Abmessungen des Moduls und der zur Verfügung stehenden Laborinfrastruktur war es nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit der erzielten Reingaspermeanzen zu testen. Ebenso stellt die Entsorgung von größeren Mengen der brennbaren und teils gesundheitsrelevanten Gase im Labor eine sicherheitstechnische Herausforderung dar, womit die Variationsmöglichkeit der Laborversuche begrenzt ist.

Am Standort Oberwart wurden mit beiden Modulen Reingasexperimente mit Wasserstoff und Kohlendioxid im Kreislaufbetrieb auf dem Membranversuchsstand bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei dieser Betriebsvariante wird das eingesetzte, meist synthetische Gas nach der Trennung wieder vermisch und im Kreis geführt, um bei einem längeren Versuchsbetrieb einen geringen Gasverbrauch sicherzustellen.

Die Kohlendioxid-Wasserstoff-Trennung ist im vorliegenden Fall jener Schritt, der die größte Herausforderung an den eingesetzten Membranwerkstoff darstellt. Es ist naheliegend, besonderes Augenmerk auf diesen Trennschritt zu legen. Im Zuge der in Oberwart durchgeführten Reingasversuche im Kreislaufbetrieb war es notwendig, größere Gasmengen in einem Puffergefäß vorrätig zu halten. Aufgrund des hohen volumenbezogenen Energieinhalts von Methan sowie der Giftigkeit von Kohlenmonoxid wurde von Versuchen mit diesen Gasen Abstand genommen.

Abbildung 32 zeigt den am Standort Oberwart umgesetzten Versuchsaufbau zur Ermittlung der Reingaspermeabilitäten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  auf verschiedenen Temperaturniveaus. Da mit dem eingesetzten Kompressor kein stationärer Druck aufgebaut werden kann, wird der Versuchsaufbau für diese Versuchsserie im Kreislaufbetrieb gefahren. Durch die bereits umgesetzte zweistufige Membrananordnung ist es möglich, während eines Versuchs gleichzeitig Daten für beide Module zu ermitteln. Die Bereitstellung des Testgases erfolgt über Gasflaschen. Zur Kompensation von Druckschwankungen im Kompressorzulauf, die zur Sicherheitsabschaltung führen können, wird ein Puffergassack installiert.

Bei den durchgeführten Versuchen wird ein konstanter Reingasstrom über beide Membranen zirkuliert und ein konstantes Druckniveau feedseitig eingestellt. Da es sich um Reingasversuche handelt und somit kein Konzentrationsunterschied in der Gaszusammensetzung über die Membranlänge auftreten kann, sind die erreichten Permeatströme nur vom Druckniveau, nicht aber vom Gasstrom abhängig. [119] Die Versuche aus Oberwart sind somit mit den im Labor durchgeführten „Dead-End“-Versuchen vergleichbar. Die mittels dieses Versuchsaufbaus erhobenen Ergebnisse sind unter den Punkten 5.1.1 und 5.1.2 zusammengefasst.

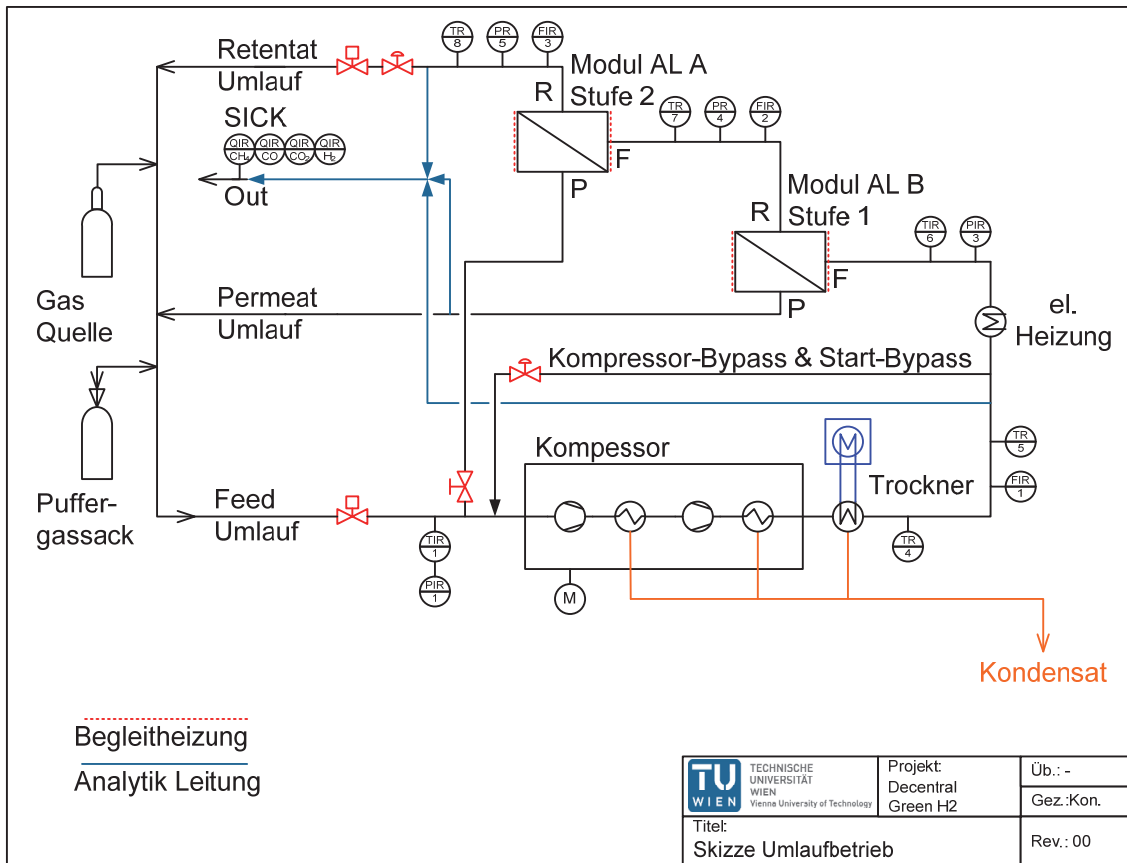


Abbildung 32: PFD Kreislaufbetrieb des GP3-Versuchsstandes zur Ermittlung der Reingaspermeabilitäten von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>

### 5.1.1 Modul A – Ergebnisse Reingasexperimente

Die ersten mit dem Modul A durchgeführten Versuche wurden von Aleksander Makaruk [118] am GP2-Versuchsstand der Forschungsgruppe „Thermischer Verfahrenstechnik“ im Februar 2012 durchgeführt. Es wurden die transmembranen Flüsse sowie die Modulpermeanzen der Reingase CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> und He gemessen. Das dabei zur Anwendung gekommene Druckniveau lag im Bereich von 1 bis 10 bar wirksame Druckdifferenz. Die im Zuge der Experimente gemessenen Gasflüsse lagen zwischen 0,08 NI/min bei CH<sub>4</sub> und einem  $\Delta p$  von 3,1 bar sowie 31,4 NI/min bei Wasserstoff und einem  $\Delta p$  von 7,7 bar. Für die einzelnen Gase wurden die gemessenen Permeatflüsse gegenüber der Druckdifferenz aufgetragen. Die ermittelte Steigung der durch den Nullpunkt gehenden Geraden stellt somit die ermittelte Modulpermeanz für das entsprechende Reingas dar und diese sind in Tabelle 21 zusammengefasst.



**Tabelle 21: Reingas-Modulpermeanzen der Air Liquide® Moduls A für die verschiedenen Gase bei Raumtemperatur**

Reingas	Modulpermeanz [l <sub>STP</sub> ·min <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> ]
<b>H<sub>2</sub></b>	3,911
<b>He</b>	2,569
<b>CO<sub>2</sub></b>	1,007
<b>CO</b>	0,064
<b>N<sub>2</sub></b>	0,035
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,023

Ausgehend von den ermittelten Modulpermeanzen werden die idealen Selektivitäten der einzelnen Gaskombination als wesentliche Kenngrößen des untersuchten Moduls berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

**Tabelle 22: Ideale Selektivitäten des Air Liquide® Moduls A für verschiedene Gaspaarungen bei Raumtemperatur**

	H <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<b>H<sub>2</sub></b>	1,0	1,5	3,9	61,1	110,5	173,8
<b>He</b>		1,0	2,6	40,1	72,6	114,2
<b>CO<sub>2</sub></b>			1,0	15,7	28,4	44,8
<b>CO</b>				1,0	1,8	2,8
<b>N<sub>2</sub></b>					1,0	1,6
<b>CH<sub>4</sub></b>						1,0

Im Weiteren wurden im Zuge der durchgeführten Arbeit Reingasexperimente am Standort Oberwart bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen durchgeführt. Es kommt dabei der zuvor beschriebene und in Abbildung 32 dargestellte Versuchsaufbau zum Einsatz.

Im Diagramm 1 und Diagramm 2 werden die bei den durchgeführten Versuchen gemessenen transmembranen Wasserstoff- und Kohlendioxidflüsse in Abhängigkeit vom Druck bei 20 und 30°C dargestellt. Es ist deutlich der lineare Zusammenhang zwischen beiden Messgrößen zu erkennen. Die durch die Messpunkte gelegte Ausgleichsgerade hat ihren Ursprung im Nullpunkt, da definitionsgemäß ohne Triebkraft auch kein Fluss auftreten kann.

Die über die Messwerte erhaltene Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der Modulpermeanz unter den gegebenen Bedingungen für das jeweilige Reingas. Sie stellt in der Membrantechnik eine wesentliche Kenngröße dar und gibt an, welche

Gasmenge pro Zeiteinheit und Druckdifferenz durch das Membranmaterial diffundieren kann. Im vorliegenden Fall wird sie in  $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  gemessen.

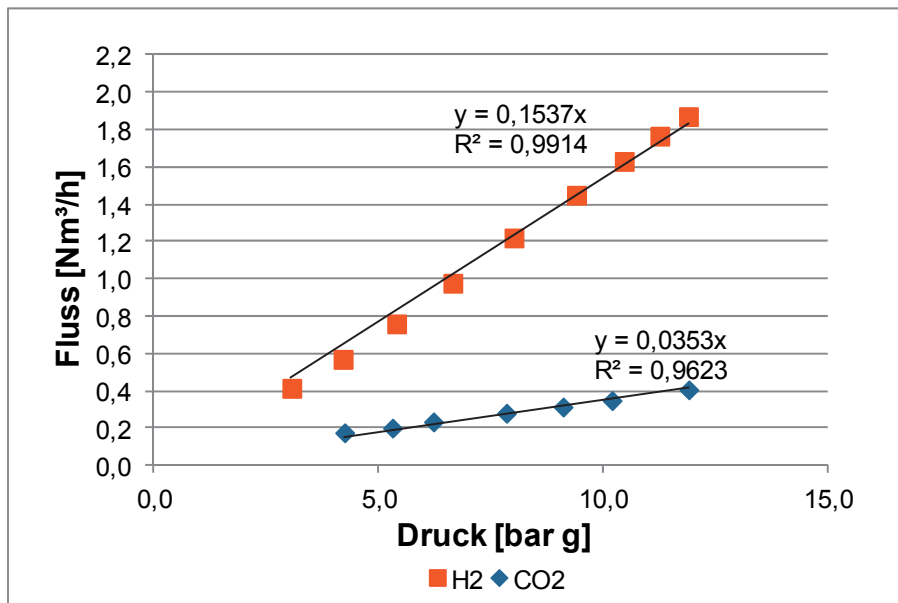


Diagramm 1: Am Standort Oberwart ermittelte H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Gasflüsse des Air Liquide® Moduls A in Abhängigkeit vom Druck bei einer Versuchstemperatur von 20°C

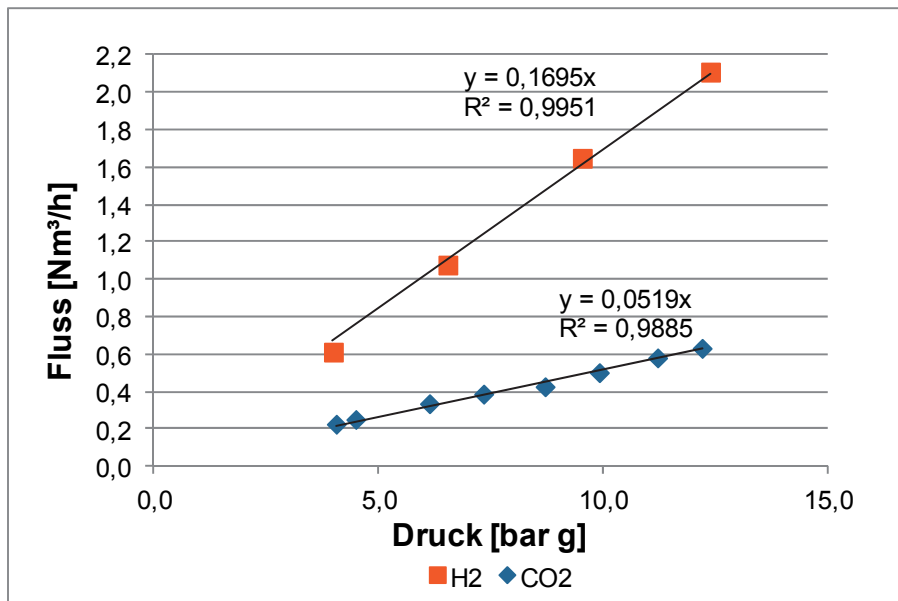


Diagramm 2: Am Standort Oberwart ermittelte H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Gasflüsse des Air Liquide® Moduls A in Abhängigkeit vom Druck bei einer Versuchstemperatur von 30°C

Durch Division der erhaltenen Reingaspermeanzen erhält man die ideale Selektivität der untersuchten Gaspaarung. Diese ist ebenso eine wesentliche Kenngröße in der Membrantechnik und wird für den Vergleich der Trennleistung verschiedener Systeme und Materialien herangezogen. Die Tabelle 23 zeigt die für das Air Liquide® Modul A erhaltenen Permeanzen und Selektivitäten.

Es wird davon ausgegangen, dass im untersuchten Bereich und für Polymermembranen ein dem Arrhenius-Ansatz folgender Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Zunahme der Permeanz besteht [120]. Es wird daher die Permeanz und Selektivität auch für 40°C und 50°C Versuchstemperatur extrapoliert.

**Tabelle 23: Reingas-Modulpermeanzen und ideale Selektivität der Gaspaarung H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> für das Air Liquide® Modul A**

	20°C	30°C	40°C <sup>1</sup>	50°C <sup>1</sup>
H <sub>2</sub> Modulpermeanz [m <sup>3</sup> /(h.bar)]	0,154	0,170	0,186	0,202
CO <sub>2</sub> Modulpermeanz [m <sup>3</sup> /(h.bar)]	0,035	0,052	0,074	0,104
Selektivität H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> [-]	4,4	3,27	2,50	1,94

### 5.1.2 Modul B – Ergebnisse Reingasexperimente

Die mit dem Modul A von Air Liquide® durchgeführten Reingasversuche wurden mit dem Modul B mit identem Versuchsaufbau wiederholt. Bei dieser Versuchsserie wurden die Modulpermeanzen für Wasserstoff und Kohlendioxid bei 30 und 50°C gemessen. Die Messungen wurden ebenso wiederholt und aufgrund der guten Übereinstimmung beider Wiederholungen wurden die erhaltenen Messpunkte für die Auswertung jeweils in einer Datenreihe vereinigt.

Die mit dem Air Liquide® Modul B ermittelten Permeanzen und Selektivitäten sind in der Tabelle 24 zusammengefasst.

Diagramm 3 und Diagramm 4 zeigen die gemessenen Modulpermeanzen in Abhängigkeit vom Druck für Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei unterschiedlichen Temperaturen.

**Tabelle 24: Reingas-Modulpermeanzen und ideale Selektivität der Gaspaarung H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> für das Air Liquide® Modul B**

	20°C <sup>1</sup>	30°C	40°C <sup>1</sup>	50°C
H <sub>2</sub> Modulpermeanz [m <sup>3</sup> /(h.bar)]	0,110	0,149	0,197	0,257
CO <sub>2</sub> Modulpermeanz [m <sup>3</sup> /(h.bar)]	0,010	0,015	0,021	0,030
Selektivität H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> [-]	11,16	10,12	9,24	8,48

---

<sup>1</sup> Bei den gekennzeichneten Temperaturen wurden die Modulpermeanzen dem Arrhenius-Ansatz folgend extrapoliert und die Selektivität aus den extrapolierten Werten berechnet.

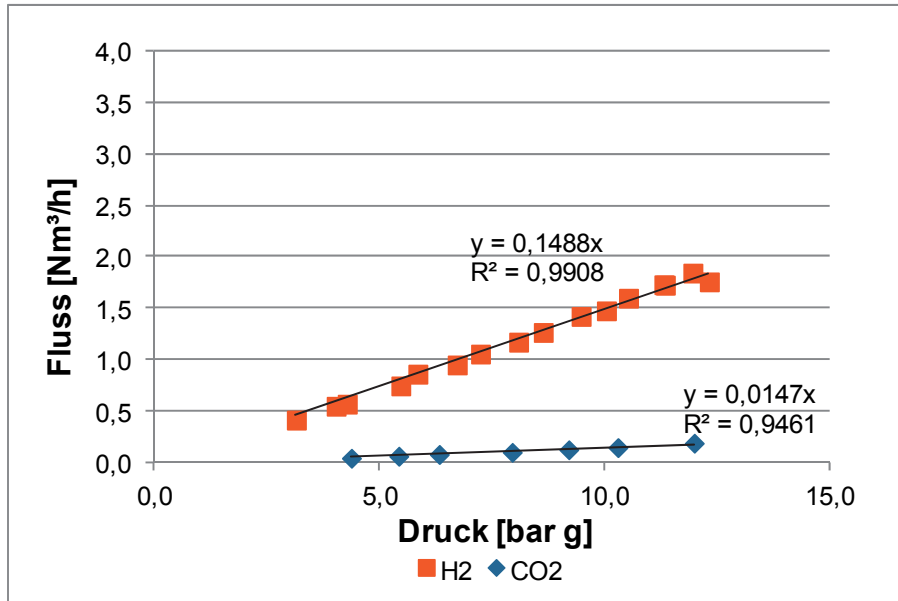


Diagramm 3: Am Standort Oberwart ermittelte H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Gasflüsse des Air Liquide®-Moduls B in Abhängigkeit vom Druck bei einer Versuchstemperatur von 30°C

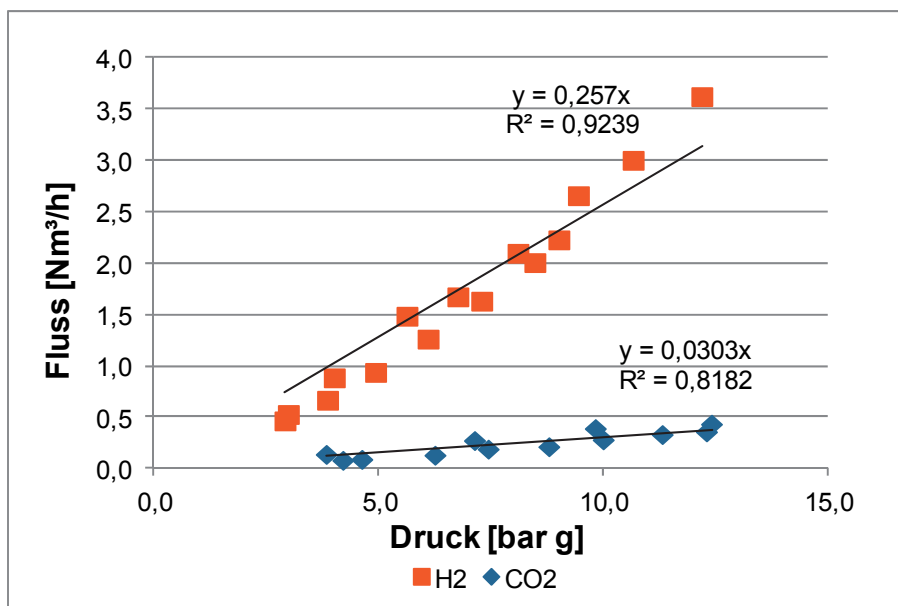


Diagramm 4: Am Standort Oberwart ermittelte H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Gasflüsse des Air Liquide®-Moduls B in Abhängigkeit vom Druck bei einer Versuchstemperatur von 50°C

### 5.1.3 Modul A / B – Vergleich Module

Ausgehend von den unter den Punkten 5.1.1 und 5.1.2 angeführten Messergebnissen können die idealen Selektivitäten für die Gaspaarung H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> der beiden Air Liquide® Module verglichen werden. In Diagramm 5 ist dieser Vergleich grafisch umgesetzt. Die Werte der ausgefüllten Säulen basieren auf gemessenen Werten. Es ist zu erkennen, dass sich die bei 25°C im Labor von A Makaruk gemessenen Werte [118] nahtlos in die Reihe der in Oberwart im Kreislaufbetrieb

gemessene Werte einreihen. Weiters wurde der mittlere Fehler der einzelnen Messpunkte ermittelt und anhand ihrer das Fehlerintervall der erhaltenen Selektivitätswerte ermittelt.

Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass die erhaltenen idealen Selektivitäten des Moduls B deutlich höher sind als jene des Moduls A. Im Zuge der durchgeführten Messungen konnten für das Modul B sowohl ein höher Wasserstofffluss als auch ein geringerer Kohlendioxidfluss über die Membran beobachtet werden. Beide Punkte führen zu den deutlich unterschiedlichen Selektivitätswerten der beiden Module.

Wie bereits erwähnt wurden die Messergebnisse unterschiedlicher Messreihen vereinigt und aus den Summenwerten die im Diagramm 5 angeführten Kenndaten ermittelt. Die Messergebnisse des Moduls B waren etwas schlechter reproduzierbar als jene des Moduls A, woraus sich die unterschiedlichen Größen der Fehlerintervalle ergeben. Nichtsdestotrotz konnte für beide Module im Zuge der Reingasversuche eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erzielt werden.

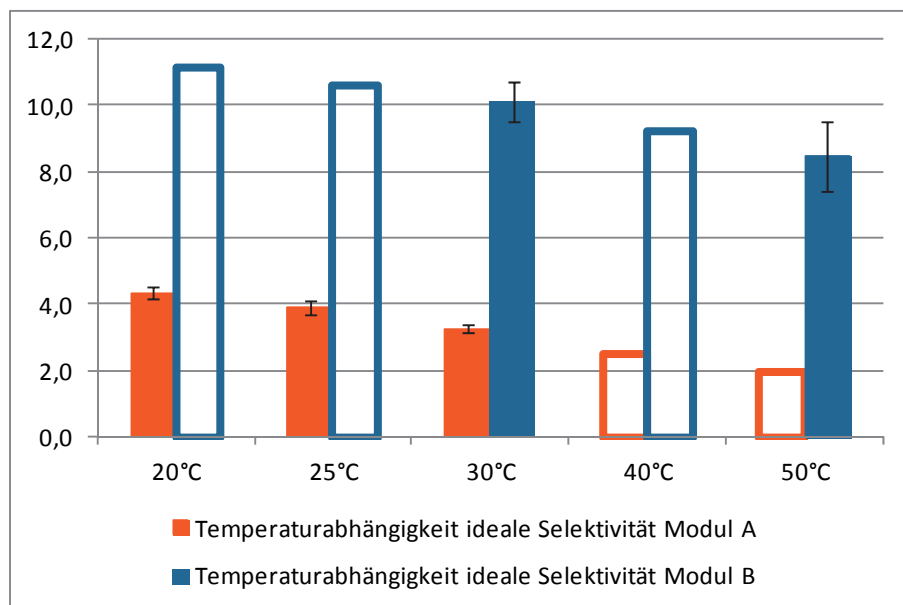


Diagramm 5: Vergleich der idealen Selektivitäten der beiden untersuchten Membranmodule A / B

Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Zeitachse der Reingasversuche. Die von A. Makaruk durchgeführten Versuche wurden im Frühjahr 2012 mit dem noch neuen Modul A durchgeführt. Die weiteren Reingasversuche wurden erst im Winter 2013/2014 durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt hatte das Modul A bereits um die 1000 Betriebsstunden mit realem Gas, unter verschiedensten Betriebsbedingungen, absolviert. Trotz des absolvierten Betriebs kann keine Abweichung vom erwarteten

Trend beobachtet werden. Dies legt den Rückschluss nahe, dass keine oder nur eine sehr geringe Alterung des Moduls stattgefunden hat.

## 5.2 Realgasexperimente

Im Zuge von Parameter- und Langzeitversuchen mit einstufiger und zweistufiger Membranmodulanordnung wurde die Eignung des Membrantrennprozesses zur Wasserstoffgewinnung aus Produktgas einer Biomasse-Dampfvergasung untersucht.

Der größte Teil der durchgeführten Experimente wurde mit realem, aus dem Kraftwerk Oberwart stammendem Gas unter industrienahen Bedingungen durchgeführt. Grundlegendes Ziel war es, die eingesetzten Membranmodule und Membranwerkstoffe mit aus der Biomassevergasung stammendem Produktgas zu testen. Es sollten die System- und Performanceparameter des MEDAL<sup>®</sup>-Membransystems in Bezug auf die Wasserstoffabtrennung aus Vergasergas sowie dessen Beständigkeit beim Einsatz dieses Gases untersucht werden. Dazu wurden die im Folgenden näher beschriebenen Experimente durchgeführt sowie die erhaltenen Ergebnisse ausgewertet.

### 5.2.1 Modul A – Parametervariation einstufig

Im Zuge der einstufigen Parametervariationsversuche wurden die Systemparameter Druck, Gaszufluss und Temperatur variiert, um die Leistungsfähigkeit des Moduls A bei verschiedenen Betriebsbedingungen zu überprüfen. Tabelle 25 gibt einen Überblick über das untersuchte Parameterfeld, welches aus 48 separaten Betriebszuständen besteht. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Zielwerte, die angestrebt, aber aufgrund der industriellen Rahmenbedingungen und systembedingten Schwankungen nie gänzlich erreicht werden konnten. Da die Datenauswertung mit den wahren gemessenen Werten erfolgt, ist das exakte Erreichen der einzelnen Betriebspunkte für die Beschreibung der Betriebsfelder nicht wesentlich. Die im Anhang angeführten Diagramme zeigen die wesentlichen Systemparameter Fluss Permeat, Schnittverhältnis (Stage-Cut), H<sub>2</sub>-Ausbeute und H<sub>2</sub>-Konzentration der 48 Betriebszustände. Das Schnittverhältnis gibt das Verhältnis zwischen Feed- und Permeat-Fluss wieder. Die angeführten Daten haben das Ziel, die Dauer und Stabilität der einzelnen Betriebszustände aufzuzeigen.

**Tabelle 25: Systemparameter, welche im Zuge der durchgeführten Versuchsserie variiert bzw. erreicht wurden, AL Modul A**

<b>Druckniveau [bar(g)]</b>	7	10	13	
<b>Mittlerer Gasfluss [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	3,4	4,3	5,2	6,0
<b>Betriebstemperatur [°C]</b>	30	50	70	80

Die Parametervariation hat zum Ziel, den Einfluss der Betriebstemperatur auf die Trennleistung des Membranmoduls eingehend zu untersuchen. Grund dafür ist, dass die Betriebstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Trennleistung der eingesetzten Polymermembran ausübt. Bei einer Betriebstemperatur von 30 und 50 °C wurden jeweils zwei Versuchsserien zur Demonstration der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durchgeführt. Da diese unter den herrschenden Rahmenbedingungen in ausreichender Weise erzielt werden konnte, wurde von einer Wiederholung des 70 und 80°C-Temperaturniveaus Abstand genommen.

Auf die Rahmenbedingungen wird an dieser Stelle nochmals explizit verwiesen, da Volumenkonzentrationen des vom Kraftwerk stammenden Gases prozessbedingt starken Schwankungen unterworfen sind. Vor allem die CO- und CO<sub>2</sub>-Anteile schwanken gegenläufig im Bereich von ± 3 %(v/v) und diese Variation der Eingangszusammensetzung hat eine unmittelbare Auswirkung auf die erzielten Ausbeuten sowie die Wasserstoffreinheit.

Diagramm 6 und Diagramm 7 zeigen die Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur von zwei ausgewählten Betriebspunkten im Vergleich. Da die Trennung grundsätzlich bei höheren Triebkräften besser funktioniert, werden zwei Betriebspunkte des 13-bar-Druckniveaus miteinander verglichen. Die beiden betrachteten Betriebspunkte unterscheiden sich im Feed-Gasstrom. Die gefüllten Säulen zeigen die Ergebnisse bei einem Feedstrom von 6 Nm<sup>3</sup>/h und die hohlen Säulen jene bei einem Feedstrom von 3,4 Nm<sup>3</sup>/h. Die angeführten Fehlerintervalle zeigen den zulässigen, maximalen Schwankungsbereich des eingesetzten Messgeräts der bei ± 1 %(v/v) liegt.

Es ist zu erkennen, dass trotz schwankender Eingangsbedingungen eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse im Bereich der Messtoleranz erreicht werden kann.

In Bezug auf die unterschiedlichen untersuchten Feed-Gasströme ist zu erkennen, dass der geringere Fluss auch zu schlechteren Wasserstoffqualitäten (niedrigere  $H_2$  Konzentration im Permeat) führt. Dies ist dadurch zu erklären, dass ausgehend von einem konstanten, vorwiegend von Druck und Temperatur abhängigen Wasserstoffstrom durch die Membran, beim geringen Fluss eine größere Wasserstoffausbeute erzielt werden kann. Die partialdruckabhängige Triebkraft nimmt somit bei geringen Feed-Gasströmen über die Membrangeometrie stärker ab. Durch diesen Effekt haben die anderen im Feedgas enthaltenen Bestandteile mehr „Raum“, ebenfalls zu diffundieren. Dieser Umstand schlägt sich in der erreichten Wasserstoffqualität nieder.

Weiters ist zu erkennen, dass die Selektivität des eingesetzten Polymermembranwerkstoffs mit steigender Temperatur deutlich abnimmt. Am stärksten ist dieser Effekt bei  $CH_4$  und  $CO$  zu beobachten. Diese Komponenten können bei geringen Temperaturen sehr gut zurückgehalten werden. Bei höheren Temperaturen hingegen ist die Trennleistung der untersuchten Membran deutlich reduziert und es treten im Verhältnis größere Mengen dieser Gase im Permeat auf.

Andererseits führen die höheren Betriebstemperaturen, wie im Folgenden zu sehen ist, zu größeren Ausbeuten bzw. ebenso größeren Gasflüssen über die zur Verfügung stehende Membranfläche. Für den Betrieb bei höheren Temperaturen spricht, dass eventuell kondensierende Verunreinigungen weniger leicht auskondensiert werden können, da der Betriebspunkt einen größeren Abstand zum Kondensationspunkt aufweist. Generell handelt es sich dabei um eine Optimierungsaufgabe, die anwendungsfallbezogen durchzuführen ist und durch das vorliegende Datenmaterial dieser Arbeit unterstützt werden soll.



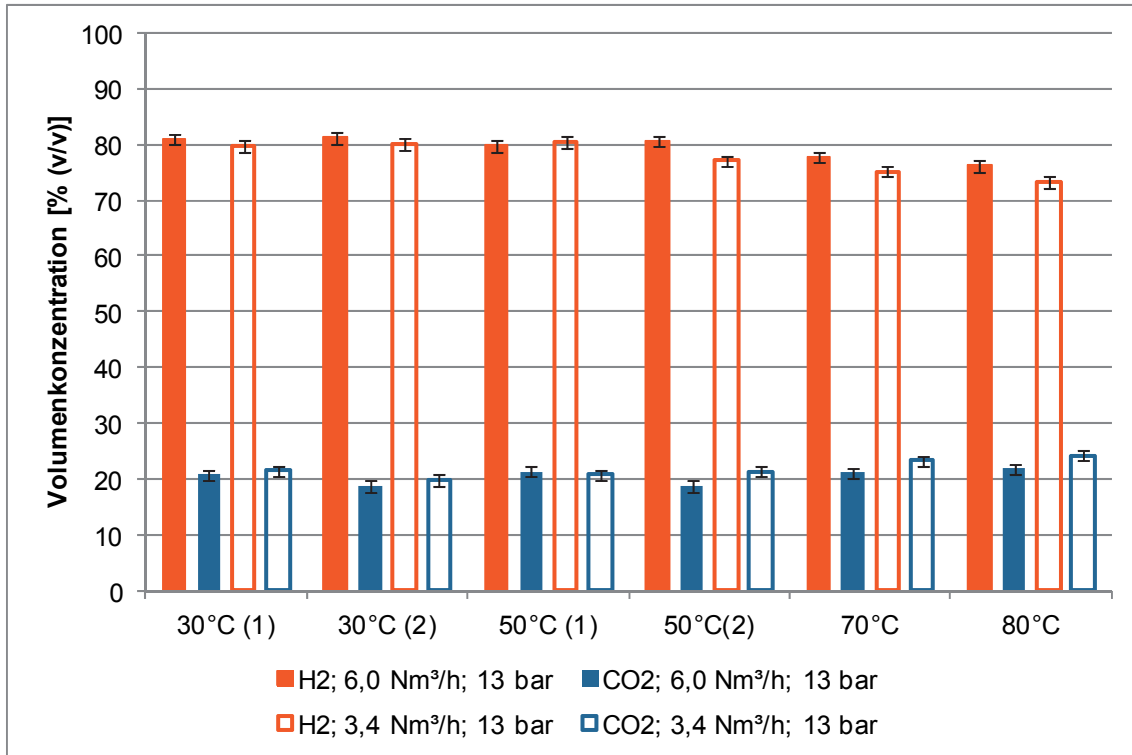


Diagramm 6: Temperaturabhängigkeit der H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Volumenkonzentrationen im Permeat bei unterschiedlichen Feedströmen bei 13 bar, AL Modul A

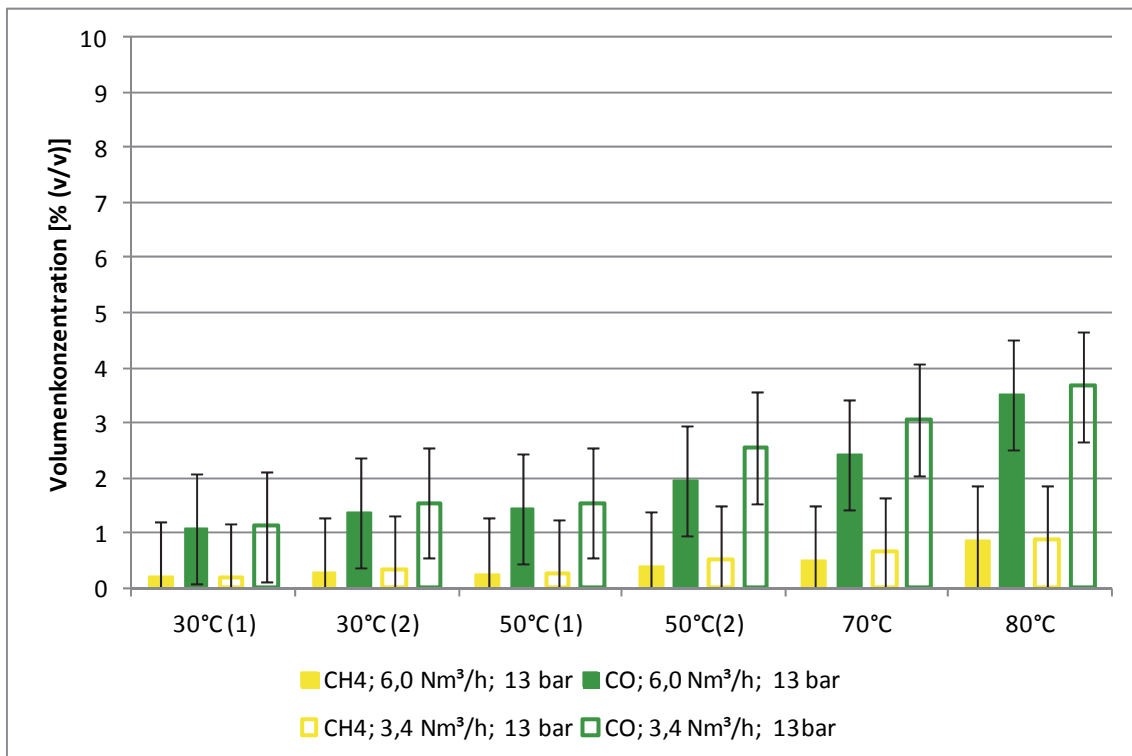


Diagramm 7: Temperaturabhängigkeit der CH<sub>4</sub>- und CO-Volumenkonzentrationen im Permeat bei unterschiedlichen Feedströmen bei 13 bar, AL Modul A

Die im Folgenden angeführten Kennfelder, Diagramm 8 bis Diagramm 11, fassen die Ergebnisse der 48 im Zuge der mit dem Air Liquide® Modul A durchgeführten Parametervariation eingestellten Betriebszustände zusammen. Die zugrunde liegenden Daten stammen von der Versuchsserie 1, bei der Betriebstemperaturen zwischen 30 und 80°C untersucht wurden.

Auf den Achsen der Kennfelder sind die Betriebstemperatur sowie die mittlere Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatfluss aufgetragen. Der Farbverlauf im Hintergrund des Kennfeldes zeigt die bei den Versuchen erzielte Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die eingezeichneten Linien geben die bei den eingestellten Versuchsbedingungen erzielten Wasserstoffkonzentrationen im Permeatgasstrom wieder. Die unterschiedlichen Feedgasflüsse und die sich daraus ergebenden Auswirkungen konnten nicht mehr in einem Diagramm dargestellt werden, womit die Darstellung in vier separaten Kennfeldern erforderlich ist.

Es ist zu erkennen, dass der Theorie folgend die Wasserstoffausbeute durch eine Druck- bzw. Temperaturerhöhung gesteigert wird [55]. Der Vergleich der Diagramme zueinander zeigt, dass es mit steigendem Feedgasfluss zu einer Reduktion der erzielten Ausbeuten kommt. Der Gasfluss über die Membran ist limitiert und daher ist es naheliegend, dass bei einem größeren Zufluss auch mehr Gas wieder abströmt und es dadurch zu einer Reduktion der Ausbeute kommt.

Die erhaltenen Konzentrationslinien zeigen, dass der Druck keinen wesentlichen Einfluss auf die erzielte Wasserstoffqualität ausübt. Es ist zu erkennen, dass bei den betrachteten Betriebsbedingungen durch eine reine Druckerhöhung höhere Ausbeuten bei gleichbleibender Gasqualität erzielt werden können.

Bei einer Erhöhung der Betriebstemperatur hingegen geht mit der Steigerung der Ausbeute auch ein Verlust der Gasqualität einher.

Der Vergleich der erzielten Wasserstoffqualitäten in Abhängigkeit vom Feedfluss über die vier Diagramme zeigt, dass bei höheren Feedflüssen bessere Gasqualitäten erzielt werden können. Die bessere Gasqualität geht aber mit einer Verringerung der erzielten Wasserstoffausbeute einher. Bezogen auf die wirkenden Mechanismen lässt sich dieser Umstand damit erklären, dass bei den höheren Flüssen die

Partialdruckabnahme über die Membrangeometrie geringer ausfällt und somit weiterhin der Wasserstoff jene Komponente ist, die bevorzugt diffundiert.

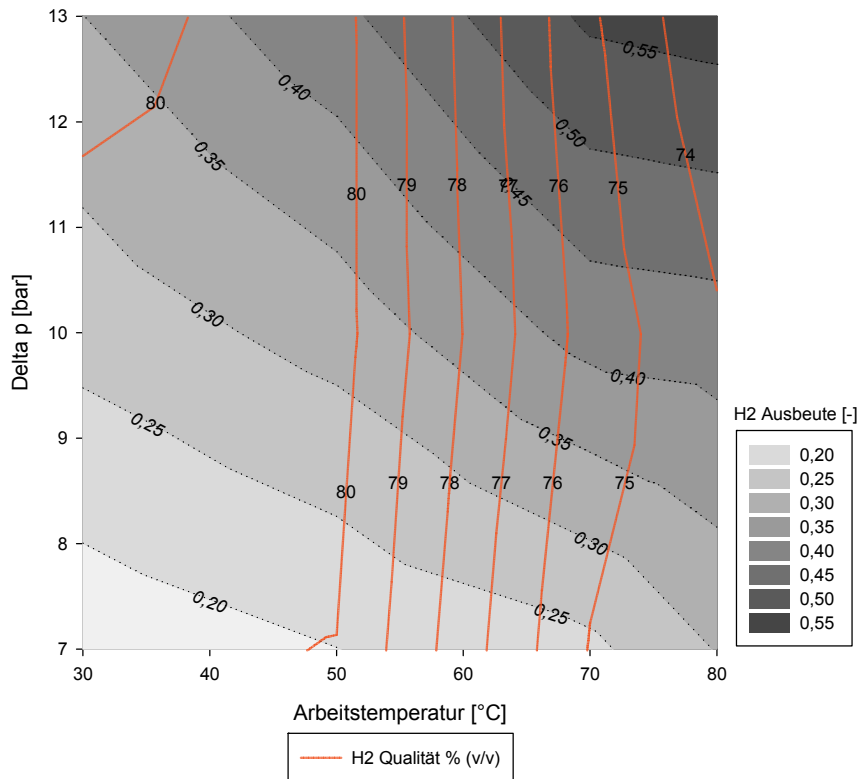


Diagramm 8: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 3,4 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul A

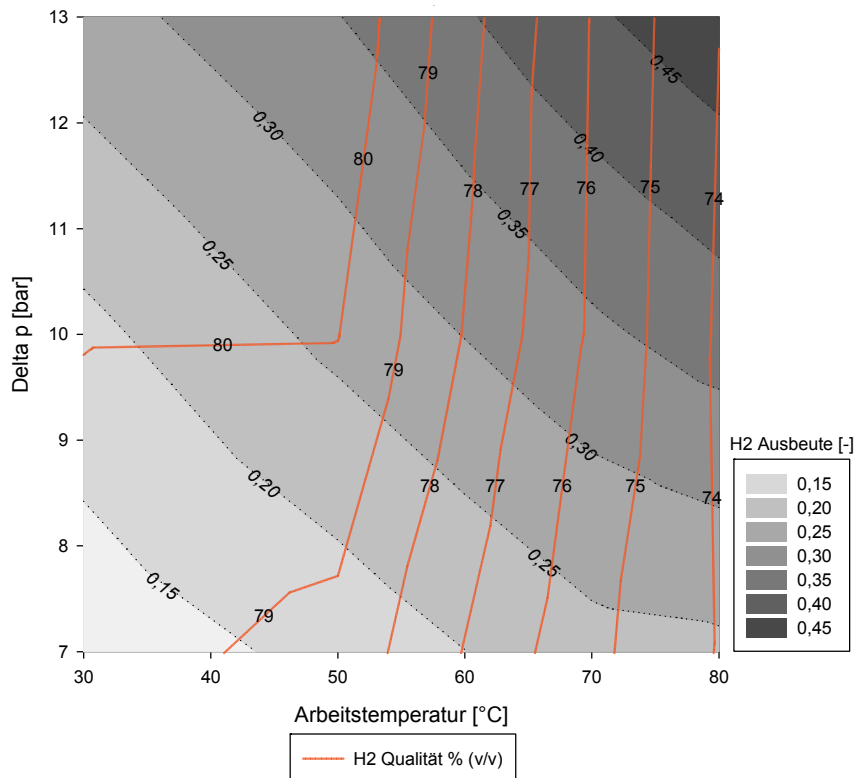


Diagramm 9: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 4,3 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul A

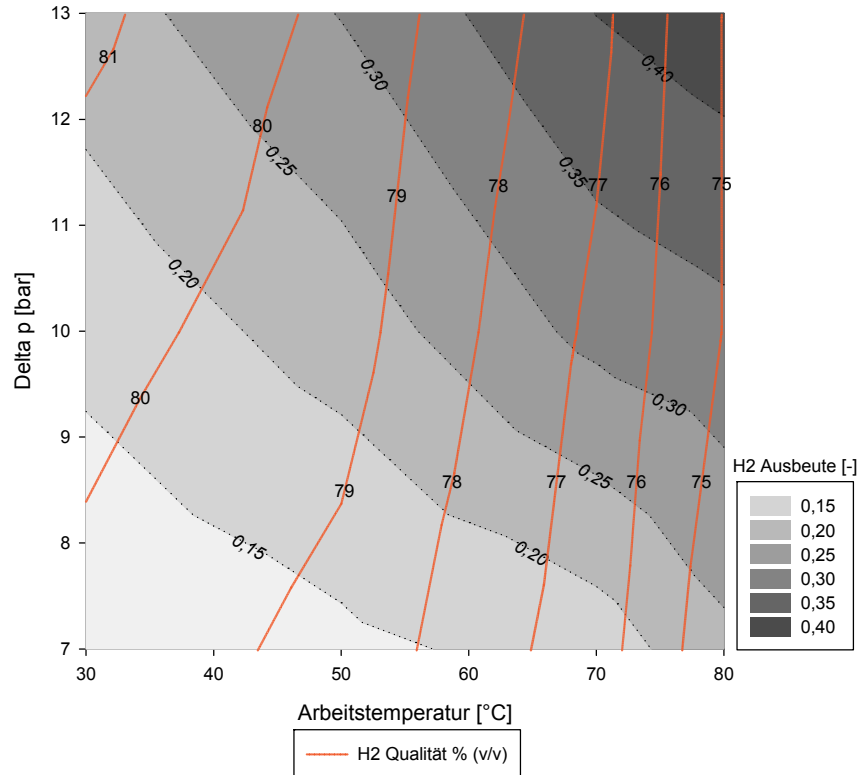


Diagramm 10: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 5,2 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul A

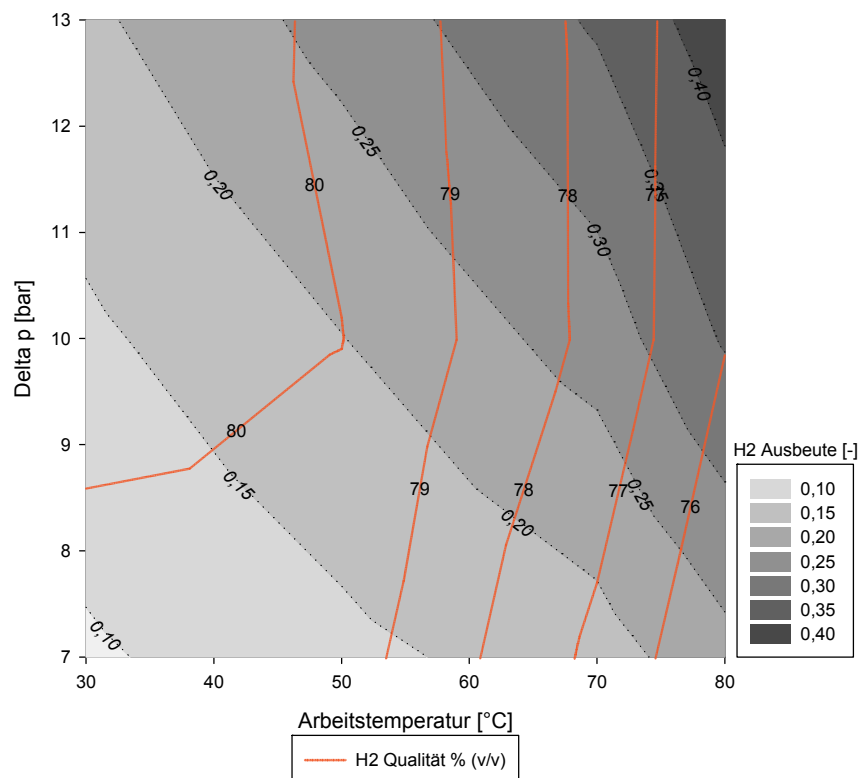


Diagramm 11: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 6,0 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul A

Eine der wesentlichsten Kenngrößen in der Membrantechnik stellt die Selektivität dar. Sie gibt Aufschluss über die Trennbarkeit von zwei Gasen bei gegebenen

Rahmenbedingungen, womit ein direkter Zusammenhang zu den erzielbaren Gasqualitäten besteht.

Diagramm 12 und Diagramm 13 zeigen die gemessenen  $H_2/CO_2$ -Selektivitäten des Realgasversuchs in Anhängigkeit von Temperatur und Druck für Feedgasströme von 3,4 und 6,0  $Nm^3/h$ . Der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit wegen wurden die Diagramme wiederum mit den erzielten Wasserstoffausbeuten hinterlegt. Es kann gezeigt werden, dass sich die Selektivitäten ähnlich den erzielten Gasqualitäten verhalten. Höhere Temperaturen führen zu einer Abnahme der Selektivität und die Erhöhung des Betriebsdrucks hat keinen wesentlichen Einfluss auf selbige. Bei geringen Gasflüssen kommt es mit einer Erhöhung der Temperatur zu einer deutlicheren Abnahme der Selektivität. Generell kann beobachtet werden, dass sich Betriebstemperaturen bis 50 °C weniger stark auf die Trenneigenschaften auswirken. Nach Überschreiten dieses Punktes kommt es mit steigender Temperatur zu einer deutlicheren Verschlechterung.

Es wurden in Diagramm 12 und Diagramm 13 die Werte der  $H_2/CO_2$ -Selektivität angeführt, da diese die schwierigste Separationsaufgabe im Prozess darstellt.

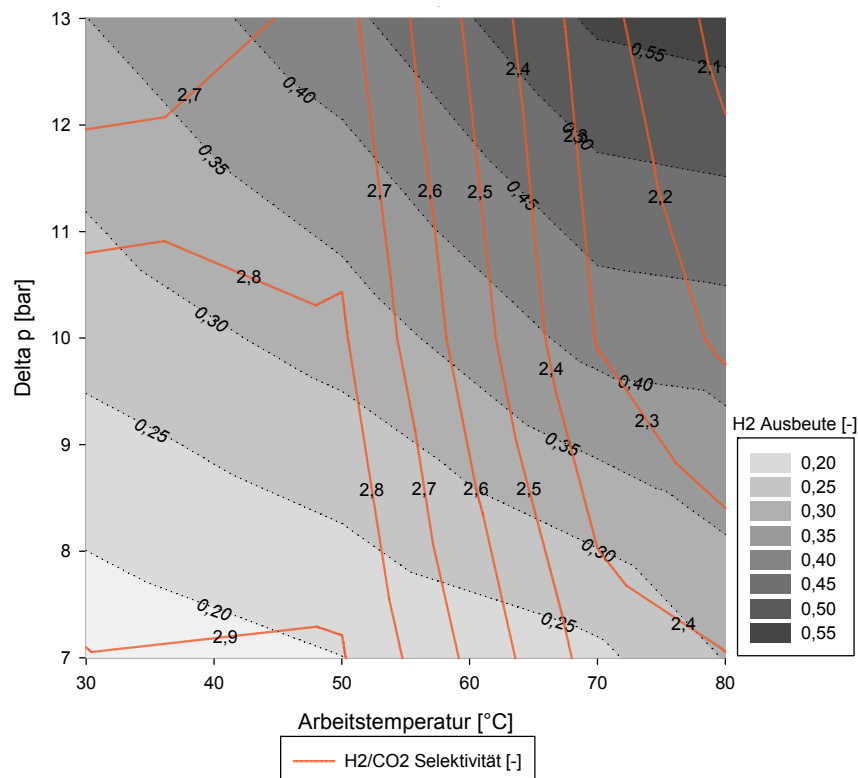


Diagramm 12:  $H_2/CO_2$  Selektivität und Ausbeute bei einem Feedfluss von 3,4  $Nm^3/h$ , AL Modul A

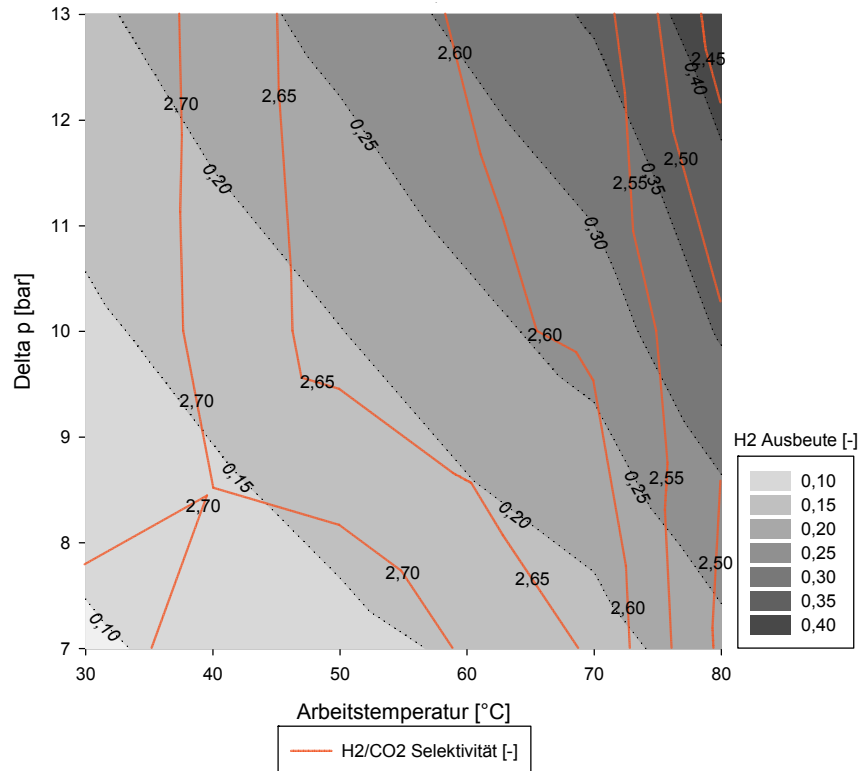


Diagramm 13: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Selektivität und Ausbeute bei einem Feedfluss von 6,0 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul A

Zum Abschluss der Parametervariationsversuche wurden die Mischgasselektivitäten der Gaskombinationen H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CO, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> bei 30, 50, 70 und 80 °C für das eingesetzte Air Liquide<sup>®</sup> Modul A berechnet. Für die Berechnung wurden die mittleren Modulpermeanzen der einzelnen Temperaturniveaus herangezogen, wobei bei 30 und 50 °C die Messwerte beider Versuchsdurchgänge herangezogen wurden.

Diagramm 14 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Es ist deutlich zu erkennen, dass Wasserstoff und Methan im untersuchten System am besten voneinander getrennt werden können. Wasserstoff und Kohlendioxid können nur schwer voneinander getrennt werden und stellen wie bereits mehrfach erwähnt die größte Herausforderung für das eingesetzte Membranmaterial dar.

Weiters ist auch in dieser Darstellung zu sehen, dass mit steigender Temperatur die Selektivität generell stark abnimmt.

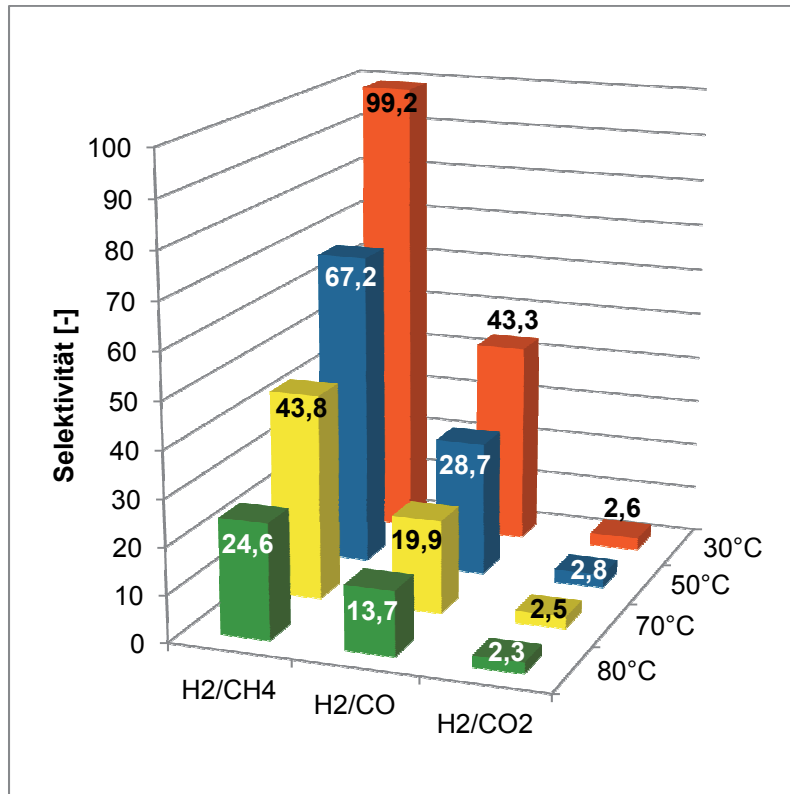


Diagramm 14: Im Zuge der Parametervariation gemessene Mischgasselektivitäten der Gaspaarungen H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CO, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> bei 30, 50, 70 und 80°C, AL Modul A

### 5.2.2 Modul A – Beständigkeit der Membran gegenüber Spurengase

Wie bereits erwähnt hat die Beständigkeit der eingesetzten Membranwerkstoffe vor allem gegenüber im zugeführten Gasstrom enthaltener Spurengase eine zentrale Bedeutung. Zur Entfernung eventuell schädlicher Bestandteile verfügt der Versuchsaufbau über mehrere dem Membranmodul vorgeschaltete Adsorber. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie für eine industrielle Anwendung einen apparativen Aufwand mit sich bringen und der Verbrauch des Adsorptionsmittels zusätzliche Betriebsmittelkosten verursacht.

Im Zuge der durchgeführten Arbeit kamen zu Beginn die Adsorber zum Einsatz und mit fortschreitendem Versuchsprogramm erfolgte eine schrittweise Reduktion des betriebenen Aufwandes. Die durchgeführten und im Anschluss beschriebenen Langzeitversuche führten ohnehin automatisch zu einem Betriebszustand ohne Vorreinigung mittels Adsorber. Ein Austausch des Adsorptionsmittels war während des Betriebs apparativ nicht möglich und nach vollständiger Beladung der Adsorber erfolgte der Transport der Spurengase zur Membran.

Während der in Oberwart durchgeführten praktischen Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit Nicolas Diaz Perez und Silvester Fail eine intensive Untersuchung der Spurengaskonzentrationen an verschiedenen Stellen des Versuchsaufbaus. Eine vollständige Zusammenfassung der durchgeführten Analysen und gewonnenen Ergebnisse kann der Dissertation von Nicolas Diaz Perez [83] entnommen werden.

Die an dieser Stelle angeführte Zusammenfassung soll einen Überblick über die speziell für die eingesetzten Membranen wesentliche Aspekte vermitteln.

Die Analyse der Spurengase, vor allem BTX, konnte nicht Vorort durchgeführt werden, womit es erforderlich war Gasproben mittels Probesäcken zu verschiedenen Zeitpunkten an verschiedenen Stellen zu nehmen. Die Analyse erfolgte im Anschluss mittels GC-MS Methode an der Technischen Universität Wien durch die Arbeitsgruppe für Thermische Verfahrenstechnik.

Im Diagramm 15 sowie Diagramm 16 sind die an verschiedenen Stellen, nach unterschiedlicher Versuchsdauer gemessenen Konzentrationswerte für Benzol und Toluol angeführt. Die Probenahme, Transport und Spurenanalyse stellte unter den gegebenen industriellen Rahmenbedingungen eine Herausforderung dar. Die angeführten Messergebnisse sollen daher lediglich die bei den Versuchen beobachteten Zusammenhänge verdeutlichen und weniger quantitative Ergebnisse darstellen.

In beiden Diagrammen ist zu erkennen, dass die Benzol- und Toluolkonzentrationen im vom Kraftwerk stammenden Gas schwanken. Der erste Reinigungsschritt in der Versuchskette, die Wäsche mit gekühltem RME führt bereits zu einer deutlichen Reduktion der Spurengase. Es ist weiters zu erkennen, dass der Wascheffekt des Wäschers mit der Zeit etwas nachlässt. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die erste Befüllung mit frischem RME erfolgt und in diesem ein Anreicherungsprozess stattfindet. Die Anreicherung der ausgewaschenen Stoffe führt zu einer Verschlechterung der Reinigungsleistung bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration, welche durch die Menge an kontinuierlich ersetzttem RME bestimmt wird.

Die eingesetzten Adsorber führen bei Versuchsstart zu einer deutlichen Reduktion der Benzolbelastung der Membran. Jedoch nach bereits 24 Stunden ist die



Benzol aufnahmefähigkeit erschöpft und es findet keine Vorreinigung mehr statt. Für Toluol verhält sich die Situation ähnlich und die Kapazität liegt ebenfalls unter 24 Stunden.

Ein interessanter Punkt ist noch, dass sich die Spurengase im Retentat anreichern. Dies zeigt, dass die größeren Kohlenwasserstoffe tendenziell gut mittels der Membran abgeschieden werden können und daher die Membran auch für diese Gase einen geeigneten Trennschritt darstellt.

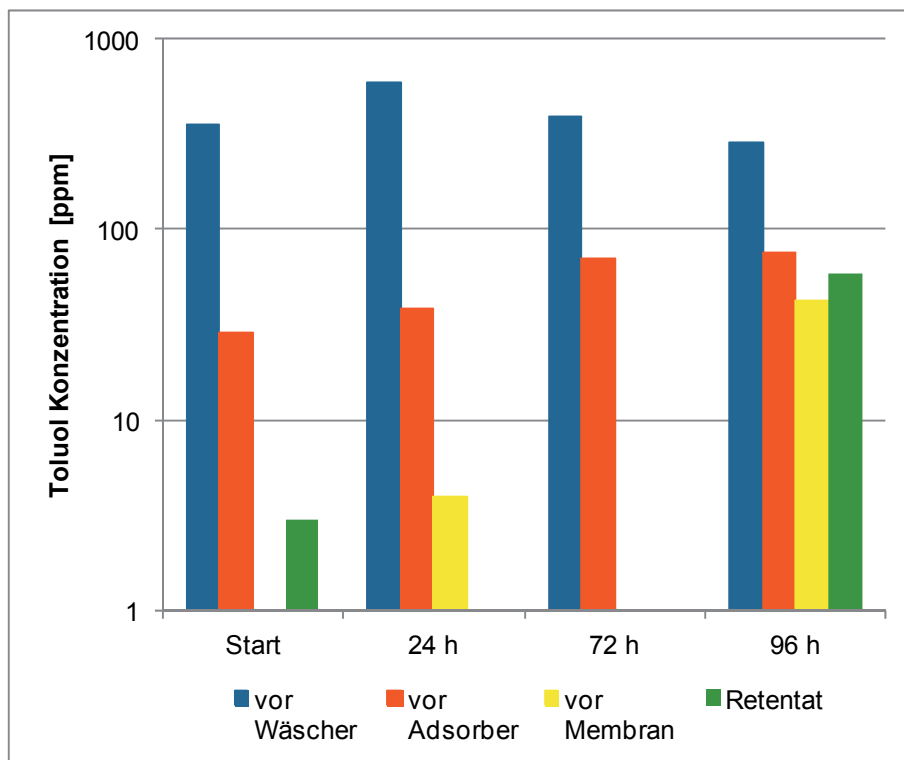


Diagramm 15: Gemessene Benzolkonzentrationen in Abhängigkeit der Probestelle und Versuchszeit

Die eingesetzten Membranmodule wurden im Zuge der Langzeitversuche, auch auf Empfehlung durch Air Liquide<sup>®</sup>, bei einer erhöhten Betriebstemperatur von ca. 70°C betrieben. Aufgrund der geringen Größe der Module war für die Sicherstellung der Temperatur eine Begleitheizung der Module erforderlich.

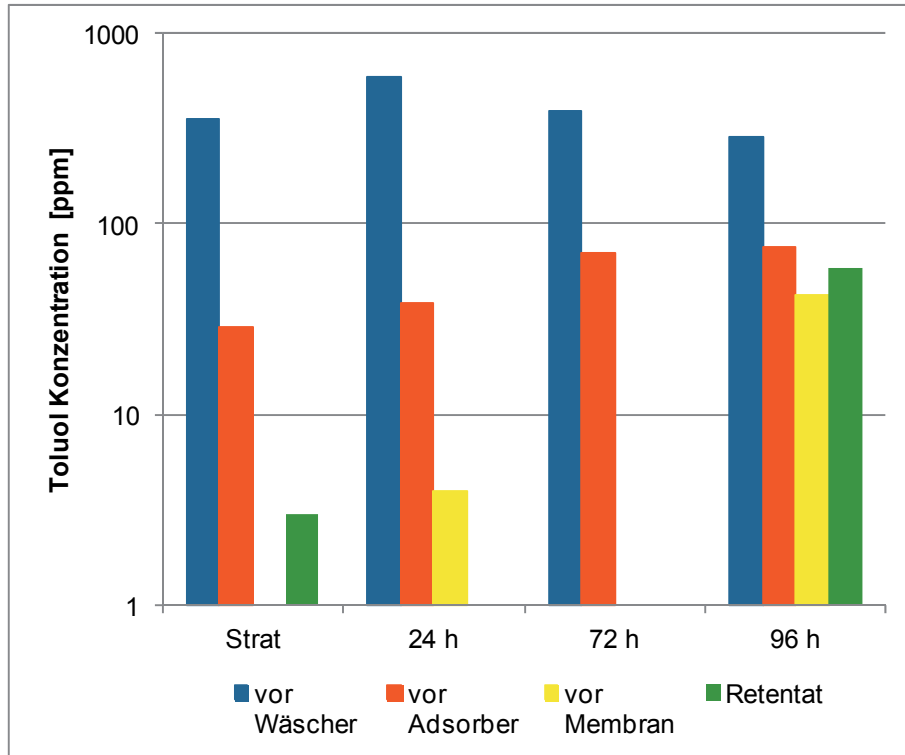


Diagramm 16: Gemessene Toluolkonzentrationen in Abhängigkeit der Probestelle und Versuchszeit

### **Schlüsselergebnis**

Im Zuge der durchgeführten Untersuchungen mit einer Dauer von in Summe mehr als 1200 Betriebsstunden konnte keine Änderung der Trenneigenschaften der eingesetzten Membran beobachtet werden. Es ist somit davon auszugehen, dass die eingesetzten Membranen bei den vorherrschenden Versuchsbedingungen zumindest für den untersuchten Zeitraum gegenüber der im Produktgas der Biomassedampfvergasung enthaltenen Spurengase beständig sind.

### ***5.2.3 Modul A – Dauerversuche einstufig mit Kraftwerksgas***

Im Zuge der durchgeführten Arbeit wurden verschiedene Langzeitversuche mit dem Air-Liquid®-Modul A durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es, die Langzeitstabilität des Prozesses zu demonstrieren, ebenso wie Robustheit und Praxistauglichkeit.

Da die einzelnen Versuche bei ähnlichen Betriebsbedingungen durchgeführt wurden, werden bei der vorliegenden Auswertung die Ergebnisse der Versuche vom 14.1.2013, 11.3.2013 und 23.4.2013 zusammengefasst. Alle drei Versuchsserien

wurden bei einem Betriebsdruck von ca. 13 bar(g) und bei ca. 70°C Betriebstemperatur durchgeführt. Der Feed-Volumenstrom bei dem am 14.1.2013 gestarteten Versuch wurde mit ca. 6 Nm<sup>3</sup>/h festgelegt. Bei den Versuchen beginnend mit 11.3.2013 und 23.4.2013 erfolgte der Betrieb bei einer reduzierten Kompressorleistung und einem Feed-Volumenstrom von ca. 3 Nm<sup>3</sup>/h.

In Diagramm 17 sind wesentliche Kenndaten der drei Langzeitversuche zusammengefasst. Die einzelnen Versuche sind im Diagramm 17 durch vertikale Trennlinien voneinander abgegrenzt. Trotz der ähnlichen Prozessbedingungen können die drei Versuche in Diagramm 17 klar voneinander abgegrenzt werden. Da der erste Versuch bei einem größeren Feedfluss durchgeführt wurde, ist dieser Abschnitt deutlich am gelben Graphen zu erkennen, welcher die Flusswerte des Feedstroms wiedergibt. Die Abgrenzung von Versuch zwei und drei ist anhand des orangen Graphen zu erkennen, welcher die Betriebstemperatur wieder gibt. Es wurden hier die letzten Werte der Aufheizphase des Systems mit abgebildet, um eine deutlich erkennbare Abgrenzung für die Detailbetrachtung zu erreichen.

Generell ist ersichtlich, dass ein stabiler und reproduzierbarer Betrieb des Versuchsaufbaus auch während längerer Versuchskampagnen erreicht werden kann. Der mittels definiertem Öffnungsgrad des Druckhalteventils eingestellte Systemdruck kann konstant gehalten werden. Die Arbeitstemperatur wird geregelt und mittels Gasvor- und Modulbegleitheizung eingestellt. Der Versuchsaufbau weist eine gewisse Trägheit in Bezug auf Temperaturänderungen auf. Es wurde beobachtet, dass Schwankungen in der Umgebungstemperatur sich auch auf die Betriebstemperatur auswirken. Weiters konnte ein Zusammenhang zwischen Systemtemperatur und Systemdruck festgestellt werden, da die gemessenen Druck- und Temperaturschwankungen dem gleichen Muster folgen.

Interessant ist ebenfalls, dass sich die unterschiedlichen Feedflüsse praktisch nicht auf den Permeatfluss auswirken. Damit konnte auch im praktischen Versuch gezeigt werden, dass der Fluss über die Membran im Wesentlichen von Druck und Temperatur, nicht aber vom zur Verfügung gestellten Volumenstrom abhängig ist. Die geringe Reduktion des Permeatstroms, welche in Tabelle 26 bis Tabelle 28 noch im Detail dargestellt wird, kommt dadurch zustande, dass bei einem größeren Feedstrom ein höherer Wasserstoffpartialdruck über die gesamte

Membrangeometrie vorliegt und somit etwas höhere Diffusionsraten erzielt werden können. Dieser positive Effekt wird jedoch mit einer weitaus schlechteren Wasserstoffausbeute erkauft.

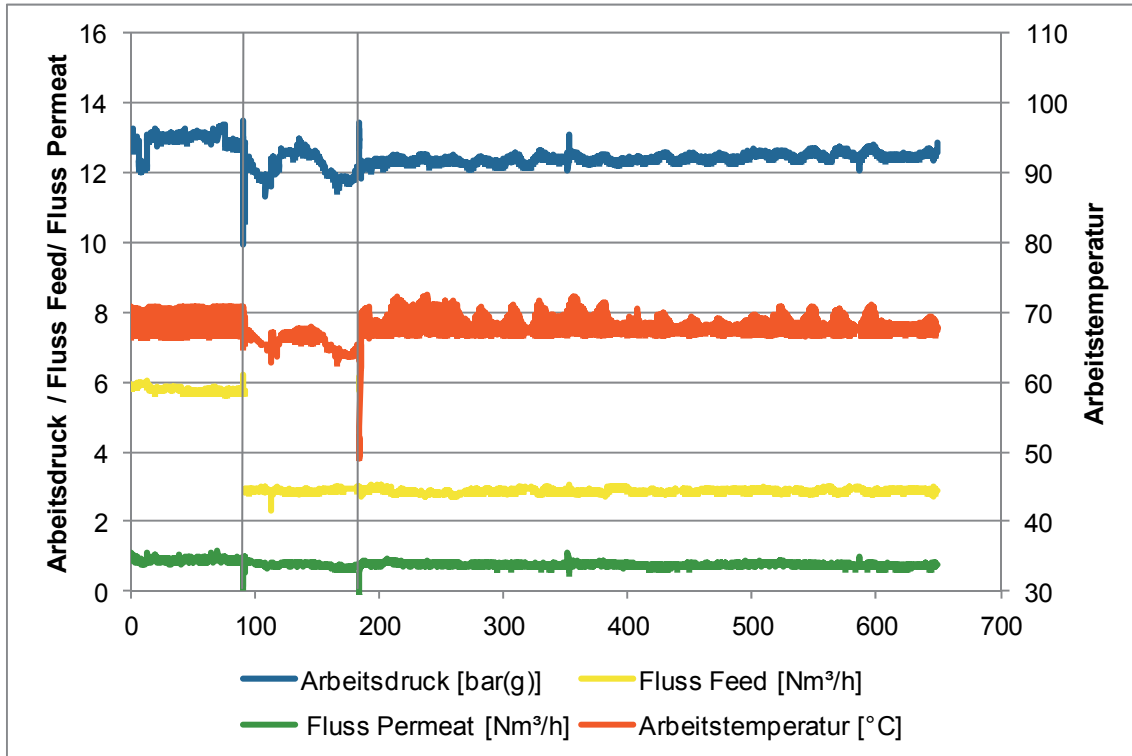


Diagramm 17: Wesentliche im Zuge der drei Dauerversuche (14.1.2013, 11.3.2013 und 23.4.2013) gemessene Systemparameter

Diagramm 18 zeigt die im Zuge der Langzeitversuche gemessenen Wasserstoffkonzentrationen in Feed-, Permeat- und Retentatstrom. Aufgrund der bei der Arbeit zur Verfügung stehenden Messgeräte konnte jeweils nur ein Gasstrom kontinuierlich gemessen werden. Zur Aufzeichnung von Messwerten aller interessanten Gasströme erfolgte eine Umschaltung zwischen den einzelnen Messstellen. Die Bereiche, in denen der Messwert schwankt, wurden direkt gemessen. Aufgrund der Übersichtlichkeit werden die Zeitabschnitte, in denen eine kontinuierliche Messung erfolgt, im Diagramm mittels Geraden verbunden.

Es werden an dieser Stelle lediglich die Wasserstoffkonzentrationen angeführt, da der Wasserstoff das Zielprodukt darstellt und somit von besonderem Interesse ist. Den zuvor bereits erwähnten Ausführungen folgend, führt der beim hohen Feedfluss vorliegende höhere Wasserstoffpartialdruck auch zu höheren Wasserstoffkonzentrationen und einer besseren Produktqualität.

Generell ist zu erkennen, dass beim untersuchten einstufigen Prozessaufbau mit dem eingesetzten Membranmodul A von Air Liquide® Wasserstoffreinheiten von bis zu 80 % (v/v) erzielt werden können. Das vom Vergasungsprozess stammende Produktgas weist dabei Wasserstoffkonzentrationen von 35 bis 40 % (v/v) auf. Die Wasserstoffkonzentration im zugeführten Gas wird im Zuge des Trennprozesses mit dem eingesetzten Modul auf 21 bis 26 % (v/v) im Retentat reduziert.

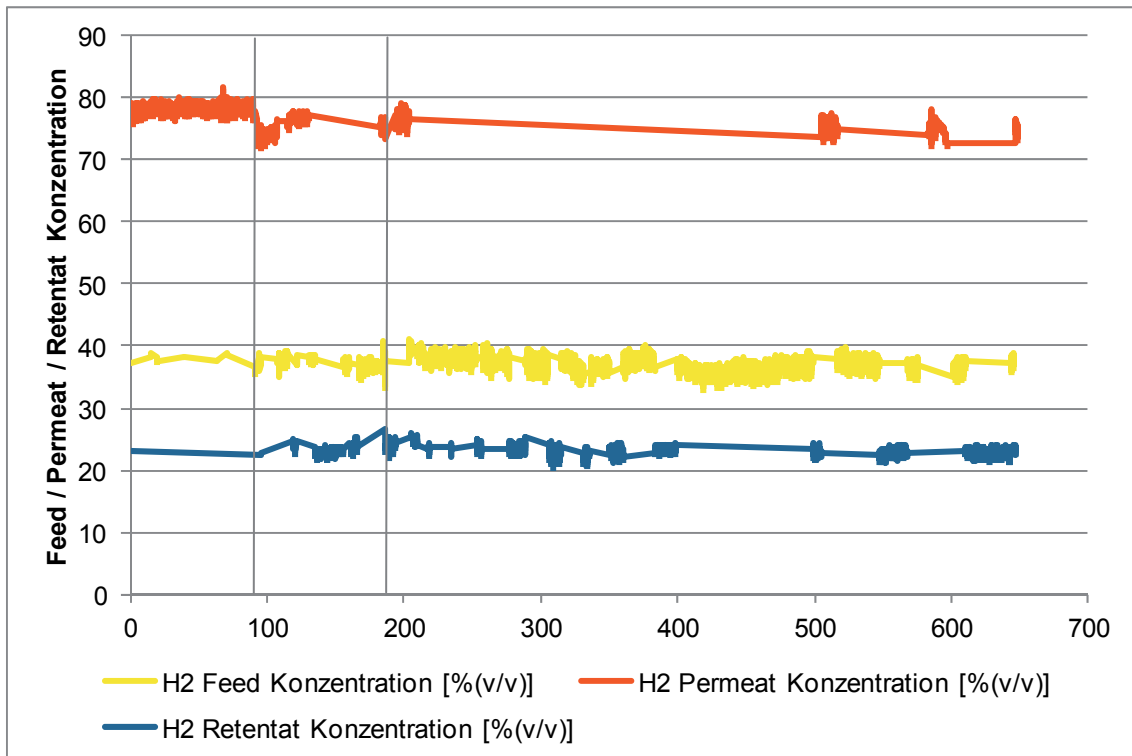


Diagramm 18: Im Zuge der drei Dauerversuche (14.1.2013, 11.3.2013 und 23.4.2013) gemessene Wasserstoffkonzentrationen

Die für den Membrantrennprozess zweite interessante Gastkomponente stellt das Kohlendioxid dar. Dieses ist mit der eingesetzten Polymermembran am schlechtesten vom Wasserstoff zu trennen. Diagramm 19 zeigt die im Zuge der Versuche in den einzelnen Prozessströmen gemessenen Kohlendioxidkonzentrationen.

Ein interessanter zu beobachtender Effekt ist hierbei, dass beim eingesetzten Membranmodul und den untersuchten Gasvolumenströmen in Feed, Permeat und Retentat praktisch die gleiche Kohlendioxidkonzentration vorliegt. Dieser Umstand ergibt sich zufällig, zeigt aber sehr deutlich, dass eine lediglich auf die erreichten Wasserstoffkonzentrationen fokussierte Betrachtung nicht ausreichend ist. Leicht kann in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass an dieser Stelle der

Membrantrennschritt keine Auswirkung auf das Kohlendioxid hat, da die Konzentrationen gleich bleiben. Es wurden daher auch noch die mittleren CO<sub>2</sub> Flüsse wie in Tabelle 26 bis Tabelle 28 zusammengefasst in Diagramm 19 dargestellt. Zu erkennen ist, dass ein großer Teil des Kohlendioxids zurückgehalten wird und lediglich ein geringer CO<sub>2</sub> Anteil durch die Membran diffundiert. Eine weitere Interpretation ist, dass bei annähernd gleichbleibender Konzentration einer Gaskomponente in allen Prozessströmen ihre Verteilung auf Permeat und Retentat den Volumenströmen bzw. auch dem Schnittverhältnis entspricht.

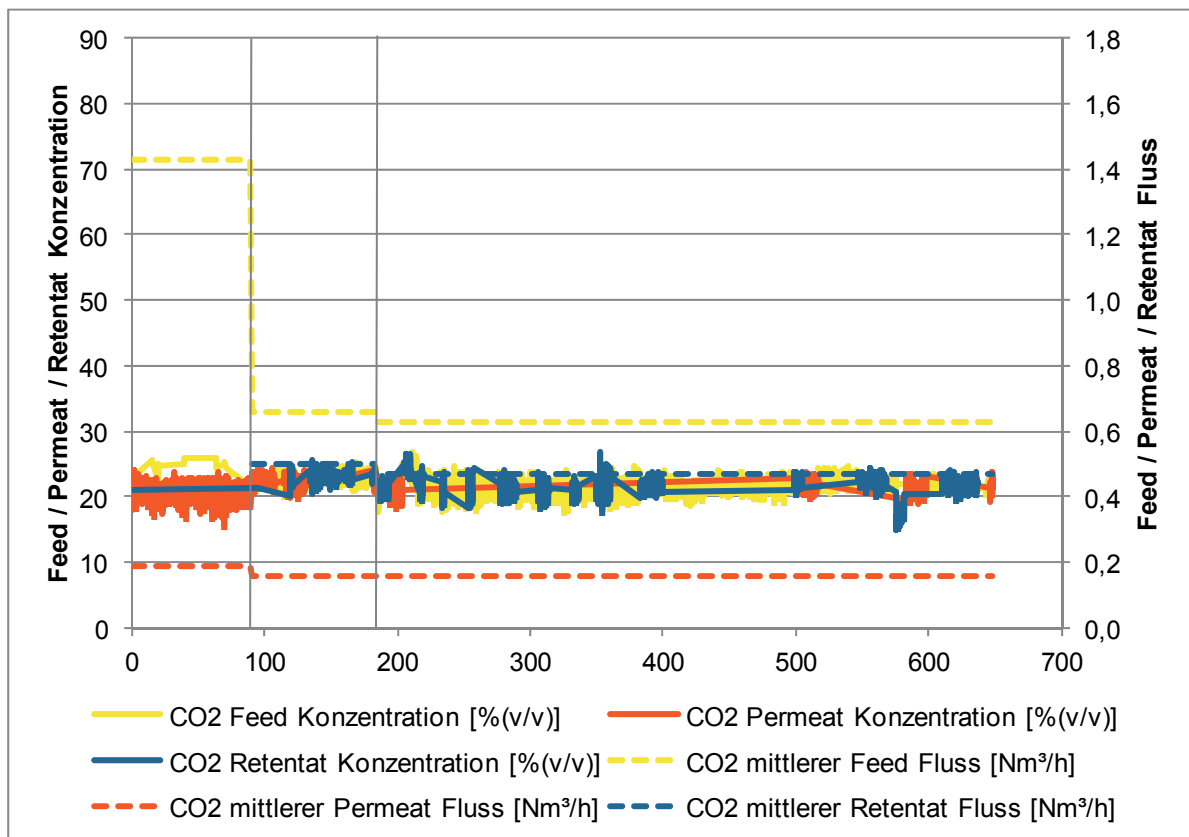


Diagramm 19: Im Zuge der drei Dauerversuche (14.1.2013, 11.3.2013 und 23.4.2013) gemessene Kohlendioxidkonzentrationen und Flüsse

In Diagramm 20 sind nochmals die einzelnen mittleren gemessenen Gaszusammensetzungen der drei Langzeitversuche zusammengefasst. Die Standardabweichungen der einzelnen Gaskomponenten wurden summiert und als Vertrauensbereich angeführt. Die generelle zulässige vom Analysengerät herrührende Abweichung des Messwertes von  $\pm 1$  % (v/v) absolut je gemessener Komponente ist an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Feedgasstrom neben den gemessenen Hauptkomponenten noch weitere Gasbestandteile enthalten sind. Dies sind im Wesentlichen Stickstoff und Ethen sowie Spurengase. Diese Produktgasbestandteile weisen ein sehr geringes Diffusionsvermögen durch die Membran auf, wodurch sie praktisch vollständig auf der Feedseite der Membran verbleiben und es zu einer Anreicherung im Retentatstrom kommt. [83]

Die Summenkonzentration der einzelnen Gaskomponenten des Permeats liefert einen Wert  $>100\%$ , was in Bezug auf die Plausibilitätsprüfung ein gewisses Problem darstellt. Unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite der Messwerte sowie des zulässigen Messfehlers der eingesetzten Prozessanalytik kann dieses Ergebnis dennoch als richtig angesehen werden. Da nicht bekannt ist, ob der Messfehler gleichmäßig oder anteilmäßig über die einzelnen Komponenten verteilt ist, wird die Korrektur auf  $100\%$  Summenkonzentration im Zuge der Auswertung als nicht sinnvoll angesehen. Es wird im Zuge der Auswertung mit den gemessenen Werten gearbeitet und auf die Problematik der Summenkonzentration verwiesen.

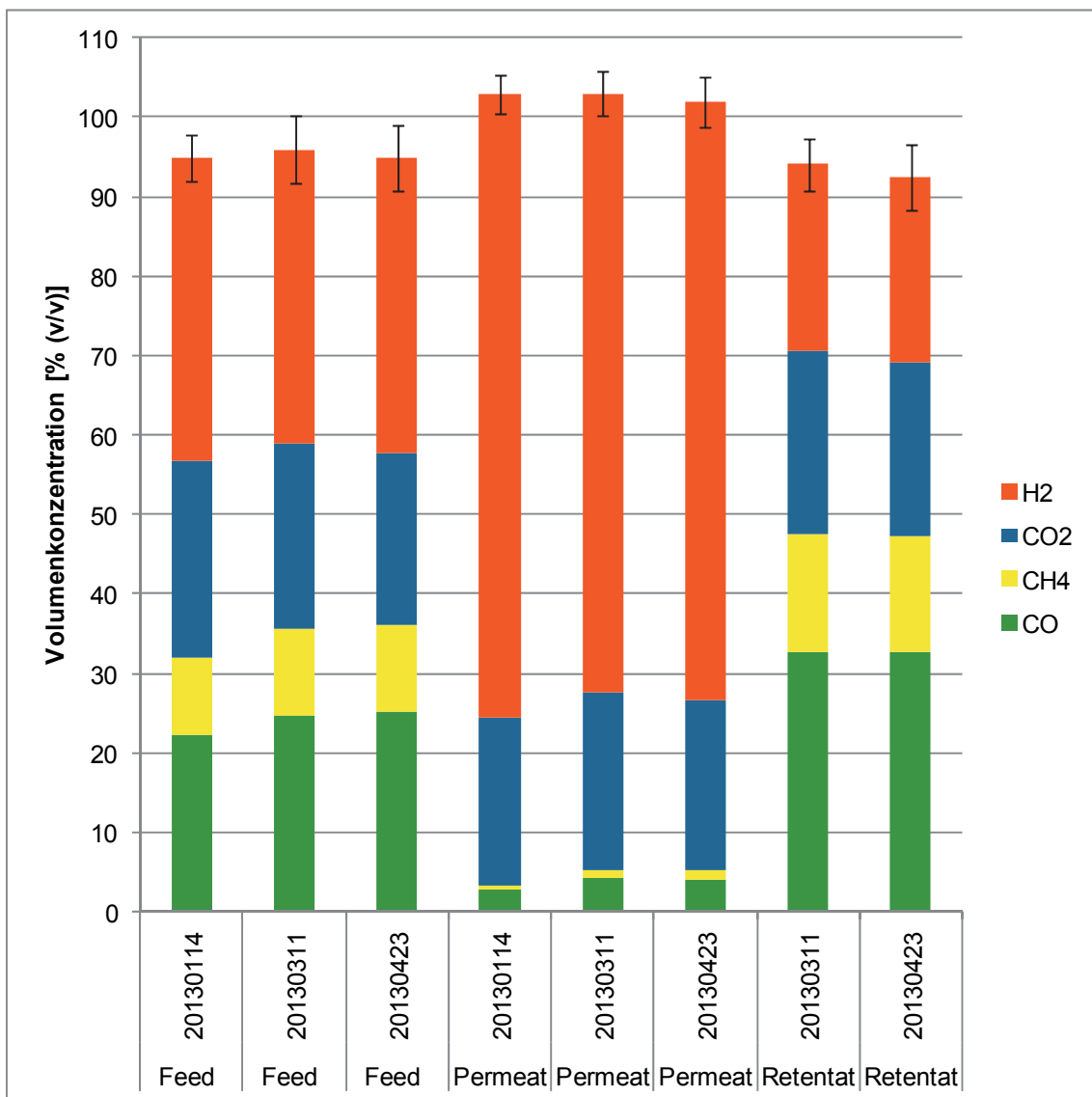
Im Diagramm 20 wird nochmals die Wasserstoffanreicherung im Permeat der Abreicherung von Kohlenmonoxid und Methan gegenübergestellt. Während der Versuche wurde beobachtet, dass das System abgesehen von kurzen periodischen Schwankungen der Gaszusammensetzung auch längerfristige Trends aufweist. Diese haben ihren Ursprung in der Zusammensetzung des Eingangsgasstroms und spiegeln sich auch in den mittleren gemessenen Konzentrationswerten wider. So ändert sich beispielsweise die CO-Eingangskonzentration bei den verschiedenen Versuchen erkennbar. Diese Schwankung hat eine deutliche Auswirkung auf die Produktgaszusammensetzung und es werden daher auch größere CO-Konzentrationen im Permeat wiedergefunden.

Die höheren Wasserstoffkonzentrationen im Permeatgasstrom des Versuchs vom 14.1.2013 können auf den größeren Feedgasstrom bei diesem zurückgeführt werden.

Zusammenfassend zeigt sich im Diagramm 20 aber trotz aller Schwankungen, dass eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gegeben ist und das System stabil arbeitet. Bei allen drei Versuchen wurden ähnliche Gaszusammensetzungen dem

System zugeführt und auf Basis dieser konnten vergleichbare Produktgasströme erhalten werden.

Eine weitere wesentliche Erkenntnis ist, dass über den Versuchszeitraum von ca. 650 Stunden, und trotz Entfalls der Feinreinigung aufgrund vollständig beladener Adsorber, bei fortschreitendem Versuch keine Abnahme der Trennleistung beobachtet werden konnte. Dies stellt eine wichtige Erkenntnis in Bezug auf eine spätere Kommerzialisierung des Prozesses dar.



**Diagramm 20: Aufschlüsselung der bei den Langzeitversuchen gemessenen Gaszusammensetzungen sowie Angabe der Summe der Standardabweichungen der einzelnen gemessenen Gaskomponenten**

In Tabelle 26 bis Tabelle 28 werden die Volumenströme der einzelnen Hauptgaskomponenten inklusive der aufgetretenen Schwankungsbreiten angeführt. Die Werte werden aus den gemessenen Volumenströmen sowie den



Gaskonzentrationen errechnet. Beim ersten Langzeitversuch vom 14.1.2013 wurden lediglich die Feed- und Permeatkonzentrationen gemessen und die entsprechenden Werte für das Retentat durch einfaches Schließen der Stoffbilanz errechnet. Es war somit bei diesem Versuch nicht möglich, die Qualität der Bilanz zu überprüfen. Aufgrund der guten Ergebnisse der nachfolgenden beiden Langzeitversuche ist der Rückschluss zulässig, dass auch bei diesem Versuch qualitativ hochwertige Ergebnisse erzielt wurden und die gemessenen Werte vertrauenswürdig sind.

**Tabelle 26: Volumenbilanz Langzeitversuch beginnend mit 14.1.2013, Mittelwerte aus ca. 90 Betriebsstunden**

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Sum.+Rest
<b>Feed [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,57 ± 0,03	2,21 ± 0,03	1,28 ± 0,06	1,43 ± 0,06	5,78
<b>Permeat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,00 ± 0,00	0,71 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,19 ± 0,01	0,90
<b>Retentat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,57 ± 0,03	1,50 ± 0,04	1,26 ± 0,06	1,24 ± 0,07	4,88

Bei den Langzeitversuchen vom 11.3.2013 und 23.4.2014 wurden die Werte von Feed-, Permeat- und Retentat-Fluss gemessen und die über die Versuchszeit ermittelten Mittelwerte und Standardabweichungen in Tabelle 27 und Tabelle 28 zusammengefasst. Aufgrund der Überbestimmung des Systems ist es möglich, zu prüfen, wie schlüssig die Ergebnisse der einzelnen Volumenstrombilanzen sind. Es zeigt sich, dass auf Basis der Mittelwerte eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden konnte und die Ergebnisse maximal um 3 % bezogen auf den Feedstrom vom Zielwert abweichen. Zur Ermittlung der Abweichung wird Gleichung (5.1) herangezogen.

$$\dot{V}_{i,Feed} - \dot{V}_{i,Perm} - \dot{V}_{i,Ret} = 0 \qquad 5.1$$

**Tabelle 27: Volumenbilanz Langzeitversuch beginnend mit 11.3.2013, Mittelwerte aus ca. 90 Betriebsstunden**

	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Sum.+Rest</b>
<b>Feed [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,31 ± 0,01	1,06 ± 0,03	0,71 ± 0,03	0,66 ± 0,05	2,87
<b>Permeat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,01 ± 0,00	0,55 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,16 ± 0,01	0,74
<b>Retentat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,31 ± 0,01	0,50 ± 0,02	0,70 ± 0,02	0,50 ± 0,02	2,13
<b>Bilanzabweichung [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	-0,01	0,01	-0,02	0,00	
<b>Bilanzabweichung [% von Feed]</b>	-3 %	1 %	-3 %	0 %	

**Tabelle 28: Volumenbilanz Langzeitversuch beginnend mit 23.4.2013, Mittelwerte aus ca. 460 Betriebsstunden**

	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Sum.+Rest</b>
<b>Feed [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,32 ± 0,01	1,07 ± 0,03	0,72 ± 0,03	0,63 ± 0,04	2,89
<b>Permeat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,01 ± 0,00	0,57 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,16 ± 0,01	0,76
<b>Retentat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,31 ± 0,01	0,49 ± 0,02	0,69 ± 0,03	0,47 ± 0,03	2,12
<b>Bilanzabweichung [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,00	0,01	0,00	0,00	
<b>Bilanzabweichung [% von Feed]</b>	0 %	1 %	0 %	0 %	

Zusammenfassend zu den einstufig betriebenen Langzeitversuchen mit dem Air Liquide<sup>®</sup> Modul A kann gesagt werden, dass eine wesentliche Fragestellung der Arbeit positiv behandelt werden konnte. Das untersuchte System sowie die eingesetzten Membranwerkstoffe verhalten sich auch über längere Zeiträume stabil und die gewonnenen Daten können für eventuelle Umsetzungen im industriellen Maßstab herangezogen werden.

Trotz der systembedingt schwankenden Feedgaszusammensetzung des vom Biomassevergaser stammenden Produktgases konnte gezeigt werden, dass sich

durch Mittelwertbildung die Schwankungen gut ausgleichen lassen. Die Betrachtung dieser Langzeitergebnisse führt zu schlüssigen Zusammenhängen und zeigt auch, dass die eingesetzte Messtechnik das betrachtete System sehr gut abbildet.

Im Zuge des Betriebs wurden die eingesetzten Adsorptionsmedien zur Feinreinigung vollständig beladen und es kam dadurch auch zu einer Belastung der Membran mit gewissen Mengen an Schwefelkomponenten und Aromaten [83]. Trotz dieser verschärften Betriebsbedingungen wurde im Zuge der durchgeführten Versuchskampagne keine Änderung der Systemperformance beobachtet.

#### 5.2.4 Modul A – Dauerversuch mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess

Als weitere Variation des Prozesses und der Prozesskette wurden Versuche in Kooperation mit Silvester Fail durchgeführt. Die Zusammensetzung des von der Biomassevergasung stammenden Produktgases wird dazu mittels CO-Shift-Prozess verändert. [89] Wie bereits unter 3.5.1 beschrieben läuft die katalytisch induzierte chemische Reaktion Gleichung (3.2) ab. Es kommt dadurch zu einer Verringerung der Kohlenmonoxid-Konzentrationen sowie zu einer Erhöhung der Wasserstoff- und Kohlendioxid-Konzentration. Eine erste Gegenüberstellung der vom Vergasungsprozess stammenden und der nach dem CO-Shift-Prozess vorliegenden Gaszusammensetzung wurde bereits in Tabelle 5 präsentiert. Es sei darauf verwiesen, dass die an dieser Stelle angeführten Daten auf einem für die gesamte Prozesskette durchgeführten Bilanzgleich basieren und somit etwas von den gemessenen Werten abweichen. Es wird daher in Tabelle 29 nochmals die mittlere während der Parametervariationsversuche gemessene Zusammensetzung des vom Kraftwerk stammenden Gases vor dem CO-Shift Reaktor jener des mittels CO-Shift behandelten Gases nach dem CO-Shift Reaktor gegenübergestellt.

**Tabelle 29: Gegenüberstellung Standard-Produktgaszusammensetzung des Kraftwerks und mittels CO-Shift-Prozess behandeltem Feedgas**

		Feedgas direkt vom Kraftwerk	Feedgas nach CO-Shift-Behandlung
<b>H<sub>2</sub></b>	%(v/v)	38,5 ± 0,9	48,1 ± 1,1
<b>CO</b>	%(v/v)	22,1 ± 1,6	5,5 ± 1,6
<b>CO<sub>2</sub></b>	%(v/v)	23,3 ± 1,8	34,5 ± 1,9
<b>CH<sub>4</sub></b>	%(v/v)	9,9 ± 0,5	9,0 ± 0,3

Durch die Einbringung und Umsetzung von Wasser kommt es trotz äquimolarer Reaktion zu einer Beeinflussung der Methankonzentration aufgrund des Verdünnungseffekts.

Da die Verschaltung der CO-Shift- mit der Membranversuchsanlage nicht im Voraus geplant war, erfolgte keine Abstimmung in Bezug auf die Dimensionierung der beiden Versuchsaufbauten. Der mittels CO-Shift-Anlage maximal mögliche Produktgasstrom von 1-1,5 Nm<sup>3</sup>/h ist für die Membranversuchsanlage und das eingesetzte Membranmodul A gering und kann nur im Bypass-Betrieb bewältigt werden. Auch in Bezug auf die eingesetzte Messtechnik ergeben sich besondere Herausforderungen, da sie außerhalb des zulässigen Betriebsbereiches betrieben werden müssen.

Dennoch konnten bei den durchgeführten Versuchen interessante Ergebnisse erzielt werden. Wie schon bei den Langzeitversuchen wurden auch bei den Versuchen mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess die beiden durchgeführten Versuchskampagnen gemeinsam ausgewertet.

Diagramm 21 zeigt den Verlauf wesentlicher Prozessparameter während des Versuchsprogramms. Die erste Kampagne dauerte ca. 30 h und ist von der zweiten durch eine vertikale Trennlinie abgegrenzt.

Da die zur Verfügung stehende Membranfläche des Air Liquide<sup>®</sup> Moduls A verhältnismäßig groß ist, erfolgte der Versuchsbetrieb bei Umgebungstemperatur. Aufgrund externer Temperatureinflüsse war es nicht möglich, eine konstante Prozesstemperatur zu erreichen. Dies ist deutlich anhand des orangen Graphen in Diagramm 21 zu erkennen. Beim gegenständlichen Temperaturniveau von ca. 25 bis 30°C wirken sich Temperaturschwankungen weniger stark auf die Trennleistung der Polymermembran aus. Es kommt zwar zu einer Vergrößerung des Vertrauensbereichs, es ist aber dennoch möglich, Aussagen zur erzielten Trennleistung zu treffen.

Starke Temperaturschwankungen haben einen Einfluss auf den Gasstrom, der durch die Membran diffundiert. Da sich beim vorliegenden Temperaturniveau die Temperaturschwankungen nicht im Permeatfluss widerspiegeln, wird davon ausgegangen, dass die Temperaturschwankungen vernachlässigbar sind.

Bei den Versuchen wurde ein Systemdruck von 12 bar(g) festgelegt, welcher während beider Versuchskampagnen konstant gehalten werden konnte.

Der während der Versuche erreichte Feed-Volumenstrom wurde seitens des CO-Shift-Prozesses vorgegeben. Beide Systeme waren in Bezug auf den Gasstrom starr miteinander verbunden und 100 % des bereitgestellten Feedgases wurden vom Membranversuchsaufbau umgesetzt. Im Diagramm 21 ist zu erkennen, dass bei der zweiten Versuchskampagne größere Feed-Volumenströme erzielt werden konnten. Auf die erzielten Permeat-Volumenströme hat dies aber wie bereits beschrieben keinen wesentlichen Einfluss.

Aufgrund der geringen Volumenströme versagte die Permeat-Volumenstrommessung am Ende der zweiten Versuchskampagne ab ca. Betriebsstunde 62. Der Versuch wurde ohne diese Messung fortgeführt und die restlichen gemessenen Systemparameter blieben konstant. Es wird somit die Annahme getroffen, dass auch der Permeat-Volumenstrom konstant blieb. Die Versuchsauswertung erfolgte anhand der ermittelten Mittelwerte.

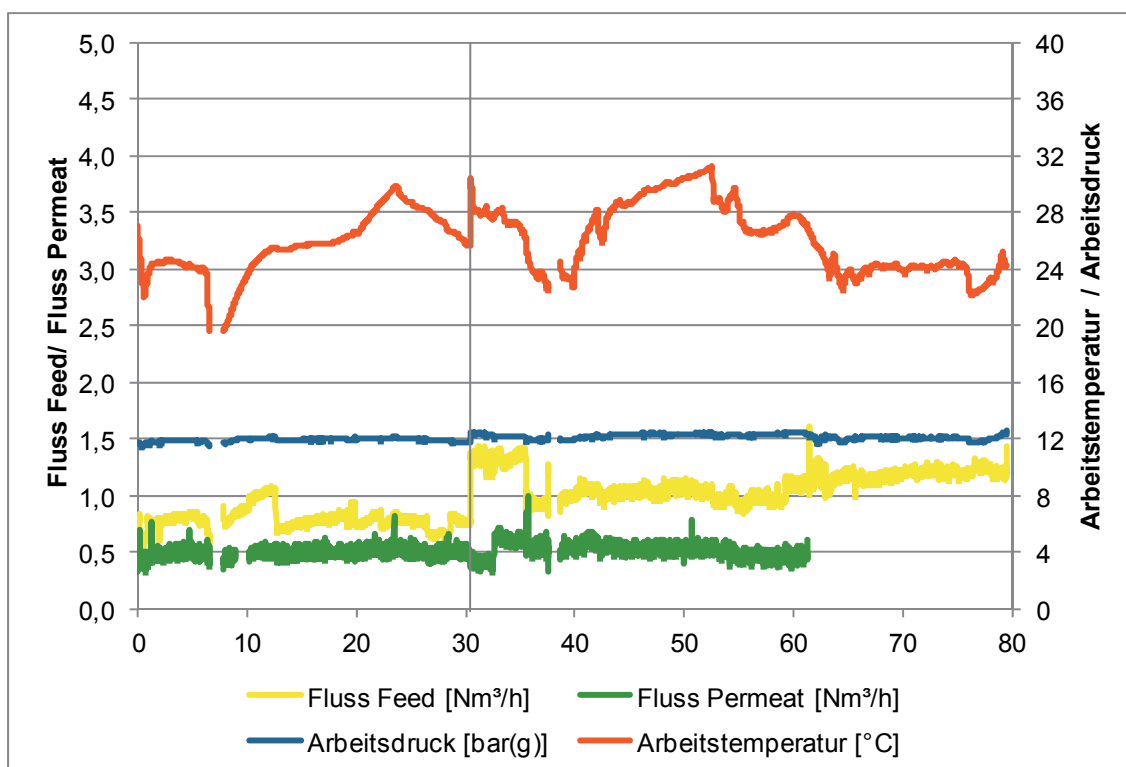


Diagramm 21: Wesentliche im Zuge der Dauerversuche mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess (20.2.2013 und 6.3.2013) gemessene Systemparameter

Diagramm 22 zeigt die im Zuge der Versuche gemessenen Wasserstoffkonzentrationen. In den Bereichen mit schwankendem Werten sind gemessene Werte dargestellt, welche aus Darstellungsgründen mit Geraden verbunden sind. Ausgehend von einer Feed-Wasserstoffkonzentration von  $48,1 \pm 1,1$  % (v/v) erfolgt eine Anreicherung des Wasserstoffs im Permeatstrom auf ca.  $78,4 \pm 2,0$  % (v/v) und eine Abreicherung im Retentatstrom auf  $26 \pm 5,0$  % (v/v). Es ist klar zu erkennen, dass beim zweiten Versuch höhere Wasserstoffkonzentrationen im Retentat verblieben sind. Diese Beobachtung kann auf die etwas höheren Feedgasströme zurückgeführt werden.

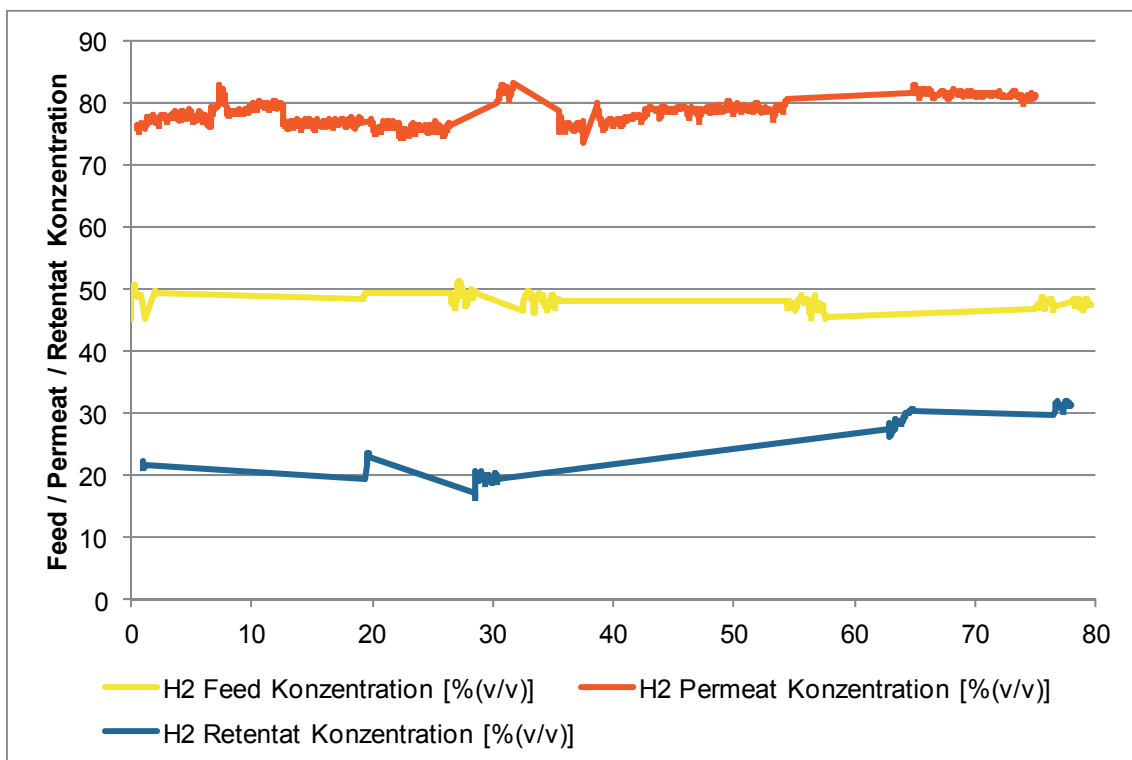


Diagramm 22: Im Zuge der Dauerversuche mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess (20.2.2013 und 6.3.2013) gemessene Wasserstoffkonzentrationen

In Diagramm 23 sind die bei den Versuchskampagnen gemessenen Kohlendioxidkonzentrationen angeführt. Es zeigt sich, dass bei den vorherrschenden Bedingungen, im Gegensatz zu den Langzeitversuchen, unterschiedliche Kohlendioxid-Konzentrationsniveaus der einzelnen Prozessströme auftraten. Ausgehend von einer Kohlendioxidkonzentration im Feed von  $34,5 \pm 1,9$  % (v/v) erfolgt eine Abreicherung im Permeatstrom auf  $24,1 \pm 2,4$  % (v/v) sowie im Retentatstrom eine Anreicherung auf  $43,0 \pm 3,2$  % (v/v). Trotz der systembedingten

Schwankungen im Messwert sind auch in diesem Diagramm die vorherrschenden Konzentrationsniveaus klar zu erkennen.

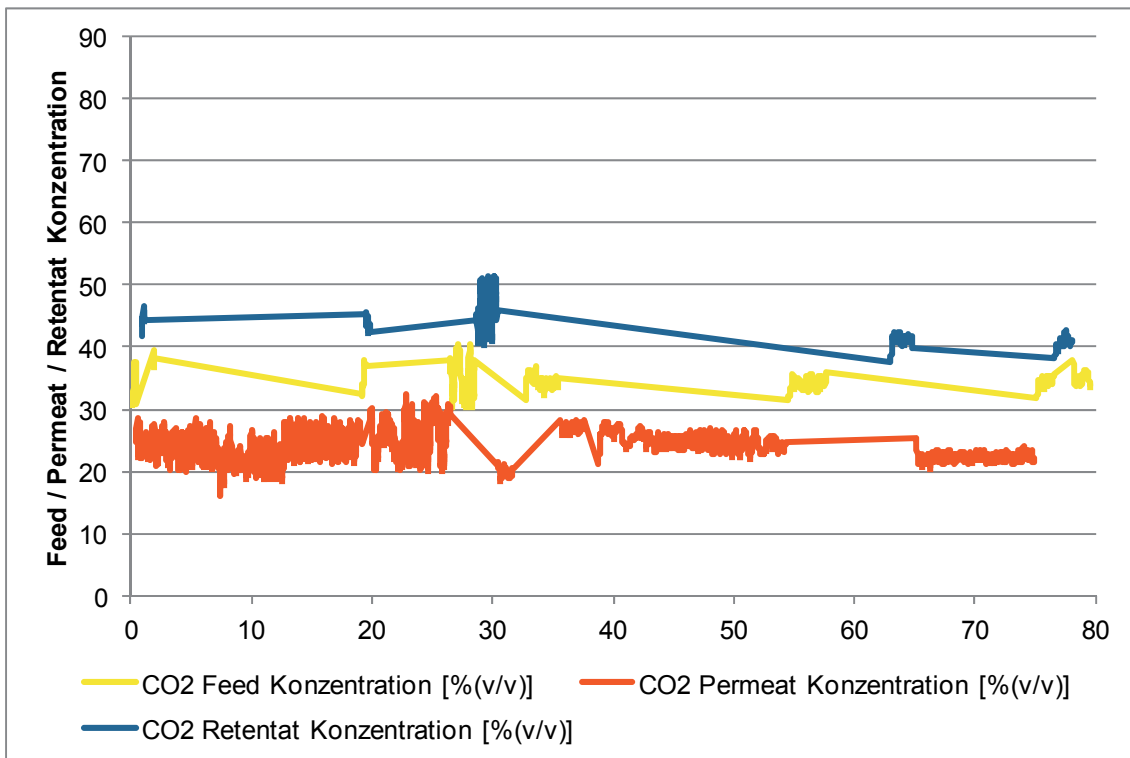


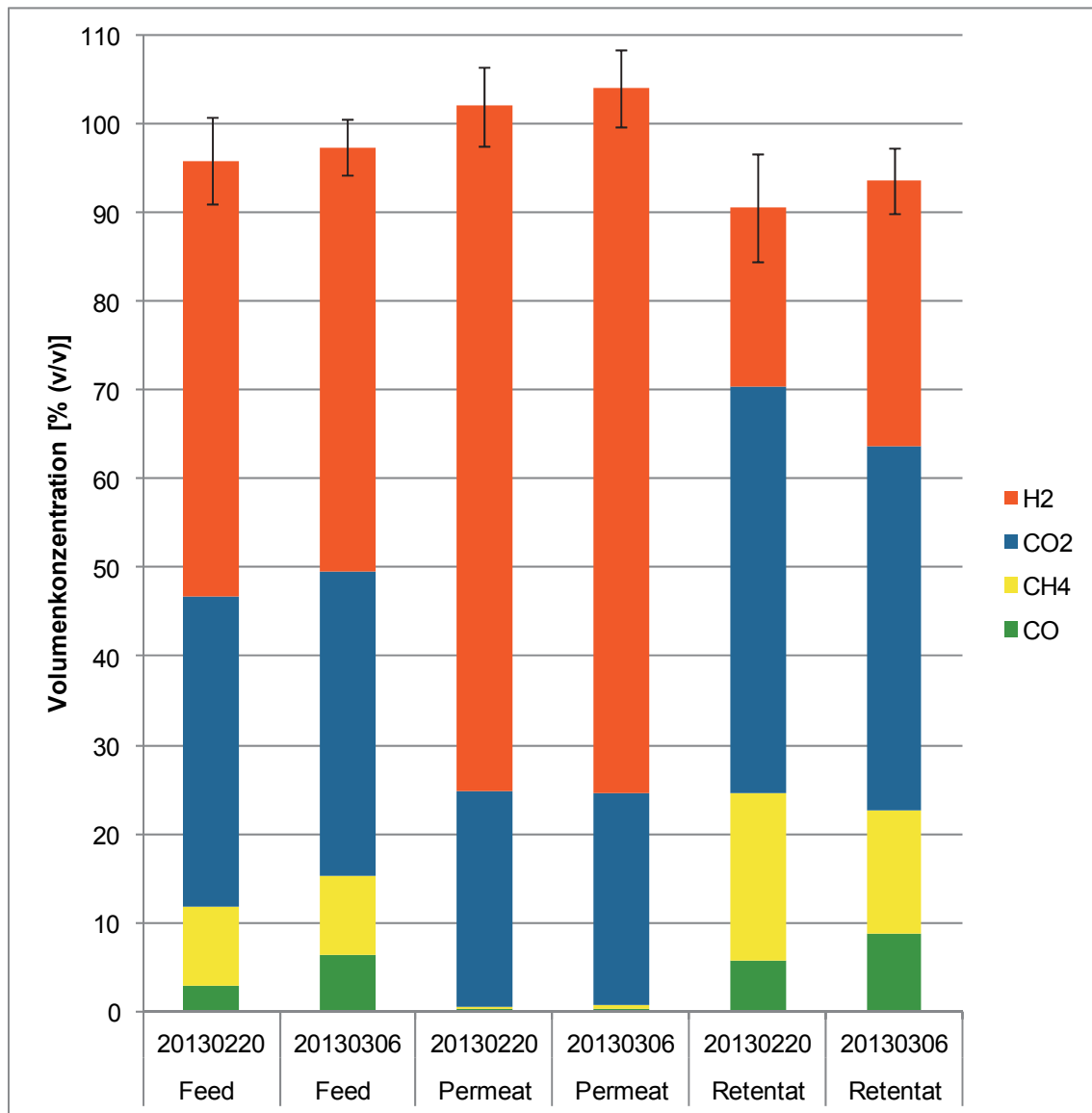
Diagramm 23: Im Zuge der Dauerversuche mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess (20.2.2013 und 6.3.2013) gemessene Kohlendioxidkonzentrationen

Das Diagramm 24 fasst nochmals die im Zuge der Versuche gemessenen Gaskonzentrationen zusammen. Die durch den CO-Shift-Prozess deutliche Reduktion der Eingangskohlenmonoxidkonzentration führt dazu, dass der Permeatstrom praktisch ausschließlich aus Wasserstoff und Kohlendioxid besteht.

Durch die CO-Shift-Reaktion wird das mittels Polymermembranen gut abtrennbare Kohlenmonoxid zum schlechter abtrennbaren Kohlendioxid umgesetzt. Dieser Prozessschritt ist in einer ersten Betrachtung in Bezug auf den Membrantrennprozess als ungünstig zu bewerten. Andererseits kommt es zu einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration, was den Trennprozess wieder günstig beeinflusst.

Es kann gezeigt werden, dass die mit CO-Shift-Gas durchgeführten Versuche zu vergleichbaren Wasserstoffkonzentrationen im Permeatstrom führen wie jene mit unreformiertem Kraftwerksgas. Bei Prozessen, die das Ziel haben, Wasserstoff zu

erzeugen, hat der CO-Shift-Prozess den Vorteil, dass zusätzlicher Wasserstoff im Zuge der Kohlenmonoxidumsetzung entsteht.



**Diagramm 24: Aufschlüsselung der bei den Langzeitversuchen mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess gemessenen Gaszusammensetzungen sowie Angabe der Summe der Standardabweichungen der einzelnen gemessenen Gaskomponenten**

Die Permeat-Summenkonzentration überschreitet wieder die 100 % (v/v)-Grenze, wobei die angegebenen Vertrauensbereiche zeigen, dass die 100 % noch im Schwankungsbereich liegen. Die nicht gemessenen Gaskomponenten (N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und Spurengase) werden wie bereits beschrieben von der Membran sehr gut zurückgehalten und reichern sich im Retentatstrom an, sodass Summen > 100% plausibel erscheinen.



Weiters ist zu erkennen, dass bei der ersten Versuchskampagne, die mit einem geringeren Volumenstrom durchgeführt wurde, bessere CO-Konversionsraten im CO-Shift-Prozess erzielt werden konnten. Die geringeren CO-Konzentrationen sind auch in der Retentatstromzusammensetzung wiederzufinden. Generell zeigt sich anhand der Retentatzusammensetzung, dass der Membrantrennschritt bei der ersten Kampagne mit geringerem Feed-Volumenstrom besser funktioniert. Wesentlichstes Merkmal an dieser Stelle ist, dass beim ersten Versuch weniger Wasserstoff im Retentat verbleibt. Dies zeigt, dass der Trennschritt vollständiger abgelaufen ist.

Die Tabelle 30 und Tabelle 31 zeigen die Volumenstrombilanzen der beiden durchgeführten Versuchskampagnen. Aufgrund der geringen Volumenströme, die sich außerhalb des Betriebsbereichs der eingesetzten Volumenstrommessungen befinden, ergeben sich größere Messfehler, die in Bezug auf eine schlüssige Volumenstrombilanz berücksichtigt werden müssen. Trotz dieses Umstandes können interessante Schlüsse aus den Messergebnissen gezogen werden. Es sei hier auch noch angemerkt, dass die Methan- und Kohlenmonoxid-Messergebnisse mit der eingesetzten Messtechnik nur mehr sehr schwer zugänglich sind und an dieser Stelle rein informativen Charakter haben.

Bei den in Tabelle 30 zusammengefassten Bilanzdaten ist bemerkenswert, dass der Permeatstrom größer ist als der Retentatstrom. Dies wird durch die im Verhältnis zum Feedstrom große Membranfläche möglich und führt zu entsprechend großen Schnittverhältnissen und guten Wasserstoffausbeuten. Auf Basis der vorliegenden Messwerte liegt die Wasserstoffausbeute bei der ersten durchgeführten Versuchskampagne im Bereich von 85 bis 97 % bezogen auf den zugeführten Wasserstoff und ist somit signifikant höher als bei allen anderen im Zuge der Arbeit durchgeführten Versuchen. Das vorhandene Methan sowie das Kohlenmonoxid werden praktisch vollständig von der Membran zurückgehalten. Die gemessenen Konzentrationen im Permeat sind in diesem Fall kleiner als der zulässige Vertrauensbereich des Messgeräts von  $\pm 1\%(v/v)$  absolut. Bei der ersten Versuchskampagne diffundieren ca. 43 % des zugeführten Kohlendioxids durch die Membran und gelangen somit ins Permeat. Aufgrund der im Verhältnis auf den zugeführten Volumenstrom zu großen Membranfläche ist dies ein zufriedenstellender Wert.

Die für die erste Kampagne berechnete  $H_2/CO_2$ -Selektivität beträgt 2,44 und weist somit einen für das System plausiblen Wert aus.

**Tabelle 30: Volumenbilanz Langzeitversuch mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess, beginnend mit 20.2.2013, Mittelwerte aus ca. 30 Betriebsstunden**

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Sum.+Rest
<b>Feed [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,07 ± 0,00	0,39 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,28 ± 0,02	0,80 ± 0,09
<b>Permeat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,00 ± 0,00	0,38 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,49 ± 0,04
<b>Retentat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,14 ± 0,01	0,31 ± 0,08
<b>Bilanzabweichung [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,01	-0,05	0,00	0,02	
<b>Bilanzabweichung [% vom Feed]</b>	14 %	-13 %	0 %	7 %	

Die in Tabelle 31 zusammengefassten Bilanzdaten der zweiten Kampagne unterscheiden sich etwas von jenen der ersten. Als wesentlicher Grund dafür sind der größere Volumenstrom sowie die geringere CO-Umsetzung beider Shift-Reaktionen zu sehen. Die Wasserstoffausbeute liegt im Bereich von 70 bis 77 % bezogen auf den zugeführten Wasserstoffstrom und ist somit deutlich unter jener der ersten Kampagne. Absolut betrachtet diffundiert etwas mehr Wasserstoff durch die Membran. Dies kann auf den über die Membranlänge vorliegenden höheren Wasserstoffpartialdruck zurückgeführt werden, welcher sich aufgrund des größeren Volumenstroms einstellt. Wie bereits bei der ersten Versuchskampagne verbleiben Methan und Kohlenmonoxid im Prinzip komplett auf der Retentatseite der Membran. Absolut gesehen diffundieren ca. 34 % des zugeführten Kohlendioxids durch die Membran was jedoch im Verhältnis zur ebenfalls geringeren durchgetretenen Wasserstoffmenge gesehen werden muss.

Die für die zweite Kampagne berechnete  $H_2/CO_2$ -Selektivität beträgt 2,54 und unterscheidet sich damit nur unwesentlich von jener der ersten Versuchskampagne. Auch unter diesen Prozessbedingungen findet sich der Trend wieder, dass größere Volumenströme zu besseren Selektivitäten bei gleichzeitig schlechterer Wasserstoffausbeute führen.

**Tabelle 31: Volumenbilanz Langzeitversuch mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess, beginnend mit 6.3.2013, Mittelwerte aus ca. 50 Betriebsstunden**

	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Sum.+Rest</b>
<b>Feed [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,10 ± 0,00	0,54 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,38 ± 0,01	1,12 ± 0,13
<b>Permeat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,00 ± 0,00	0,42 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,53 ± 0,06
<b>Retentat [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,07 ± 0,00	0,16 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,21 ± 0,01	0,55 ± 0,14
<b>Bilanzabweichung [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	0,03	-0,04	0,02	0,04	
<b>Bilanzabweichung [% vom Feed]</b>	30 %	-7 %	29 %	11 %	

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass ein vorgeschalteter CO-Shift-Prozess eine interessante Ergänzung der untersuchten Prozesskette darstellt. Die Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Feedgasstrom wirkt sich bei den untersuchten Rahmenbedingungen positiv auf die erzielte Wasserstoffausbeute aus. In Bezug auf die erzielten Wasserstoffqualitäten kann auf Basis der aktuellen Erkenntnisse keine Verbesserung erzielt werden. Da sowohl die Wasserstoff- als auch die Kohlendioxidkonzentration im Feedgas erhöht wird, heben sich eventuelle positive und negative Effekte gegenseitig auf und sind auf Basis der durchgeführten Versuche nicht greifbar.

Für detailliertere Aussagen sind weitere Versuche erforderlich. Ein sinnvoller nächster Schritt ist eine Parametervariation mit größeren Feedgasvolumenströmen und bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen. Die dann vorliegenden Daten erlauben eine detaillierte Bewertung der Vor- und Nachteile der Wasserstoffanreicherung mittels CO-Shift-Prozess in Bezug auf die erzielbare Membranperformance.

Alternativ zu Wasserstoffanreicherung in Feedgas mittels CO-Shift Prozess kann noch der SER-Vergasungsprozess angesehen werden. Dieser hätte zwei wesentliche Vorteile: Zum einen wäre für die Umsetzung kein zusätzliches Prozessequipment der Reinigungskette erforderlich und zum anderen würde die Konzentration des schwer abtrennbaren Kohlendioxids reduziert und nicht erhöht.

Weiters kommt es bei Anwendung des SER Prozess durch die Entfernung von Kohlendioxid aus dem Vergasungsteil zu einer Verschiebung der chemischen Gleichgewichte. Die bereits im Vergasungsreaktor ablaufende CO-Shift Reaktion wird begünstigt, es entstehen größer Mengen an Wasserstoff und geringere Mengen an Kohlenmonoxid.

### 5.2.5 Modul B – Parametervariation einstufig

In Anlehnung an die mit Modul A durchgeführten und unter Punkt 5.2.1 beschriebenen einstufigen Parametervariationsversuche erfolgte mit dem Modul B eine analoge Versuchsserie. Ziel war es, die Trennleistung der beiden von Air Liquide<sup>®</sup> bereitgestellten Membranmodule mit realem Prozessgas und im industriellen Umfeld zu vergleichen. Es sollte weiters überprüft werden, ob die mit Reingasen ermittelte deutlich bessere Trennleistung des Moduls B auch im Betrieb mit Gasmischungen erreicht werden kann.

In Tabelle 32 sind die festgelegten Systemparameter mit den Variationsbereichen, die wiederum von 48 Betriebszuständen stammen, zusammengefasst. Auffällig dabei ist, dass die mit dem Kompressor erreichten mittleren Feedgasflüsse ca. 10 % unter jenen der ersten Versuchsserie liegen. Beide Versuchsserien wurden bei identen Kompressordrehzahlen durchgeführt. Zwischen den beiden Versuchsserien wurde jedoch eine Wartung des eingesetzten Kompressors durchgeführt und dabei neue Kolbenringe eingesetzt. Dies führte aufgrund des Einlaufvorganges der Kolbenringe zu den beobachteten reduzierten Gasflüssen bei identen Drehzahlen. Die Gasflüsse werden im Betrieb kontinuierlich gemessen und im Zuge der Auswertung berücksichtigt, womit sich dieser Unterschied nicht auf die Qualität der Ergebnisse auswirkt.

Tabelle 32: Systemparameter, welche im Zuge der durchgeführten Versuchsserie erreicht wurden, AL Modul B

<b>Druckniveau [bar(g)]</b>	7	10	13	
<b>Mittlerer Gasfluss [Nm<sup>3</sup>/h]</b>	3,0	4,0	4,8	5,5
<b>Betriebstemperatur [°C]</b>	30	50	70	80

Auch für die mit dem Modul B gemessenen Betriebszustände erfolgte eine Darstellung der wesentlichen Systemparameter Fluss Permeat, Schnittverhältnis, H<sub>2</sub>-Ausbeute und H<sub>2</sub>-Konzentration in Form von Diagrammen. Diese sind im Anhang der Arbeit angeführt und zeigen Dauer und Stabilität der durchgeführten Versuche.

Im Zuge der Variationsexperimente wurden die Messwerte im Sekundentakt aufgezeichnet. Die Basis für einen Messpunkt bilden die Mittelwerte aus 10 Minuten stabilem Betrieb. Wie bereits unter 5.2.1 erwähnt, weist das vom Kraftwerk stammende Gas starke, gegenläufige Schwankungen in Bezug auf die CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf, die sich deutlich auf die Trennleistung sowie die erzielten Messergebnisse auswirken.

Der Betriebsdruck hat einen wesentlichen Einfluss auf die Trennleistung des eingesetzten Membranmoduls und im untersuchten Druckbereich konnten bei einem Betriebsdruck von 13 bar(abs) die besten Ergebnisse erzielt werden. In Diagramm 25 und Diagramm 26 sind daher die bei einem Druckniveau von 13 bar(abs) gemessenen Gaskonzentrationen in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur dargestellt. Zur Vereinfachung sind nur die gemessenen Daten der beiden Feedflüsse 3,0 und 5,5 Nm<sup>3</sup>/h in den Diagrammen angeführt. Der angeführte Vertrauensbereich von  $\pm 1 \%$ (v/v) ist durch den eingesetzten Gasanalysator der Firma SICK AG vorgegeben.

Es zeigt sich, dass bei den größeren Feedflüssen etwas bessere Wasserstoffreinheiten erzielt werden konnten. Dies rührt daher, dass bei größeren Flüssen der Membran mehr Wasserstoff zugeführt wird und somit ein größerer Wasserstoffpartialdruck über die gesamte Membrangeometrie vorliegt.

Die mit dem Modul B erzielte Wasserstoffreinheiten sind im unteren Temperaturbereich höher als jene des Moduls A. Mit steigender Temperatur nehmen sie jedoch stärker ab und erreichen bei einer Betriebstemperatur von 80°C im Mischgasbetrieb praktisch jene des Moduls A. Grundsätzlich ist bei beiden untersuchten Betriebsbedingungen ein sehr ähnliches Verhalten zu beobachten. Es wird daher unter dem Verweis auf den Punkt 5.2.1 an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung der auftretenden Effekte und Tendenzen verzichtet.

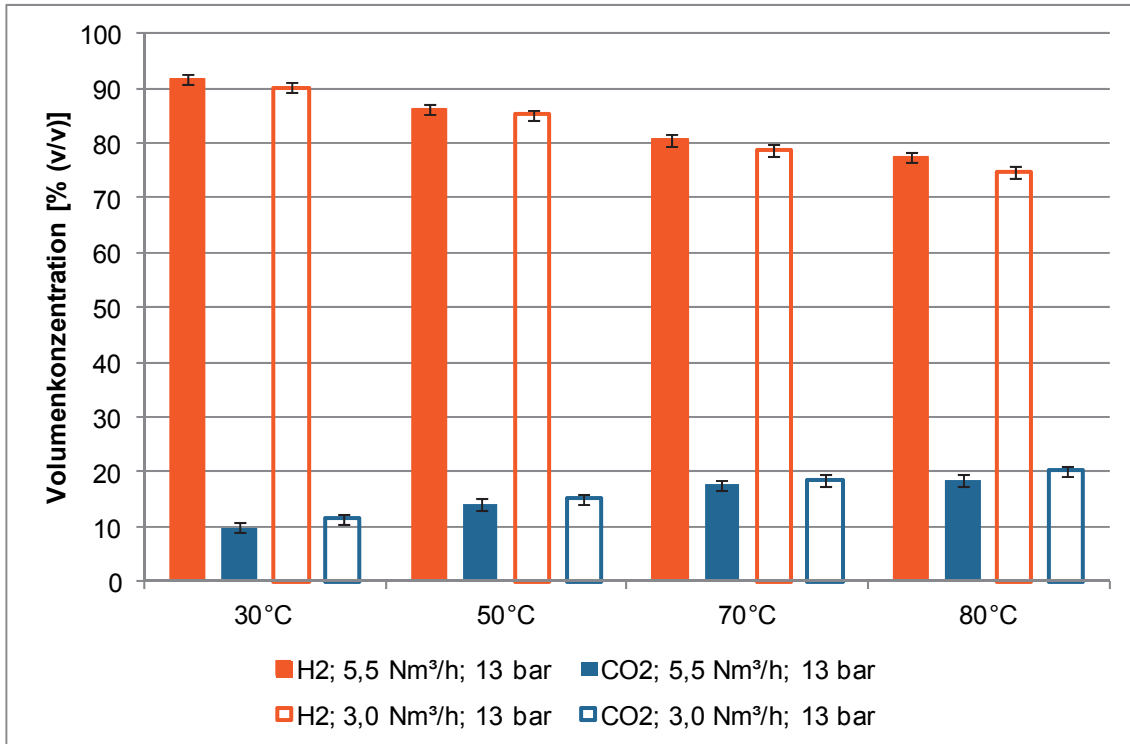


Diagramm 25: Temperaturabhängigkeit der H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Volumenkonzentrationen im Permeat bei unterschiedlichen Feedströmen bei 13 bar, AL Modul B

Die im Permeat gefundene CO<sub>2</sub>-Konzentration steigt in absoluten Zahlen mit der Temperatur am deutlichsten von ca. 10 % (v/v) bei 30°C und 5,5 Nm<sup>3</sup>/h Feedfluss auf ca. 20 % (v/v) bei 80°C und 3,0 Nm<sup>3</sup>/h Feedfluss. Dies entspricht einer Verdopplung der Konzentration.

Die im Permeat gemessenen CH<sub>4</sub>- und CO-Konzentrationen steigen mit der Temperatur ebenfalls deutlich an. Hier sei vor allem auf den relativen Zuwachs verwiesen, der bei der Betrachtung der beiden Eckpunkte 30°C / 5,5 Nm<sup>3</sup>/h und 80°C / 3,0 Nm<sup>3</sup>/h im Bereich des Sechsfachen liegt.

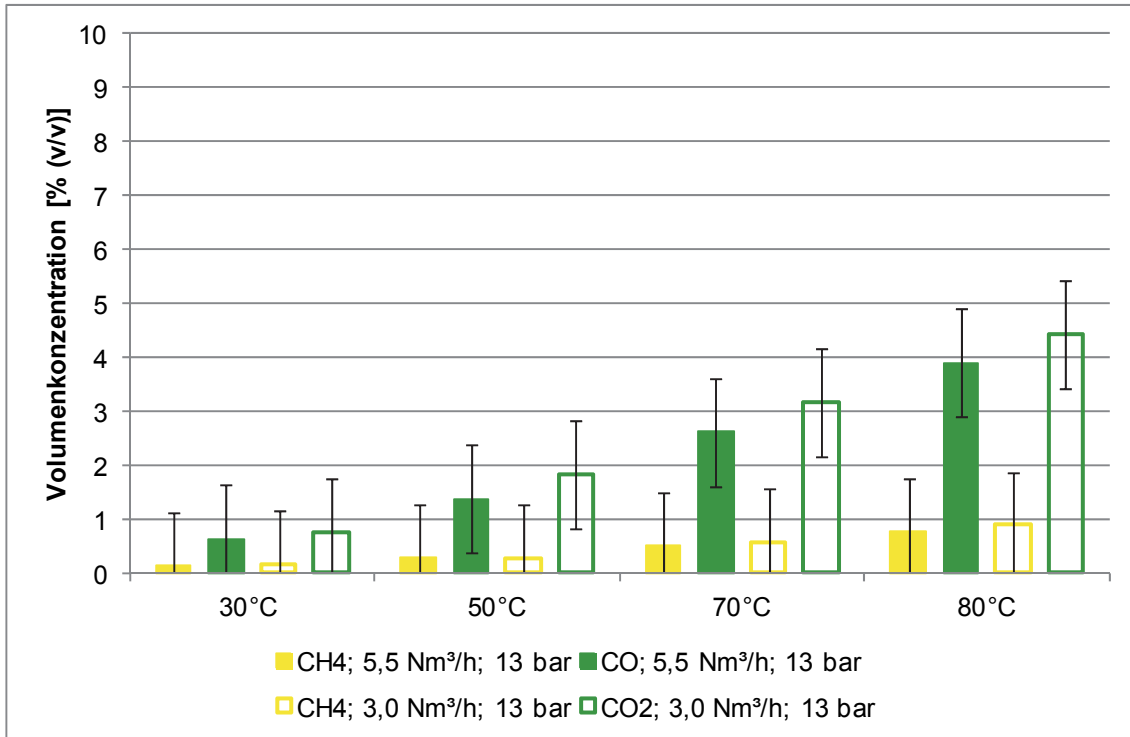


Diagramm 26: Temperaturabhängigkeit der CH<sub>4</sub>- und CO-Volumenkonzentrationen im Permeat bei unterschiedlichen Feedströmen bei 13 bar, AL Modul B

In Diagramm 27 bis Diagramm 30 sind wesentliche mit dem Modul B gewonnene Messergebnisse zusammengefasst. Die 48 untersuchten Betriebszustände führen zu den dargestellten Kennfeldern.

Wie bereits unter Punkt 5.2.1 ist auf der x-Achse die vorherrschende Betriebstemperatur und auf der y-Achse die mittlere Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatstrom aufgetragen. Die vier verschiedenen Kennfelder sind jeweils für unterschiedliche Feedströme gültig. Der Farbverlauf im Hintergrund des Kennfeldes gibt die unter den vorherrschenden Betriebsbedingungen erzielten Wasserstoffausbeuten wieder. Die orangen Kennlinien stellen die im Permeat erzielten und gemessenen Wasserstoffkonzentrationen dar.

Den bereits bei Modul A beschriebenen Tendenzen folgend steigt die erzielte Ausbeute mit Druck und Temperatur. Mit steigendem Feedfluss kommt es zu einer Abnahme der erzielten Wasserstoffausbeuten. Die durch die Membran diffundierende absolute Wasserstoffmenge bleibt dabei konstant. Dies in Kombination mit einem größeren Feedfluss und der damit verbundenen Steigerung der zugeführten H<sub>2</sub>-Menge ist der Grund für die Reduktion der Wasserstoffausbeute.

Bei einem direkten Vergleich der für das Modul A und B erstellten Kennfelder kann der Eindruck entstehen, dass mit Modul B höhere Ausbeuten erzielt werden können. Es darf an dieser Stelle aber nicht vergessen werden, dass die Volumenströme bei den mit Modul B durchgeführten Versuchen etwas geringer waren. Ein detaillierter Vergleich der Flussabhängigkeit der Wasserstoffausbeuten beider Module zeigt, dass eine globale Aussage an dieser Stelle nicht möglich ist. Die erzielten Werte sind in einer ähnlichen Größenordnung und abhängig vom Betriebspunkt wurden jeweils abwechselnd bessere bzw. schlechtere Ergebnisse erzielt.

Die Linien gleicher Wasserstoffkonzentration zeigen, dass die erzielte Reinheit hauptsächlich von der Betriebstemperatur, nicht aber vom Betriebsdruck abhängig ist. Weiters ist zu erkennen, dass mit steigendem Feedfluss die Kennlinien nach rechts hin zu höheren Wasserstoffkonzentrationen verschoben sind.

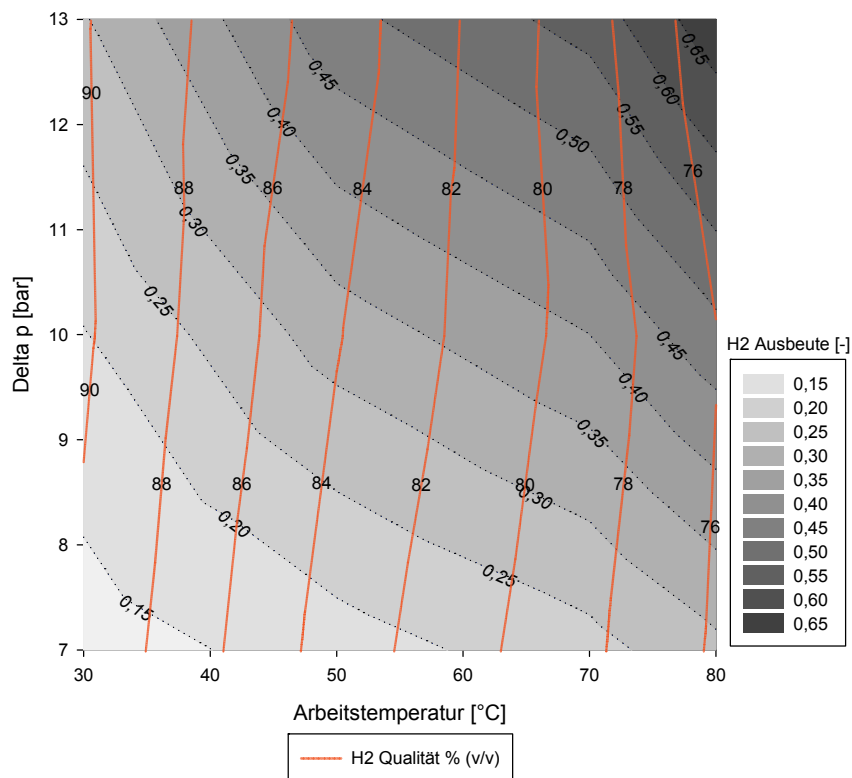


Diagramm 27: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 3,0 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul B



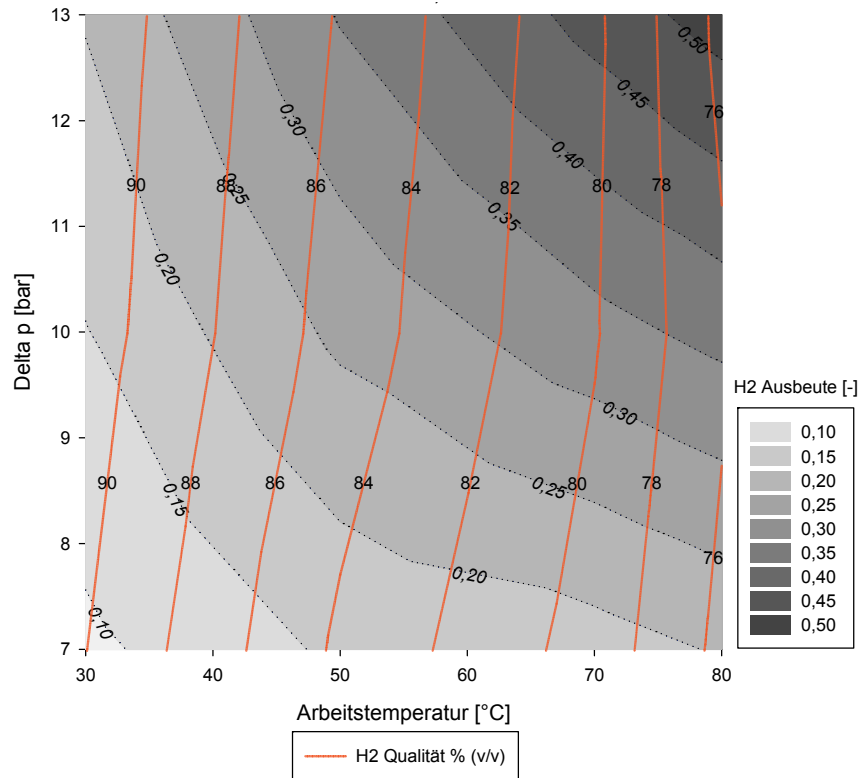


Diagramm 28: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 4,0 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul B

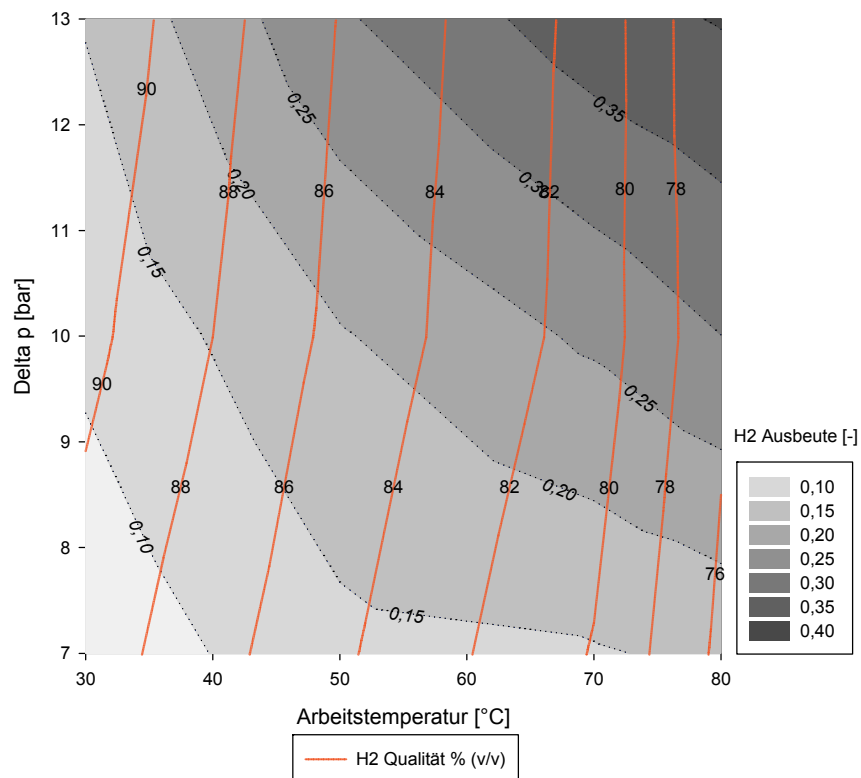


Diagramm 29: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 4,8 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul B

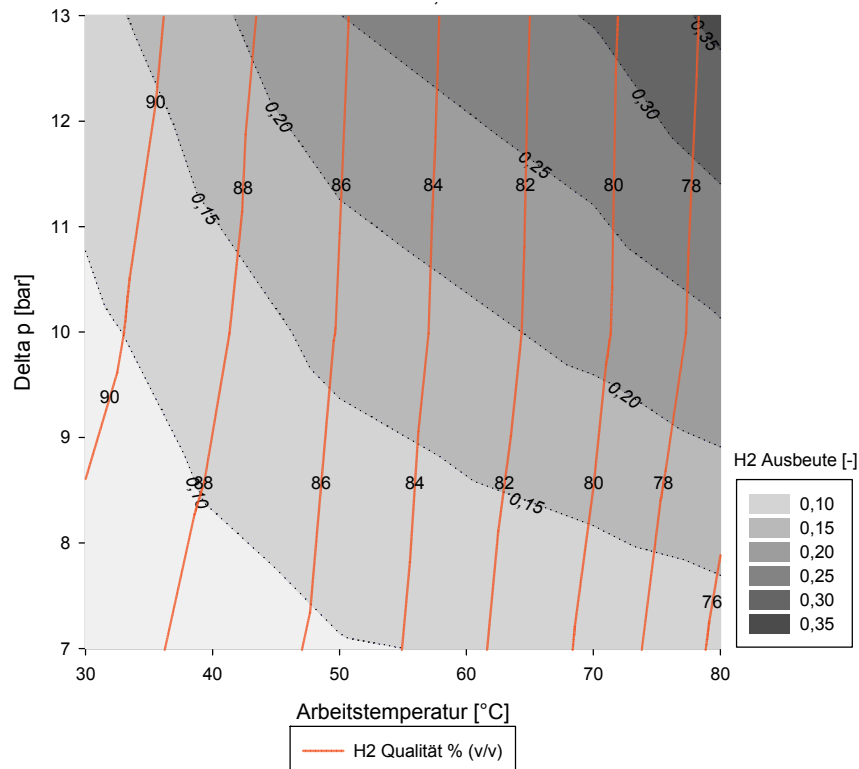


Diagramm 30: Wasserstoffqualität und Ausbeute bei einem Feedfluss vom 5,5 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul B

Der Vergleich der für Modul A und B ermittelten Kennfelder zeigt, dass mit Modul B größere Wasserstoffreinheiten erzielt werden können. Dieses Verhalten wurde vom Hersteller vorhergesagt und konnte im Zuge der durchgeführten Versuche auch für das aus der Biomasse- Dampfvergasung stammende Gas bestätigt werden.

Bei der Auswertung der Messergebnisse wurden auch für das Modul B die H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Selektivitäten berechnet. In Diagramm 31 und Diagramm 32 werden die erzielten H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Selektivitäten bei 3 und 5,5 Nm<sup>3</sup>/h Feedfluss den Wasserstoffausbeuten gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass vor allem eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist und der Druck weniger Einfluss auf die Selektivität ausübt. Interessant ist, dass bei einer Betriebstemperatur von ca. 50°C ein deutliches Maximum beobachtet werden kann. Es ist auch eine gewisse Druckabhängigkeit vorhanden, sodass im untersuchten Bereich die größten H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Selektivitäten bei einer Betriebstemperatur von 50°C und bei einem Druck von 13 bar(abs) gemessen werden konnten.

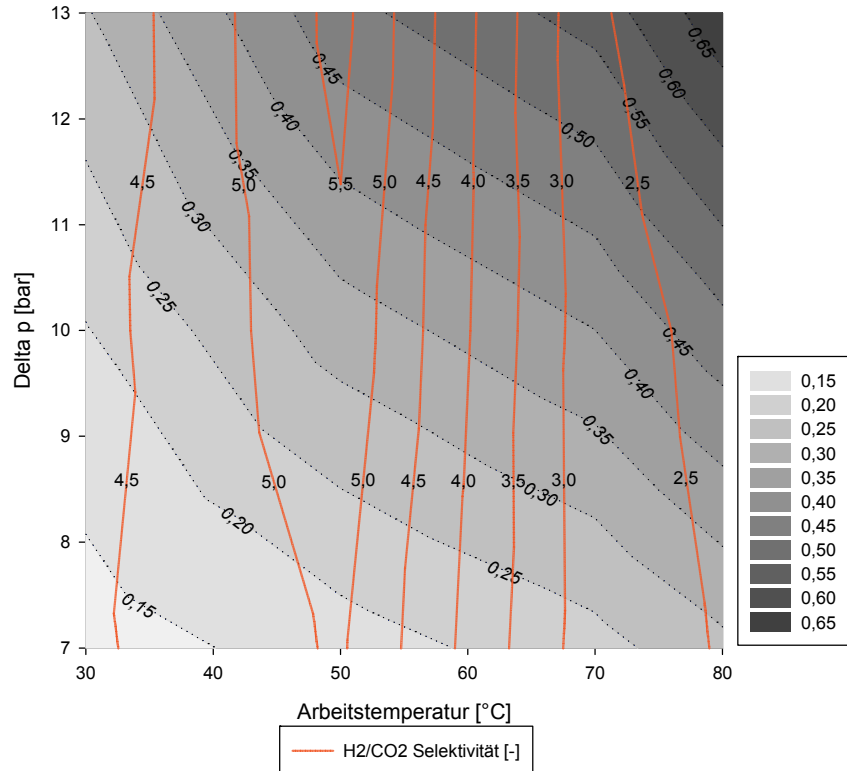


Diagramm 31: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Selektivität und -Ausbeute bei einem Feedfluss von 3,0 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul B

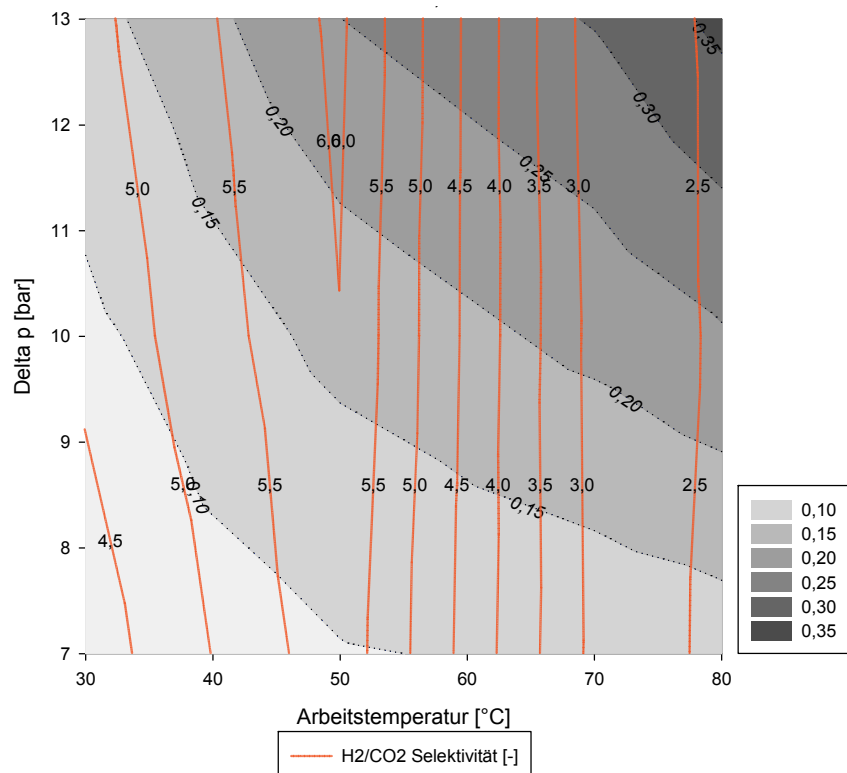


Diagramm 32: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Selektivität und Ausbeute bei einem Feedfluss von 5,5 Nm<sup>3</sup>/h, AL Modul B

Zusammenfassend ist anzumerken, dass für das Modul B im Vergleich zu Modul A in Abhängigkeit von der Temperatur deutlich höhere Mischgasselektivitätswerte

gemessen werden konnten. In Verbindung mit den besseren Trenneigenschaften geht auch die bessere erreichte Wasserstoffqualität einher. Es ist aber auch zu erkennen, dass, wie bereits erwähnt, die Selektivität mit steigender Temperatur stark abnimmt und bei 80°C annähernd das Niveau des Moduls A erreicht. Auch beim Modul B sind die gemessenen Reingasselektivitäten verglichen mit den Mischgasselektivitäten deutlich höher.

Ausgehend von den gesamten, mit dem Air Liquide<sup>®</sup> Modul B gesammelten Messergebnissen wurden die Selektivitäten der verschiedenen Gaspaarungen in Abhängigkeit vom Temperaturniveau berechnet. In Diagramm 33 sind die ermittelten Ergebnisse zusammengefasst. Werte größer 100 wurden aus Darstellungsgründen im Diagramm abgeschnitten und in Form einer Beschriftung dargestellt. Wie bereits bei Modul A zeigt sich, dass Methan am besten und Kohlendioxid am schwersten vom Wasserstoff zu trennen ist. Alle für das Modul B ermittelten Selektivitätswerte fallen größer aus als jene des Moduls A. Wie vor allem im Diagramm 26 zu erkennen ist, sind die gemessenen Methan- und Kohlenmonoxid-Konzentrationen mit einem im Verhältnis großen Vertrauensbereich behaftet. Da dieser Messwert eine wesentliche Basis für die Ermittlung der Selektivitätswerte darstellt, sind auch diese mit einem entsprechenden Vertrauensbereich behaftet.

Wesentlich im Diagramm 33 sind die Verhältnisse der einzelnen Selektivitäten zueinander angeführt. Auch in dieser Darstellung sind die besseren Eigenschaften sowie die starke Temperaturabhängigkeit des Moduls B deutlich zu erkennen.

Diagramm 34 stellt die mit Modul A und Modul B gemessenen Mischgasselektivitäten für die Gaspaarung H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> dar. Es ist zu erkennen, dass bei geringen Temperaturen Modul B bessere Trennergebnisse erzielt wurden und mit steigender Temperatur eine Angleichung stattfindet.

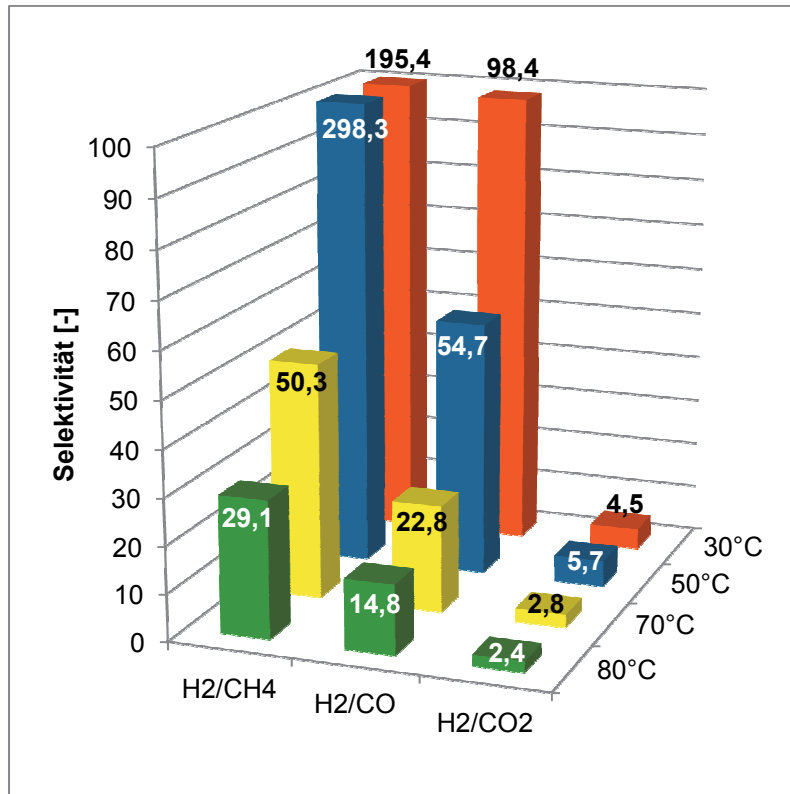


Diagramm 33: Im Zuge der Parametervariation gemessene Mischgasselektivitäten der Gaspaarungen H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CO, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> bei 30, 50, 70 und 80°C, AL Modul B

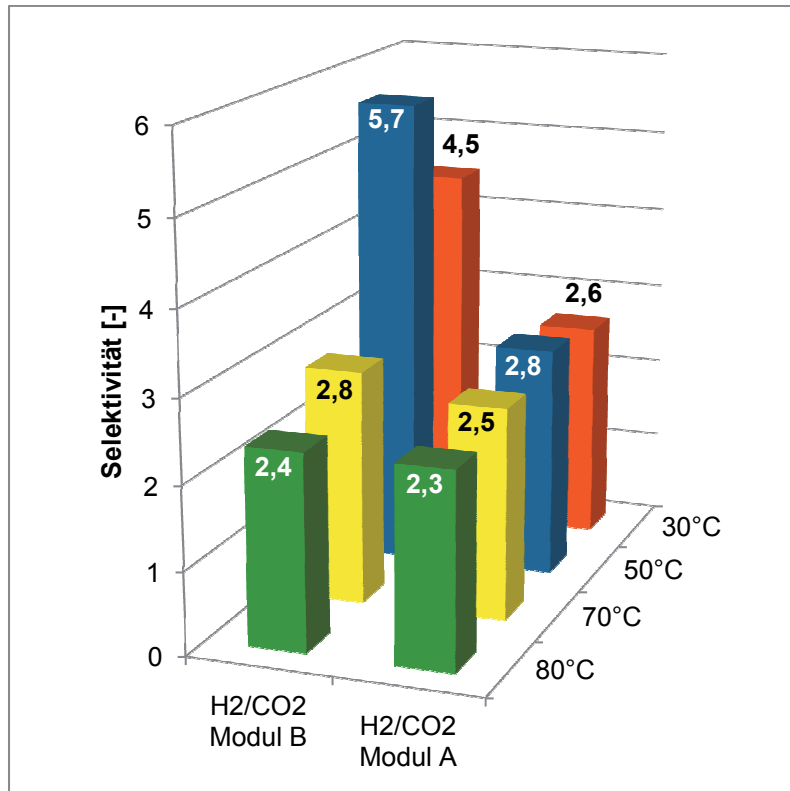


Diagramm 34: Vergleich der gemessenen Mischgasselektivitäten von Modul A und Modul B der Gaspaarung H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> bei 30, 50, 70 und 80°C

### 5.2.6 Modul A+B – Zweistufiger Membranbetrieb

Im Zuge der Verschaltungsversuche kamen beide Air Liquide® Module zum Einsatz. Die zweistufige Anordnung wurde wie in Abbildung 24 bereits dargestellt und im Kapitel 4.2.2 im Detail beschrieben umgesetzt. Dabei kam auf Basis der im einstufigen Betrieb gewonnenen Ergebnisse sowie der Empfehlung seitens Air Liquid® das selektivere Modul B in der ersten Stufe zum Einsatz und das Modul A in der zweiten. Der Hintergrund ist, dass somit bessere Wasserstoffqualitäten erzielt werden können, da dieser in der ersten Stufe anfällt. Die mit dem Modul A erzielbaren, etwas höheren Permeanzen führen zu einem größeren Recycle-Strom. Dieser wirkt sich bei der Betrachtung des Gesamtsystems positiv auf die erzielten Ausbeuten aus und führt parallel zu einer Reduktion der vom Kraftwerk bezogenen Gasmenge.

Im Zuge des zweistufigen Versuchsbetriebes wurde wiederum zur detaillierten Charakterisierung des Gesamtsystems eine Parameterstudie durchgeführt. Dazu erfolgte die Variation des Betriebsdrucks (7, 10 und 13 bar(abs)), der Kompressorleistung (55, 70, 85 und 100 %) und eine voneinander unabhängige Einstellung der Betriebstemperaturen beider Membranstufen (30, 50, 70 °C). Diese Versuchsmatrix führt zu 108 theoretisch möglichen Betriebspunkten.

Die Hälfte der möglichen Betriebspunkte wurde auf Basis einer auf Betriebserfahrung beruhenden Versuchsplanung unter realen Betriebsbedingungen vermessen. Bei sechs der 54 Punkte erfolgte darüber hinaus noch eine Wiederholung zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. Die dabei erhaltenen Ergebnisse konnten unter Berücksichtigung der Schwankungen in der Feedgaszusammensetzung die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bestätigen.

Mit den gemessenen Daten erfolgte die separate Bilanzierung jedes Betriebszustandes. Es war daher möglich, die Werte von Stoffströmen, die beim umgesetzten Versuchsaufbau nicht direkt gemessen werden, zu berechnen.

In Tabelle 33 bis Tabelle 35 sind wesentliche während der durchgeführten Versuche gemessene Daten zusammengefasst. In den drei Tabellen sind lediglich 42 der 54 gemessenen Betriebspunkte angeführt. Bei den nicht angeführten zwölf Werten handelt es sich um Ergebnisse, die bei Kompressorleistungen von 70 und 85 % gemessen wurden und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt werden.

Da unter Berücksichtigung der prozessbedingten Schwankungen ein linearer Zusammenhang zwischen den Messergebnissen erkennbar ist, führt dies zu keinen zusätzlichen Erkenntnissen und es erfolgt lediglich die Angabe der Ergebnisse bei 55 und 100 % Kompressorleistung.

Weiters wurde bei den Tabellen ein Farbverlauf hinterlegt. Neben den Ergebnissen ist damit ein Trend in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen dargestellt. Der dunkelste Wert stellt die für den zweistufigen Membrantrennprozess jeweils günstigsten Betriebsbedingungen dar.

In Tabelle 33 sind die im zweistufigen Betrieb erzielten Wasserstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Betriebsdruck höherer Reinheiten erreicht wurden. Ebenso führten höhere Kompressorleistungen zu besseren Qualitäten. Dieser Effekt beruht auf den vorherrschenden, höheren Wasserstoffpartialdrücken und wurde bereits bei den einstufig durchgeführten Experimenten beobachtet und beschrieben.

Eine höhere Betriebstemperatur führt auch beim zweistufigen Betrieb zu größeren Gasflüssen und einer damit verbundenen Reduktion der erzielten Qualität. An dieser Stelle muss aber zwischen erster und zweiter Stufe unterschieden werden. In der ersten Stufe, in der der Permeatgasstrom gleichzeitig den Produktgasstrom darstellt, blieb die beschriebene Temperaturabhängigkeit aufrecht. Ein Temperaturanstieg zeigte weiterhin deutliche Auswirkungen auf die erzielten Reinheiten.

Für die zweite Stufe kehrten sich die Verhältnisse, immer unter Berücksichtigung der Schwankungen im Rohgas, jedoch um. Höhere Temperaturen führten auch hier zu größeren Gasflüssen und geringeren Wasserstoffanteilen im Permeatstrom. Der wesentliche Unterschied ist aber, dass das Permeat aus der zweiten Stufe trotz geringerer Anreicherung noch immer einen wesentlich größeren Wasserstoffinhalt aufwies, als das direkt vom Kraftwerk stammende Gas. Die mit der Temperaturerhöhung verbundene Steigerung der Gasmenge hat somit eine Steigerung der Wasserstoffkonzentration im Feedstrom der ersten Stufe zur Folge. Dieser Zusammenhang führte dazu, dass eine höhere Betriebstemperatur der zweiten Membranstufe zu einer besseren Wasserstoffreinheit in Bezug auf das zweistufige Gesamtsystem führt.

**Tabelle 33: Im Zuge der Parametervariation im zweistufigen Anlagenbetrieb ermittelte Wasserstoffkonzentrationen in [% (v/v)] in Abhängigkeit vom Betriebspunkt**

Betriebs - temperatur [°C]		Druckniveau 7 bar(g)		Druckniveau 10 bar(g)		Druckniveau 13 bar(g)		
		Kompressorleistung		Kompressorleistung		Kompressorleistung		
		AL B Stufe 1	AL A Stufe 2	55%	100%	55%	100%	55%
30	30		89,1	89,6	90,7	90,8	91,1	91,6
30	50		86,7	85,8	87,2	87,7	88,4	89,4
30	70				92,2	92,5	92,5	93,8
50	30				86,3	87,9	86,8	88,7
50	50		84,7	85,7	86,6	86,8	86,9	88,4
50	70			87,1		88,7	88,2	90,4
70	30				83,3	83,8	83,5	84,2
70	50		82,2		83,8	83,8	81,8	84,8
70	70					85,6	82,4	86,4

Die während des zweistufigen Versuchsbetriebs erzielten Wasserstoffausbeuten sind in Tabelle 34 zusammengefasst. Die angeführten Werte geben das Verhältnis des im Permeat enthaltenen Wasserstoffs zum seitens des Kraftwerks zugeführten Wasserstoff an. Der übrige Wasserstoff verbleibt im Retentat der zweiten Stufe und wird zum Kraftwerk zurückgeführt.

Die Steigerung von Systemdruck und Betriebstemperatur führte zu einer Erhöhung der erzielten Wasserstoffausbeuten. Den größten Einfluss auf die erzielte Ausbeute hatte, wie in Tabelle 34 deutlich zu erkennen ist, aber die Kompressorleistung. Durch die Erhöhung dieser wurde dem System in Summe mehr Wasserstoff zugeführt. Da die Diffusion durch die Membran aber auf Basis von Differenzdruck und Temperatur limitiert ist, wurde auch mehr Wasserstoff über das Retentat wieder abgeführt. Dieser Zusammenhang führte dazu, dass bei 13 bar(abs), 70°C Betriebstemperatur beider Module und 55 % Kompressorleistung die höchste Wasserstoffausbeute erzielt werden konnte.

Die Variation der Kompressorleistung hat Einfluss auf das Verhältnis von zugeführter Gasmenge und Membranfläche. Es wird somit deutlich gezeigt, dass für Industrieprozesse die Auswahl der Membranfläche eine wesentliche Designgröße darstellt. Auf Basis der durchgeführten Versuche und erhaltenen Ergebnisse ist es möglich, eine Moduldimensionierung für Industrieanwendungen vorzunehmen. Die Membranflächen wurden nicht bekannt gegeben, womit aktuell nur relative



Aussagen, immer bezogen auf die eingesetzten Testmodule, getroffen werden können.

**Tabelle 34: Im Zuge der Parametervariation im zweistufigen Anlagenbetrieb ermittelte Wasserstoffausbeuten in [-] in Abhängigkeit vom Betriebspunkt**

Betriebs- temperatur [°C]		Druckniveau 7 bar(g)		Druckniveau 10 bar(g)		Druckniveau 13 bar(g)	
		Kompressorleistung		Kompressorleistung		Kompressorleistung	
		AL B Stufe 1	AL A Stufe 2	55%	100%	55%	100%
30	30	0,21	0,10	0,31	0,15	0,44	0,21
30	50	0,20	0,11	0,33	0,15	0,51	0,26
30	70			0,36	0,15	0,49	0,22
50	30			0,43	0,22	0,56	0,29
50	50	0,29	0,13	0,46	0,22	0,58	0,33
50	70		0,15		0,24	0,65	0,35
70	30			0,47	0,25	0,62	0,37
70	50	0,32		0,52	0,27	0,66	0,38
70	70				0,28	0,73	0,42

Eine weitere für die Praxis wesentliche Kenngröße stellt der für die Kompression benötigte Strombedarf, bezogen auf die erhaltene Wasserstoffmenge, dar. Wasserstoff hat einen unteren Heizwert von 3,0 kWh/Nm<sup>3</sup> [121] und es ist wesentlich, besonderes Augenmerk auf die Energieeffizienz zu legen. Aus rein praktischen Überlegungen ist eine Technologie nur dann sinnvoll, wenn ein energiepositiver Betriebszustand, bei dem mehr Energie gewonnen als investiert wird, erreicht werden kann.

Beim umgesetzten Versuchsaufbau wurde die Stromaufnahme des Kompressors kontinuierlich aufgezeichnet und gespeichert. Auf Basis dieser Daten war es einfach möglich, wie in Tabelle 35 angeführt einen Zusammenhang zwischen Energieverbrauch und Wasserstoffmenge herzustellen. Es ist zu erkennen, dass der spezifische Strombedarf sich analog zur erzielten Ausbeute verhält. Die Parameter Druck und Temperatur sind wiederum für die erreichten Wasserstoffmengen verantwortlich. Der Stromverbrauch ist neben dem Druck wesentlich vom zu komprimierenden Volumen abhängig, womit das zur Ausbeute analoge Verhalten schlüssig nachvollziehbar ist.

**Tabelle 35: Im Zuge der Parametervariation im zweistufigen Anlagenbetrieb ermittelter spezifischer Kompressionsenergiebedarf in [kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> im Permeat] in Abhängigkeit vom Betriebspunkt**

Betriebs- temperatur [°C]		Druckniveau 7 bar(g)		Druckniveau 10 bar(g)		Druckniveau 13 bar(g)		
		Kompressorleistung		Kompressorleistung		Kompressorleistung		
		AL B Stufe 1	AL A Stufe 2	55%	100%	55%	100%	55%
30	30		3,69	8,79	2,91	6,70	2,32	5,15
30	50		3,82	8,72	2,78	6,87	2,12	4,66
30	70				2,55	6,57	2,19	4,97
50	30				2,07	4,70	1,72	3,78
50	50		2,57	6,54	1,87	4,48	1,70	3,30
50	70			5,92		4,22	1,56	3,19
70	30				1,86	4,02	1,49	3,02
70	50		2,39		1,77	3,84	1,62	3,21
70	70					3,55	1,37	2,62

Auf Basis der in Tabelle 33 bis Tabelle 35 zusammengefassten Ergebnisse wurden zwei charakteristische Betriebspunkte ausgewählt, um sie im Weiteren detailliert auszuwerten. Es ist klar zu erkennen, dass der Druck als Triebkraft des Membrantrennprozesses einen wesentlichen Einfluss auf die erzielbaren Ergebnisse ausübt. Es ist somit immer sinnvoll, den mit dem eingesetzten System höchst möglichen Betriebsdruck auszuwählen, was an dieser Stelle auch getan wurde.

Weiters kann der Prozess qualitäts- oder ausbeutenoptimiert betrieben werden, wodurch die Detailbetrachtung der beiden folgenden Betriebspunkte naheliegend ist.

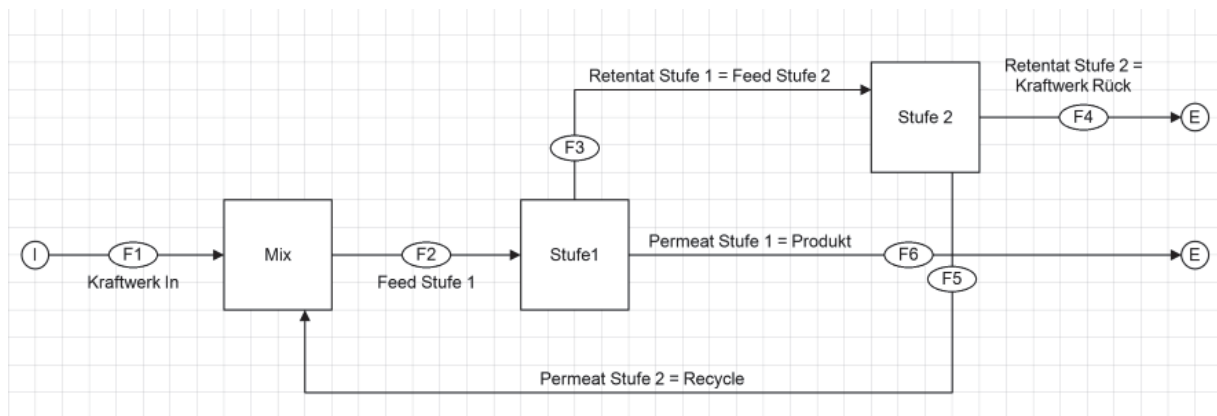
### **Schlüsselergebnis**

- Qualitätsmaximiert: 30°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 100 % Kompressorleistung; 13 bar(g)
- Ausbeutemaximiert: 70°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 55 % Kompressorleistung; 13 bar(g)

### 5.2.7 Simulation des zweistufigen Membranbetriebs

Für die zweistufige Verschaltung wurde ein Modell mit der Stan2[122]-Softwarelösung, welche auf der Technischen Universität Wien entwickelt wurde, umgesetzt. Abbildung 33 zeigt die entsprechende Umsetzung, die den Versuchsaufbau widerspiegelt.

Die gemessenen und mittels manueller Bilanzierung vervollständigten Volumenströme der vier gemessenen Gaskomponenten sowie der Restkomponente und des Summengasstroms wurden in das Modell übertragen. Darüber hinaus wurden noch für die einzelnen Ergebnisse abgeschätzte Vertrauenswerte in das Modell übertragen. Die im Anschluss ausgeführte Ausgleichsrechnung führte schnell zu einem Ergebnis ohne Warnungen oder Fehlermeldungen. Die dabei automatisch zur Anwendung gekommene mathematische Methode basiert auf der Standardmethode der kleinsten Fehlerquadrate.



**Abbildung 33: In Stan2 abgebildetes Flussmodell, auf dessen Basis die Datenausgleichsrechnung durchgeführt wurde**

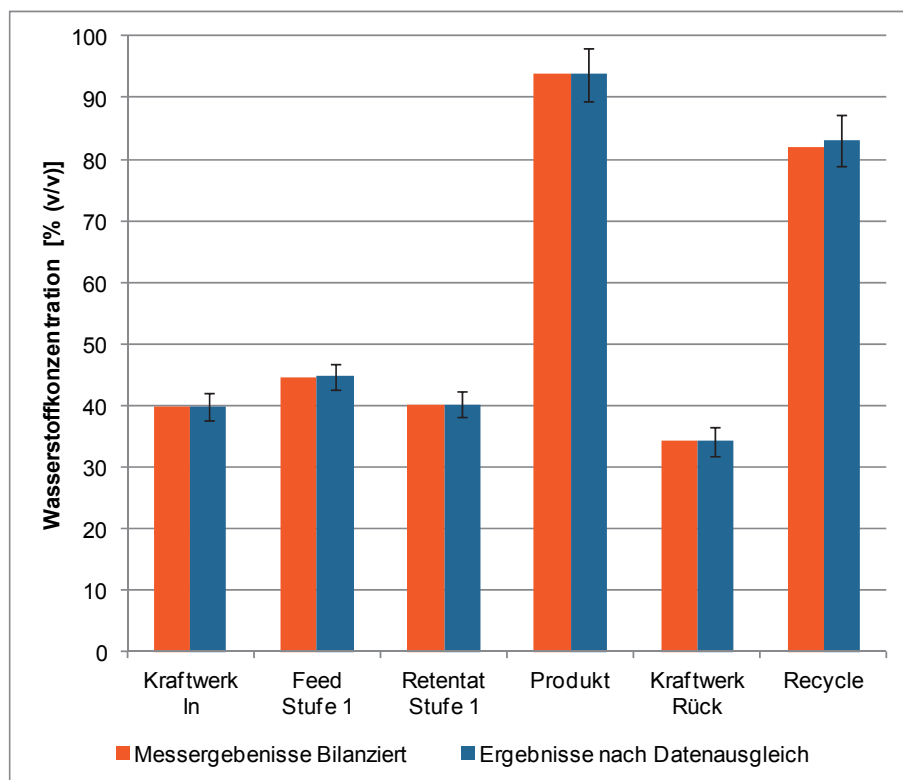
Im Zuge der mittels Stan2 durchgeführten Ausgleichsrechnung erfolgte eine Anpassung der Bilanzwerte hin zum optimierten Ergebnis. Parallel dazu wurden die Vertrauensbereiche berechnet sowie alle Flussdaten auch in Konzentrationswerte überführt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen und manuell ermittelten Bilanzdaten.

Diagramm 35 vergleicht die bilanzierten und ausgeglichenen Ergebnisse des qualitätsoptimierten Betriebsfalles. Es ist zu erkennen, dass nur eine minimale Anpassung erfolgt ist und die Schlüssigkeit der Bilanzdaten auch unter Einsatz der mathematischen Ausgleichsrechnung bestätigt werden konnte. Auch die ermittelten

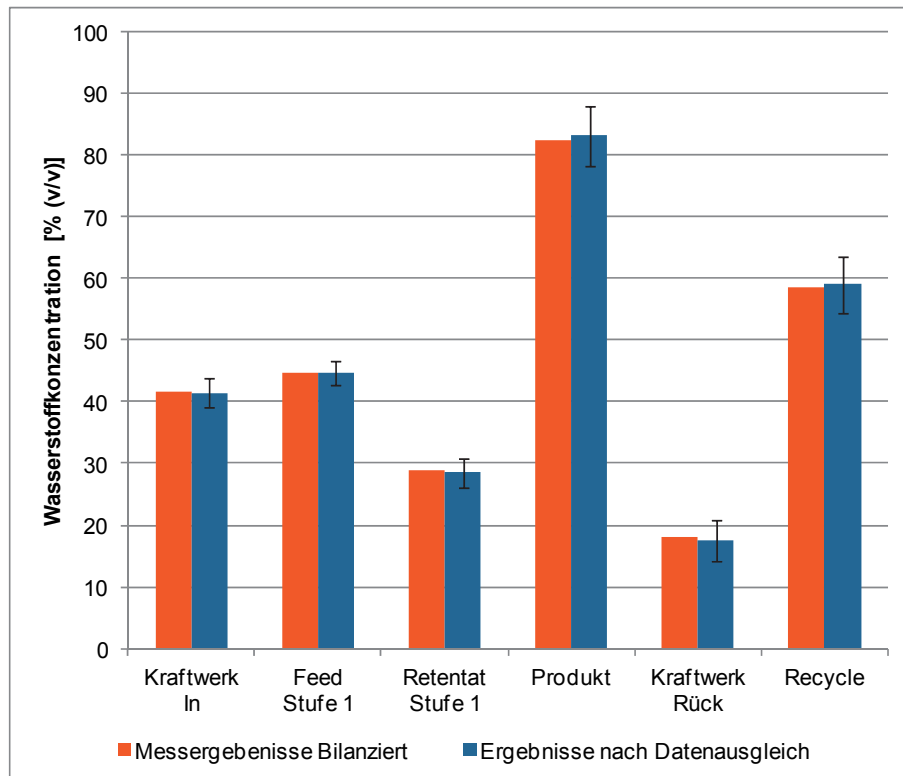
Vertrauensbereiche zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den im Zuge der Versuche aufgezeichneten Messergebnissen der einzelnen Ströme.

Der Vergleich der für Wasserstoff bilanzierten und ausgeglichenen Ergebnisse für den ausbeutemaximierten Betriebsfall ist in Diagramm 36 umgesetzt. Es wurde analog zum zuvor beschriebenen Betriebsfall vorgegangen. Es ist zu erkennen, dass bei mehreren Daten eine geringe Anpassung stattgefunden hat, wobei diese auch alle deutlich innerhalb des Vertrauensbereichs lagen.

Die für die beiden Betriebsfälle durchgeführte Ausgleichsrechnung bestätigt die ermittelten Daten weitestgehend. Die mittels Bilanzierung berechneten Stoffströme weisen in der Ausgleichsrechnung einen größeren Vertrauensbereich auf. Es erfolgte somit automatisch anhand der Ausgangsdaten eine Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung ohne spezielle Berücksichtigung im Zuge der Dateneingabe. Dies zeigt auch die gute Übereinstimmung zwischen Modell und Realdaten.



**Diagramm 35: Vergleich der Messergebnisse mit den Werten aus der Datenausgleichsrechnung für den Betriebspunkt H<sub>2</sub> Qualitätsmaximum bei 30°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 13 bar Druckniveau und 100 % Kompressorleistung**



**Diagramm 36: Vergleich der Messergebnisse mit den Werten aus der Datenausgleichsrechnung für den Betriebspunkt H<sub>2</sub> Ausbeutemaximum bei 70°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 13 bar Druckniveau und 55 % Kompressorleistung**

Die bei den beiden ausgewählten Betriebspunkten auftretenden Volumenstrom sowie Zusammensetzungen werden in Diagramm 37 und Diagramm 38 als Sankey-Diagramme dargestellt. Im oberen Bereich sind die Volumenströme der einzelnen Gaskomponenten in Nm<sup>3</sup>/h aufgetragen und im unteren Bereich die Gaszusammensetzung in %(v/v). Die Volumenströme beider Diagramme weisen den gleichen Maßstab auf, um eine Vergleichbarkeit der Darstellungen sicherzustellen. Die dargestellten Daten geben die gemessenen und bilanzierten Werte wieder und nicht jene, die im Zuge der Ausgleichsrechnung erhalten wurden.

In Diagramm 37, dem qualitätsmaximierten Betriebsfall, ist zu erkennen, dass die beiden Membranstufen mit großen Volumenströmen beaufschlagt wurden. Sowohl der Produkt- als auch der Recycle-Strom fielen im Vergleich zum Hauptgasstrom gering aus. Beide Ströme weisen eine im Verhältnis hohe Wasserstoffqualität auf.

Des Weiteren ist sehr deutlich zu erkennen, dass der interne Wasserstoffrecycle bei ca. 0,5 Nm<sup>3</sup>/h lag und der größte Teil des zugeführten Wasserstoffs zum Kraftwerk rückgeführt wurde. Im dargestellten Betriebsfall wurden ca. 26 % des der zweiten Stufe zugeführten Wasserstoffs systemintern rückgeführt. Durch diesen

Prozessschritt erfolgte eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im der Stufe 1 zugeführten Prozessstrom um 4,8 Prozentpunkte (v/v). Die damit verbundene Erhöhung der Partialdruckdifferenz in der ersten Stufe führte zu den sehr guten Wasserstoffqualitäten. Der die erste Stufe verlassende Retentatstrom weist bei den beobachteten Betriebsbedingungen noch immer eine Wasserstoffkonzentration von ca. 40 %(v/v) auf.

Es zeigt sich, dass die hohen erzielten Wasserstoffkonzentrationen mit einem großen Aufwand verbunden waren. So mussten bei den untersuchten Betriebsbedingungen größere Mengen an Gas komprimiert werden. Dieser Umstand führt, wie bereits erwähnt und in Tabelle 35 zu sehen ist, zu einer signifikanten Erhöhung des spezifischen Energiebedarfs.

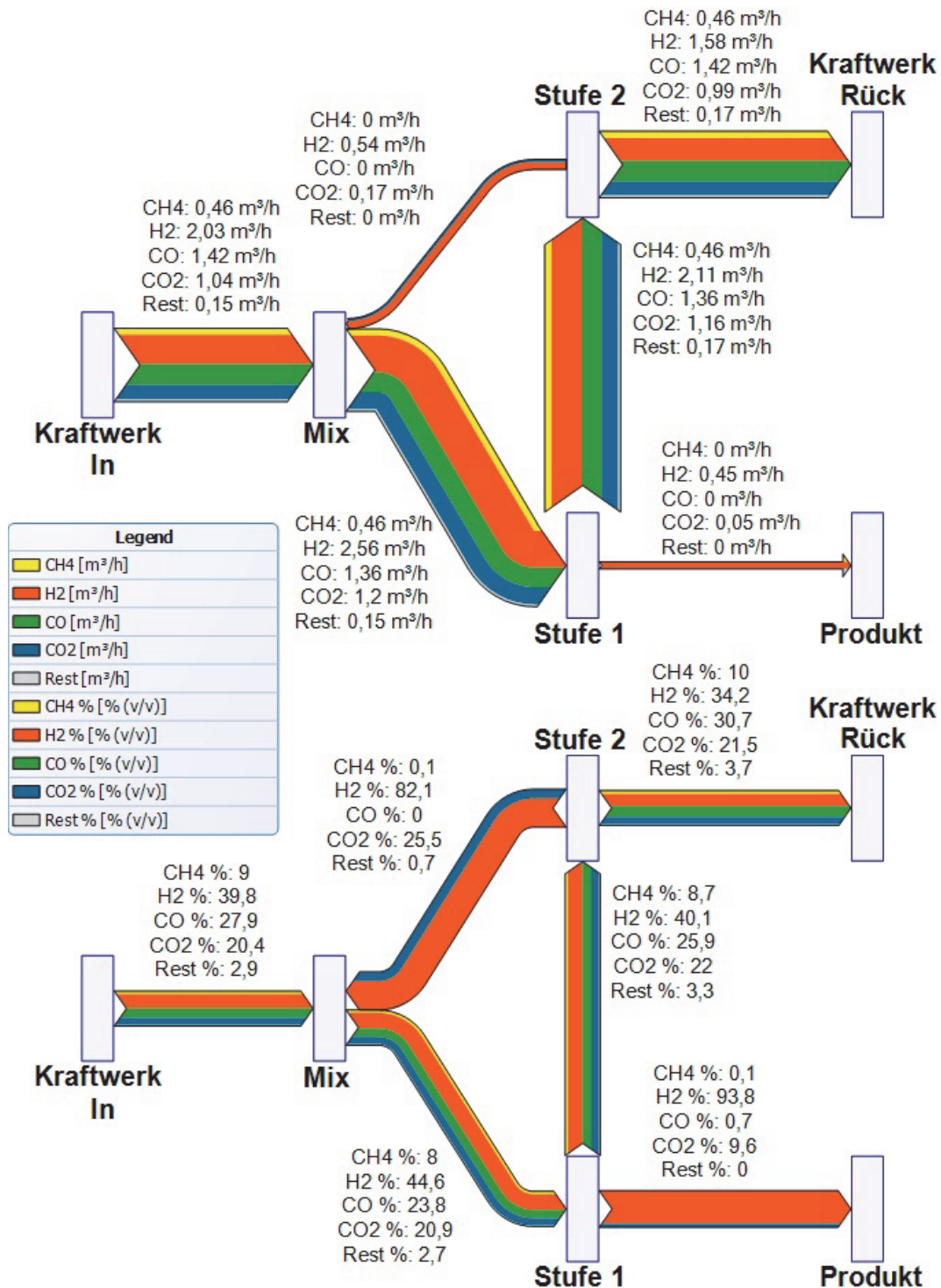


Diagramm 37: H<sub>2</sub> Qualitätsmaximum bei 30°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 13 bar Druckniveau und 100 % Kompressorleistung; die angeführten m<sup>3</sup> sind als Nm<sup>3</sup> zu verstehen

Die bei der ausbeuteoptimierten Betriebsweise erzielten Ergebnisse sind in Diagramm 38 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die gehandhabten Volumenströme deutlich kleiner waren, verglichen mit dem qualitätsoptimierten Betriebspunkt. Die höhere Betriebstemperatur in Stufe 1 führte zu einer deutlichen

Vergrößerung des Produktgasstroms auf 0,94 Nm<sup>3</sup>/h. Der in Stufe 2 anfallende Recycle-Strom hingegen war trotz identem Druck und Temperaturniveau deutlich geringer. Als Grund dafür kann die geringere, der zweiten Stufe zugeführte Wasserstoffmenge angesehen werden. Wasserstoff weist das höchste Diffusionsvermögen und die geringere zugeführte Menge wirkte sich direkt auf den Recycle-Strom aus. Die absolut durch die Membran diffundierte Kohlendioxidmenge war bei beiden Betriebszuständen ident.

Der Wasserstoffrecycle betrug für den ausbeuteoptimierten Betriebsfall ca. 0,33 Nm<sup>3</sup>/h und es ist deutlich zu erkennen, dass nur eine geringe Wasserstoffmenge zum Kraftwerk rückgeführt wird. Im dargestellten Betriebsfall wurden ca. 55 % des der zweiten Stufe zugeführten Wasserstoffs systemintern rückgeführt. Der recycelte Prozessstrom weist einen geringeren Wasserstoffanteil auf, es kommt aber dennoch zu einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im der Stufe 1 zugeführten Prozessstrom um 3,2 Prozentpunkte. Es zeigt sich, dass mehrere Effekte gleichzeitig auftreten, die gegenläufige Auswirkungen haben. Die geringere Wasserstoffreinheit im Recycle-Strom wirkt sich negativ auf den Anreicherungsprozess aus. Andererseits ist der Wasserstoffgehalt noch immer deutlich höher als jener des Produktgases. Einen anderen wesentlichen Punkt stellt das Mengenverhältnis von Recycle- und Produktgas dar. Da dieses Verhältnis größer war als beim zuvor betrachteten Betriebspunkt, konnte trotz geringerer Wasserstoffreinheit im Recycle-Strom eine deutliche Wasserstoffanreicherung erzielt werden. Der die erste Prozessstufe verlassende Retentatstrom hatte eine Wasserstoffkonzentration von lediglich 28,8 %(v/v) und somit eine sehr gute Wasserstoffausbeute.

Beim ausbeuteoptimierten Betriebsfall kam es zwar zu einer deutlichen Reduktion der erzielten Wasserstoffreinheit, dafür aber zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeute. Die in diesem Betriebsfall umgesetzten Gasströme waren deutlich geringer, womit auch eine starke Reduktion des erforderlichen Energieeinsatzes verbunden war. Der spezifische Energiebedarf kann stark reduziert werden und es werden auch Werte größer eins für das Verhältnis von im Wasserstoff enthaltener Energie zu benötigter Kompressionsenergie erzielt.



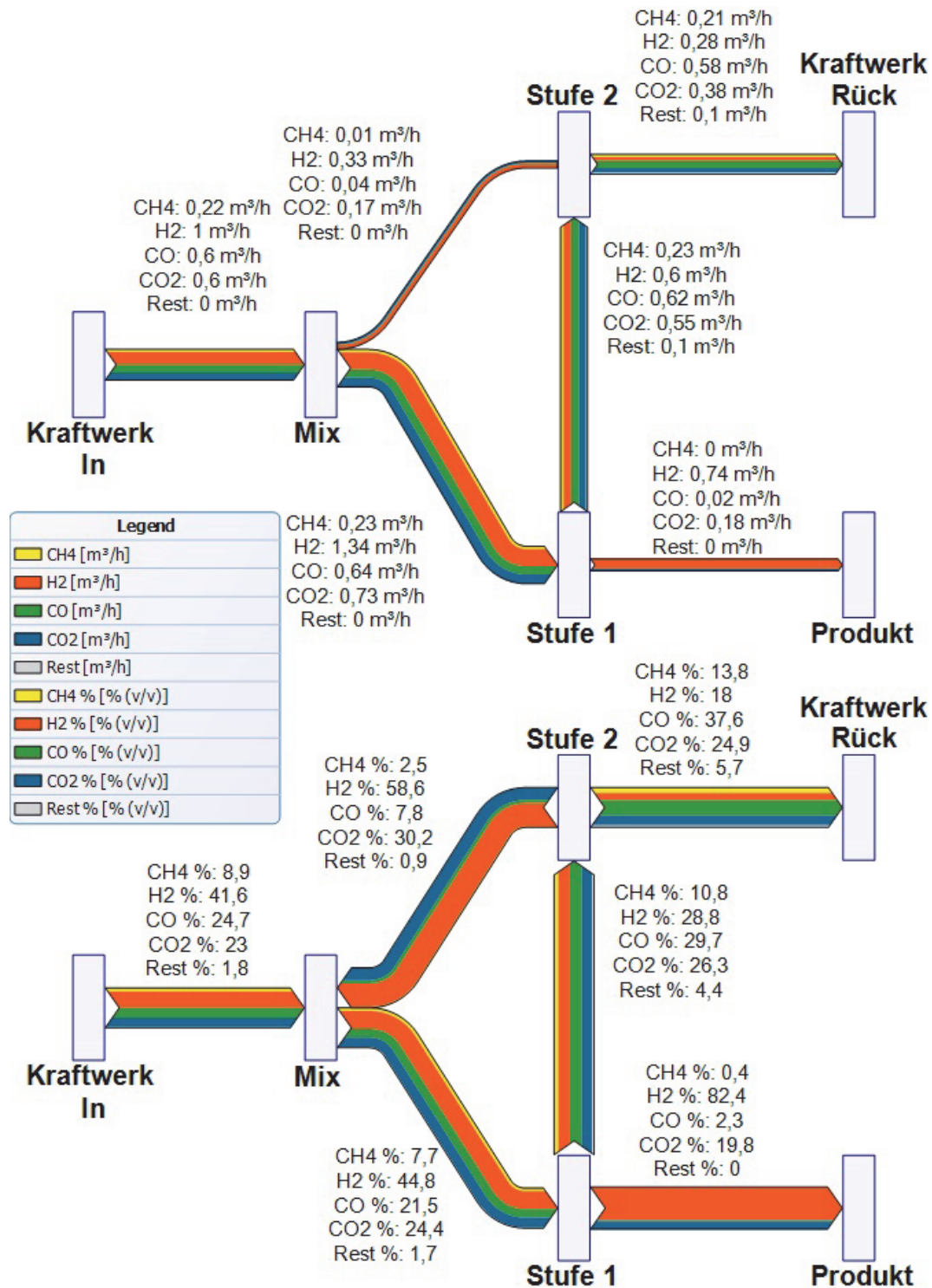


Diagramm 38: H<sub>2</sub> Ausbeutemaximum bei 70°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 13 bar Druckniveau und 55% Kompressorleistung, die angeführten m<sup>3</sup> sind als Nm<sup>3</sup> zu verstehen

Zusammenfassend kann zum Versuchsbetrieb gesagt werden, dass dieser dem einstufigen deutlich überlegen ist. Bei gleicher Kompressorleistung können höhere Reinheiten und Ausbeuten erzielt werden. Für eine spätere Umsetzung wird das System vor allem hinsichtlich der erzielten Wasserstoffausbeute sowie des

spezifischen Energiebedarfs pro Kubikmeter Wasserstoff optimiert werden müssen. Im Hinblick auf die praktische Anwendung muss sichergestellt sein, dass die gewonnene Wasserstoffmenge in einem vertretbaren Verhältnis zum Energieeinsatz für die Reinigung steht.

### 5.3 Revers selektive Membran Reingas-Experimente

Gegen Ende der Arbeit konnten erste Versuche mit dem an der TU Wien hergestellten Material durchgeführt werden. Das dabei eingesetzte Flachmodul sowie der zum Einsatz gekommene Flachmembranprototyp sind in Abbildung 34 dargestellt.

Beim eingesetzten Material handelt es sich um einen modifizierten Polyvinylalkohol, welcher in Anlehnung an die Arbeiten von Winston Ho und seinem Team durchgeführt wurde [42, 116].



**Abbildung 34: Am Institut für angewandte Synthesechemie hergestellte revers selektive (gummiartige) Flachmembran auf Basis von Polyvinylalkohol inklusive Trägermodul**

Es wurden erste Versuche mit Reingasen aus Prüfgasflaschen durchgeführt. Die dabei zum Einsatz gekommenen Gase waren Wasserstoff, Stickstoff, Methan und Kohlendioxid. Mit der ersten Serie des an der TU Wien hergestellten Materials konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse gemessen werden und es kam während der Versuche zu einer Veränderung der Membranperformance. Es wird daher davon Abstand genommen, an dieser Stelle Messergebnisse anzuführen.

Dennoch ist es wichtig, die durchgeführte Arbeit und vor allem die Membranherstellung und den Versuchsaufbau wie in Kapitel 4.3 sowie im Anhang zu dokumentieren. Die Weiterführung ist sicher eine sehr interessante Aufgabe, die viel Potenzial in sich birgt.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Gewinnung von Wasserstoff aus nachwachsenden Rohstoffen stellt eine interessante Möglichkeit der Bereitstellung eines Energieträgers bzw. eines chemischen Elements dar. Die thermische Biomassedampfvergasung in einer Zweibettwirbelschichtanlage ist der Ausgangspunkt aller weiteren Überlegungen und Forschungsaktivitäten, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Der wesentliche Vorteil dieser nachhaltigen Prozesstechnologie zur Produktion von Wasserstoff besteht darin, dass sie für Grundversorgung mit kohlendioxidneutralem Wasserstoff geeignet ist und kontinuierlich betrieben werden kann.

Das bei der aktuellen Arbeit eingesetzte Produktgas stammt aus dem Biomasse-Vergasungskraftwerk der Energie Burgenland in Oberwart. An diesem Standort kommt der „Standard“-Vergasungsprozess mit Olivin als Bettmaterial zur Vergasung von Waldhackgut zum Einsatz. Das Produktgas weist Wasserstoffkonzentration bis zu 40 %(v/v) auf und hat den wesentlichen Vorteil, dass darin praktisch kein Stickstoff enthalten ist. Für Anwendungen, bei denen der Wasserstoff das zentrale Produkt darstellt, ist es zukünftig sicher interessant, den SER-Vergasungsprozess zur Anwendung zu bringen, bei welchem Kalziumoxid/Kalziumkarbonat als Bettmaterial eingesetzt wird, wodurch deutlich höhere Wasserstoffkonzentrationen bis zu 75 %(v/v) im Produktgas erreicht werden können.

Die am Standort Oberwart umgesetzte Versuchskette entnimmt Gas vom Kraftwerk nach dem Wäscher. Sie besteht aus einem zweiten, bei reduzierter Temperatur arbeitenden Wäscher, der Membrananlage einer Druckwechselabsorptionseinheit zur Feinreinigung sowie einer PEM-Brennstoffzelle zur Verstromung des gewonnenen Wasserstoffs. Weiteres kann auch noch eine eigentlich parallel betriebene Wassergas-Shift-Anlage vor dem zweiten Wäscher in die Versuchskette eingebunden werden, um unter anderem die erzeugte Wasserstoffmenge zu steigern. Die Membrananlage übernimmt einen wichtigen Reinigungsschritt und steht im Zentrum der vorliegenden Arbeit.

Die verschiedenen im Zuge der Arbeit untersuchten Prozessvarianten, Membranverschaltungen sowie Betriebsbedingungen haben gezeigt, dass die Gaspermeation ein robustes Verfahren darstellt. Es ist die für die Aufbereitung von

Wasserstoff aus vorgereinigtem, aus einer Biomassevergasung stammendem Produktgas gut geeignet. Die in der Anlage eingesetzten Adsorber konnten im Produktgas enthaltene Spurengase nur kurzfristig zurückgalten und der überwiegende Teil des Betriebs erfolgte ohne adsorptive Voreinigung. Dies war vor allem auch durch die Begleitheizung der Membranmodule und der Betriebstemperatur von ca. 70°C möglich.

Im Zuge der durchgeführten Langzeitversuche von in Summe ca. 1200 Betriebsstunden konnte somit gezeigt werden, dass die anfänglich vor dem Membranmodul umgesetzten Feinreinigungsschritte nicht notwendig sind. Trotz Wegfall der Feinreinigung wurde im untersuchten Zeitraum keine Abnahme der Trennleistung der eingesetzten Membranmodule beobachtet.

Anhand verschiedener Parameter-Variationsversuche mit Reingasen aus Gasflaschen sowie mit industriellem Produktgas erfolgte eine detaillierte Charakterisierung von zwei Membranmodulen. Dem Betriebsdruck, der die Triebkraft im Trennprozess darstellt, kommt dabei eine zentrale Bedeutung zu. Im untersuchten Druckbereich von 7 bis 13 bar(g) konnte ein direkter Zusammenhang zwischen den erzielten Trennergebnissen und dem Druckniveau festgestellt werden. Im untersuchten Arbeitsbereich bewirkt die Erhöhung des Betriebsdrucks eine Steigerung der Wasserstoffausbeute bei annähernd konstanter Gasqualität. Die Variation der Betriebstemperatur im Bereich von 30 bis 80°C führt bei den höheren Temperaturen ebenfalls zu einer Steigerung des transmembranen Flusses sowie der Wasserstoffausbeute. Der wesentliche Unterschied beider Varianten zur Steigerung der Wasserstoffausbeute besteht darin, dass mit der Temperatursteigerung auch eine Abnahme der Wasserstoffreinheit verbunden ist.

Weiters wurde noch die Produktgaszufuhr zum Membranmodul im Bereich von 3,0 bis 6,0 Nm<sup>3</sup>/h variiert. Dabei zeigte sich, dass bei großen Gasflüssen eine hohe Wasserstoffreinheit in Verbindung mit einer schlechten Wasserstoffausbeute erzielt werden konnte. Bei geringen Gasflüssen konnte ein exakt gegenläufiges Verhalten beobachtet werden. Die beiden untersuchten Membranmodule zeigten auch Unterschiede in ihren Trenneigenschaften. So wurden beim Air Liquide<sup>®</sup> Modul B größere Wasserstoffreinheiten erzielt, die mit steigender Temperatur stark abnehmen

und sich jenen des Air Liquide® Moduls A, bei gleichem Temperaturniveau, annähern.

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ist es möglich, ein für die Wasserstoffabtrennung aus Vergasergas geeignetes Membranmodul auszulegen. Dies gilt für unterschiedliche Betriebsbedingungen innerhalb der untersuchten Betriebsgrenzen.

Weiters erfolgte eine zweistufige Verschaltung der zur Verfügung stehenden Membranmodule. Der Permeatstrom der ersten Stufe stellt dabei den Produktgasstrom dar und der drucklose, mit Wasserstoff angereicherte Permeatstrom der zweiten Stufe wird vor den Kompressor zurückgeführt. Durch den internen Wasserstoff-Recyclestrom können ohne zusätzlichen Energiebedarf höhere Wasserstoffausbeuten und -reinheiten erzielt werden. Auch für diese Verschaltungsvariante erfolgte eine Variation der Betriebsbedingungen zur Ermittlung einer Auslegungsgrundlage.

Da mit den aktuell eingesetzten Membranmaterialien die Wasserstoff-Kohlendioxidtrennung nur unzureichend umgesetzt werden kann, besteht großes Interesse an einer Lösung, die dieser Trennaufgabe besser gewachsen ist. Idealerweise soll dabei der Wasserstoff auf der Druckseite verbleiben und das Kohlendioxid durch die Membran diffundieren. Im Zuge der Literatursuche wurde ein Material auf Polyvinylalkoholbasis gefunden, welches über die entsprechenden Eigenschaften verfügt. In Kooperation mit dem Institut für Angewandte Synthesechemie der Technischen Universität Wien wurde eine Flachmembran aus diesem Werkstoff gefertigt und versucht, diese zu charakterisieren. Obwohl keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden konnten, stellen die durchgeführten Versuche einen wesentlichen weiteren Schritt in der Wasserstoffabtrennung aus Vergasergas dar.

Aufbauend auf den vorliegenden Ergebnissen konnten weitere wesentliche zu untersuchende Forschungsfelder für die Abtrennung von Wasserstoff aus Vergasergas identifiziert werden.

Versuche mit einem aus einer nach dem SER-Prinzip arbeitenden Anlage stammenden Produktgas sollten durchgeführt werden. Auf Basis der vorliegenden Messergebnisse sollte der höhere Wasserstoffgehalt in Kombination mit einer

reduzierten Kohlendioxidkonzentration zu einer Steigerung der Effizienz des Membrantrennprozesses führen. Weiters gilt es die Langzeitstabilität des Prozesses beim Einsatz von SER-Gas zu untersuchen. Eventuelle Abweichungen in Bezug auf die im Gas auftretenden Spurenelemente könnten eine Auswirkung auf die Langzeit-Membranstabilität haben.

Die Weiterentwicklung einer revers selektiven Membran, bei welcher der Wasserstoff auf der Druckseite verbleibt und das Kohlendioxid durch die Membran diffundiert, besitzt großes Potenzial für den Membrantrennprozess von Wasserstoff. Zum einen könnten durch eine Vorabtrennung des Kohlendioxids deutlich bessere Qualitäten und Ausbeuten erzielt werden. Weiters könnte, wenn der schwer zu komprimierende Wasserstoff druckseitig verbleibt, die energieintensive Re-Kompression entfallen.

Ebenso stellt das Up-Scaling in Verbindung mit einer detaillierten Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einen wichtigen nächsten Schritt im Zuge der Weiterentwicklung des Trennprozesses dar. Auf Basis einer kontinuierlich betriebenen Demoanlage mit einer Kapazität im Bereich von 50 bis 100 Nm<sup>3</sup>/h könnten wichtige weitere Langzeiterfahrungen gesammelt werden. Eine Anlage dieser Größe würde dem empfohlenen Scale-up-Faktor von ca. 10 folgen und könnte vom Betriebspersonal einer Biomasse-Vergasungsanlage mit betreut werden. Die dabei gewonnenen Daten zu den Herstellungs- und Betriebskosten sowie die mit der Anlage erzielte Verfügbarkeit würden detaillierte Rückschlüsse zur Wirtschaftlichkeit des Prozesses ermöglichen.

Auf Basis der im Zuge der Arbeit gewonnenen Daten kann die Gaspermeation als vielversprechender Prozess für die Abtrennung von Wasserstoff aus Produktgas von Biomassevergaser angesehen werden. Es handelt sich um einen einfachen, stabilen Prozess, der nur geringen Regelungsaufwandes bedarf. Mit Ausnahme des für die Kompression benötigten Stroms werden für die Membrantrennaufgabe keine weiteren wesentlichen Betriebsmittel benötigt. Basierend auf dem aktuellen Entwicklungsstand eignet sich das System sehr gut als effektiver Vorreinigungsschritt, der zur deutlichen Reduktion der Apparategröße in der Feinreinigung führt.

Im nächsten Schritt kann eine weiter vereinfachte Prozesskette angedacht werden. Die direkte Kombination der SER-Vergasungstechnologie mit einem mehrstufigen



Membrantrennprozess unter Einbindung revers selektiver Membranmaterialien könnte zu direkt verwertbaren Wasserstoffqualitäten führen. Die Weiterführung des Polygeneration-Konzepts, bei dem die verbleibenden Gaskomponenten ebenfalls einer Nutzung zugeführt werden, stellt dabei einen wesentlichen Punkt für die Wirtschaftlichkeit des Gesamtkonzepts dar.

## 7 Verzeichnisse

### 7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranverfahren [16]....	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Silikon-Polysulfon-Mehrschichtenmembran. Silikon-Membran (1), aktive Schicht der Polysulfon-Membran (2), Silikon-Porenverschluss (3), Poren in der Polysulfon-Membran (4) [28]. .....	4
Abbildung 3: Schnitt durch ein PRISM <sup>®</sup> -Membranmodul [24] .....	8
Abbildung 4: PermSelect <sup>®</sup> PDMS Hohlfaser-Membranmodul [52] .....	11
Abbildung 5: Darstellung verschiedener Gastransportmechanismen in Membranen [56] .....	13
Abbildung 6: Permeabilität von unterschiedlichen Gasen in PMDA-3BDAP: Polyimid des Pyromellitic- dianhydrids und 3,3'-bis-(Aminophenoxyphenyl)hexafluoropropan [60] .....	16
Abbildung 7: Permeabilität von unterschiedlichen Gasen im gummiartigen PermSelect <sup>®</sup> -Membranmodul der Firma MedArrey [53] .....	17
Abbildung 8: Anwendung des Polygeneration-Konzepts für Biomassevergasungsprozesse [66] .....	19
Abbildung 9: Skizze möglicher Zweibettwirbelschicht-Vergasungsprozesse [77] .....	21
Abbildung 10: Detaillierte Schnittdarstellung der industriellen Zweibettwirbelschicht Biomassedampf- vergasungsanlage in Güssing mit identer Vergasungstechnologie [77].....	23
Abbildung 11: Totalansicht der Biomassevergasungsanlage in Oberwart, Burgenland [81]..	24
Abbildung 12: Skizze des im Kraftwerk Oberwart zur Anwendung kommenden Vergasungsprozesses [82].....	26
Abbildung 13: Skizze der wesentlichen zum Einsatz gekommen Prozesskette im Decentral-Green-H <sub>2</sub> -Projekt [83] .....	27
Abbildung 14: PFD der experimentellen Prozesskette im Decentral-Green-H <sub>2</sub> -Projekt inklusive Nutzung der WGS-Versuchsapparatur [83].....	29
Abbildung 15: PFD Wassergas-Shift-Versuchsanlage [89].....	33
Abbildung 16: PFD Produktgaswäscher [83].....	35
Abbildung 17: Einbausituation Produktgaswäscher .....	35



Abbildung 18: Vereinfachtes Prozessflussdiagramm zweistufiger Membranversuchsstand inklusive eingesetzter Analytik .....	37
Abbildung 19: PFD Druckwechseladsorption [97] .....	39
Abbildung 20: Eingesetzte Mobixane <sup>®</sup> -Brennstoffzelle von Air Liquide <sup>®</sup> .....	40
Abbildung 21: Skizzen und Fotos der beiden eingesetzten Hohlfasermembranmodule von Air Liquide <sup>®</sup> .....	42
Abbildung 22: Membranversuchsstand am Standort Oberwart während des Aufbaus der Versuchskette Juli 2011 .....	44
Abbildung 23: PFD Membranversuchsstand einstufiger Betrieb .....	49
Abbildung 24: PFD Membranversuchsstand zweistufiger Betrieb .....	51
Abbildung 25: 3D-Skizze des eingesetzte HAUG-Kompressors [103] .....	53
Abbildung 26: Zusammenstellungszeichnung der elektrischen Gasheizung .....	57
Abbildung 27: Eingesetztes Prozessgasanalysegerät der Firma SICK AG <sup>®</sup> vom Typ GMS 810 .....	60
Abbildung 28: Für die Prozessautomation eingesetztes SPS-System von GE Fanuc [114] ..	67
Abbildung 29: Im Versuchsaufbau praktisch umgesetzte Prozessautomation.....	67
Abbildung 30: Labor Versuchsaufbau für die Charakterisierung des revers selektiven Flachmembranprototypen .....	69
Abbildung 31: „Dead-End“-Schaltung des Air Liquide <sup>®</sup> Moduls A .....	71
Abbildung 32: PFD Kreislaufbetrieb des GP3-Versuchsstandes zur Ermittlung der Reingaspermeabilitäten von CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> .....	73
Abbildung 33: In Stan2 abgebildetes Flussmodell, auf dessen Basis die Datenausgleichsrechnung durchgeführt wurde .....	124
Abbildung 34: Am Institut für angewandte Synthesechemie hergestellte revers selektive (gummiartige) Flachmembran auf Basis von Polyvinylalkohol inklusive Trägermodul.....	131

## 7.2 Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Am Standort Oberwart ermittelte H <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Gasflüsse des Air Liquide® Moduls A in Abhängigkeit vom Druck bei einer Versuchstemperatur von 20°C.....	75
Diagramm 2: Am Standort Oberwart ermittelte H <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Gasflüsse des Air Liquide® Moduls A in Abhängigkeit vom Druck bei einer Versuchstemperatur von 30°C.....	75
Diagramm 3: Am Standort Oberwart ermittelte H <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Gasflüsse des Air Liquide®-Moduls B in Abhängigkeit vom Druck bei einer Versuchstemperatur von 30°C.....	77
Diagramm 4: Am Standort Oberwart ermittelte H <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Gasflüsse des Air Liquide®-Moduls B in Abhängigkeit vom Druck bei einer Versuchstemperatur von 50°C.....	77
Diagramm 5: Vergleich der idealen Selektivitäten der beiden untersuchten Membranmodule A / B.....	78
Diagramm 6: Temperaturabhängigkeit der H <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Volumenkonzentrationen im Permeat bei unterschiedlichen Feedströmen bei 13 bar, AL Modul A.....	82
Diagramm 7: Temperaturabhängigkeit der CH <sub>4</sub> - und CO-Volumenkonzentrationen im Permeat bei unterschiedlichen Feedströmen bei 13 bar, AL Modul A .....	82
Diagramm 8: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 3,4 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul A .....	84
Diagramm 9: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 4,3 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul A .....	84
Diagramm 10: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 5,2 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul A .....	85
Diagramm 11: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 6,0 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul A .....	85
Diagramm 12: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> Selektivität und Ausbeute bei einem Feedfluss von 3,4 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul A .....	86
Diagramm 13: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> Selektivität und Ausbeute bei einem Feedfluss von 6,0 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul A .....	87
Diagramm 14: Im Zuge der Parametervariation gemessene Mischgasselektivitäten der Gaspaarungen H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /CO, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> bei 30, 50, 70 und 80°C, AL Modul A .....	88
Diagramm 15: Gemessene Benzolkonzentrationen in Abhängigkeit der Probestelle und Versuchszeit.....	90

Diagramm 16: Gemessene Toluolkonzentrationen in Abhängigkeit der Probestelle und Versuchszeit.....	91
Diagramm 17: Wesentliche im Zuge der drei Dauerversuche (14.1.2013, 11.3.2013 und 23.4.2013) gemessene Systemparameter .....	93
Diagramm 18: Im Zuge der drei Dauerversuche (14.1.2013, 11.3.2013 und 23.4.2013) gemessene Wasserstoffkonzentrationen .....	94
Diagramm 19: Im Zuge der drei Dauerversuche (14.1.2013, 11.3.2013 und 23.4.2013) gemessene Kohlendioxidkonzentrationen und Flüsse .....	95
Diagramm 20: Aufschlüsselung der bei den Langzeitversuchen gemessenen Gaszusammensetzungen sowie Angabe der Summe der Standardabweichungen der einzelnen gemessenen Gaskomponenten .....	97
Diagramm 21: Wesentliche im Zuge der Dauerversuche mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess (20.2.2013 und 6.3.2013) gemessene Systemparameter .....	102
Diagramm 22: Im Zuge der Dauerversuche mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess (20.2.2013 und 6.3.2013) gemessene Wasserstoffkonzentrationen .....	103
Diagramm 23: Im Zuge der Dauerversuche mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess (20.2.2013 und 6.3.2013) gemessene Kohlendioxidkonzentrationen .....	104
Diagramm 24: Aufschlüsselung der bei den Langzeitversuchen mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess gemessenen Gaszusammensetzungen sowie Angabe der Summe der Standardabweichungen der einzelnen gemessenen Gaskomponenten .....	105
Diagramm 25: Temperaturabhängigkeit der H <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Volumenkonzentrationen im Permeat bei unterschiedlichen Feedströmen bei 13 bar, AL Modul B .....	111
Diagramm 26: Temperaturabhängigkeit der CH <sub>4</sub> - und CO-Volumenkonzentrationen im Permeat bei unterschiedlichen Feedströmen bei 13 bar, AL Modul B .....	112
Diagramm 27: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 3,0 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul B .....	113
Diagramm 28: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 4,0 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul B .....	114
Diagramm 29: Wasserstoffqualität und -ausbeute bei einem Feedfluss vom 4,8 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul B .....	114
Diagramm 30: Wasserstoffqualität und Ausbeute bei einem Feedfluss vom 5,5 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul B .....	115

Diagramm 31: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Selektivität und -Ausbeute bei einem Feedfluss von 3,0 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul B .....	116
Diagramm 32: H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Selektivität und Ausbeute bei einem Feedfluss von 5,5 Nm <sup>3</sup> /h, AL Modul B .....	116
Diagramm 33: Im Zuge der Parametervariation gemessene Mischgasselektivitäten der Gaspaarungen H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /CO, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> bei 30, 50, 70 und 80°C, AL Modul B .....	118
Diagramm 34: Vergleich der gemessenen Mischgasselektivitäten von Modul A und Modul B der Gaspaarung H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> bei 30, 50, 70 und 80°C .....	118
Diagramm 35: Vergleich der Messergebnisse mit den Werten aus der Datenausgleichsrechnung für den Betriebspunkt H <sub>2</sub> Qualitätsmaximum bei 30°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 13 bar Druckniveau und 100 % Kompressorleistung .....	125
Diagramm 36: Vergleich der Messergebnisse mit den Werten aus der Datenausgleichsrechnung für den Betriebspunkt H <sub>2</sub> Ausbeutemaximum bei 70°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 13 bar Druckniveau und 55 % Kompressorleistung .....	126
Diagramm 37: H <sub>2</sub> Qualitätsmaximum bei 30°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 13 bar Druckniveau und 100 % Kompressorleistung; die angeführten m <sup>3</sup> sind als Nm <sup>3</sup> zu verstehen.....	128
Diagramm 38: H <sub>2</sub> Ausbeutemaximum bei 70°C Stufe 1; 70°C Stufe 2; 13 bar Druckniveau und 55% Kompressorleistung, die angeführten m <sup>3</sup> sind als Nm <sup>3</sup> zu verstehen.....	130

### 7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Exemplarische Auswahl an Ergebnissen aus Forschungsarbeiten, in welchen die Wasserstoffabtrennung mittels verschiedener Polymerwerkstoffe untersucht wurde. ....	6
Tabelle 2: Literaturwerte zum Trennverhalten von UBE Industries Limited Hohlfasermembranen [38].....	7
Tabelle 3: Trenneigenschaften verschiedener revers selektiver Polymerwerkstoffe [49] .....	10
Tabelle 4: Auszug aus den Massenbilanzergebnissen der Simulation der Prozesskette Wäscher-Membran-PSA [84] .....	28
Tabelle 5: Exemplarische Bilanzdaten auf Basis von Versuchen und eine Bilanzausgleichsrechnung der Prozesskette WGS-Wäscher-Membran-PSA [77].....	30

Tabelle 6: Auszug aus den technischen Daten der HAUG-Gaskompressor-Gruppe, Typ VTEGX 80/40 LM-L, zur öllosen Verdichtung von trockenem und gefiltertem Synthesegas, zwei Zylinder, zweistufig, luftgekühlt, gasdicht mit Magnetkupplung (gekapselt).....	52
Tabelle 7: Technische Daten Alfa-Laval®-Plattenwärmetauscher .....	54
Tabelle 8: Auszug aus dem technischen Datenblatt des EGK-10-Messgaskühlers der Firma Bühler Technologies® .....	54
Tabelle 9: Auszug technische Daten LL 06 230V AC Luftkühler.....	55
Tabelle 10: Abmessungen der installierten Adsorber.....	55
Tabelle 11: Auszug aus der Systemspezifikation des Vorwärmers Baureihe III Typ HK/SE-0,5 der Firma ELMESS Thermosystemtechnik® .....	57
Tabelle 12: Aufstellung der in der Versuchsanlage verbauten Ventile .....	58
Tabelle 13: Auszug aus der Systemspezifikation des Gasanalysators der SICK AG® .....	60
Tabelle 14: Auszug aus der Systemspezifikation des Gasanalysators von Emerson vom Typ BINOS 100 [108].....	61
Tabelle 15: Auszug aus der Systemspezifikation des Gasanalysators von Emerson® vom Typ NGA 2000 [109].....	62
Tabelle 16: Auszug aus der Systemspezifikation des Drehkolbengaszählers RVG von elster Instromet® [110].....	63
Tabelle 17: Auszug aus der Systemspezifikation des Schwebkörper-Durchflussmessers von Vögtlin Instruments® [111].....	63
Tabelle 18: Auszug aus der Systemspezifikation des Balgengaszählers BK-G2,5M von elster Instromet®.....	64
Tabelle 19: Auflistung der im Versuchsaufbau zum Einsatz gekommenen Widerstandsthermometer .....	65
Tabelle 20: Auflistung der im Versuchsaufbau zum Einsatz gekommenen Druckmess- und Überwachungssysteme .....	66
Tabelle 21: Reingas-Modulpermeanzen der Air Liquide® Moduls A für die verschiedenen Gase bei Raumtemperatur .....	74
Tabelle 22: Ideale Selektivitäten des Air Liquide® Moduls A für verschiedene Gaspaarungen bei Raumtemperatur.....	74

Tabelle 23: Reingas-Modulpermeanzen und ideale Selektivität der Gaspaarung H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> für das Air Liquide® Modul A.....	76
Tabelle 24: Reingas-Modulpermeanzen und ideale Selektivität der Gaspaarung H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> für das Air Liquide® Modul B.....	76
Tabelle 25: Systemparameter, welche im Zuge der durchgeführten Versuchsserie variiert bzw. erreicht wurden, AL Modul A.....	80
Tabelle 26: Volumenbilanz Langzeitversuch beginnend mit 14.1.2013, Mittelwerte aus ca. 90 Betriebsstunden .....	98
Tabelle 27: Volumenbilanz Langzeitversuch beginnend mit 11.3.2013, Mittelwerte aus ca. 90 Betriebsstunden .....	99
Tabelle 28: Volumenbilanz Langzeitversuch beginnend mit 23.4.2013, Mittelwerte aus ca. 460 Betriebsstunden .....	99
Tabelle 29: Gegenüberstellung Standard-Produktgaszusammensetzung des Kraftwerks und mittels CO-Shift-Prozess behandeltem Feedgas .....	100
Tabelle 30: Volumenbilanz Langzeitversuch mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess, beginnend mit 20.2.2013, Mittelwerte aus ca. 30 Betriebsstunden.....	107
Tabelle 31: Volumenbilanz Langzeitversuch mit vorgeschaltetem CO-Shift-Prozess, beginnend mit 6.3.2013, Mittelwerte aus ca. 50 Betriebsstunden.....	108
Tabelle 32: Systemparameter, welche im Zuge der durchgeführten Versuchsserie erreicht wurden, AL Modul B .....	109
Tabelle 33: Im Zuge der Parametervariation im zweistufigen Anlagenbetrieb ermittelte Wasserstoffkonzentrationen in [% (v/v)] in Abhängigkeit vom Betriebspunkt .....	121
Tabelle 34: Im Zuge der Parametervariation im zweistufigen Anlagenbetrieb ermittelte Wasserstoffausbeuten in [-] in Abhängigkeit vom Betriebspunkt .....	122
Tabelle 35: Im Zuge der Parametervariation im zweistufigen Anlagenbetrieb ermittelter spezifischer Kompressionsenergiebedarf in [kWh/Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> im Permeat] in Abhängigkeit vom Betriebspunkt .....	123

## 7.4 Formel und Abkürzungsverzeichnis

### Lateinisch

j	Transmembraner Volumenstrom	$m^3_{STP}/m^2 s$
D	Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
H	Enthalpie	J
K	Sorptionskoeffizient	$m^3_{STP}/(m^3 Pa)$
P	Permeabilität	$(m^3 m)/(m^2 s Pa)$
p	Druck	Pa
l	Schichtdicke	mm
x,y	Gasvolumenanteil	-
d	Durchmesser	mm
s	Wandstärke	mm
$\dot{v}$	Volumenstrom	$Nm^3/h$

### Griechisch

$\alpha$	Selektivität	-
$\Pi$	Permeanz	$m^3/(m^2 s Pa)$
$\Pi'$	Modulpermeanz	$m^3/(\text{Modul } s Pa)$

### Indizes

0	Standardbildung (Enthalpie)	
f	feedseitig	
Feed	Feed	
m,n	Gaskomponenten	
p	permeatseitig	
Perm	Permeat	
R298	Reaktion bei 298 °K (Enthalpie)	
Ret	Retentat	
STP	Standardbedingung	298,15 K; 1bar; nach IUPAC

### Einheiten

%(v/v)	Volumenprozent	durchgängig bezogen auf trockenes Gas
Barrer	Barrer	$1 \cdot 10^{-10} cm^3STP cm / (cm^2 s cmHg)[123]$

Bm <sup>3</sup>	Betriebskubikmeter	Volumen bei Systembedingungen (p,T)
GPU	Gas Permeance Units	$1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{STP}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ [123]
Nm <sup>3</sup>	Normvolumen	Volumen bei Standardbedingungen

### **Abkürzungen**

ADS	Adsorber
Ads.	Adsorbat
AL	Air Liquide <sup>®</sup>
BTX	Benzol, Toluol, Xylen
FICFB	Fast Intern Circulating Fluidized Bed
GC-MS	Gas Chromatographie – Massen Spektrometer
HMI	Human-Machine-Interface
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LUVU	Luftvorwärmer
Mag.	Magnetisch
Memb.	Membran
NDIR	nichtdispers Infrarotsensor
ORC	Organic Rankine Cycle
PEM	Proton Exchange Membrane
Perm.	Permeat
PFD	Prozessflussdiagramm
Prop.	Proportional
PSA	Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption)
Raf.	Raffinat
Ret.	Retentat
RME	Rapsöl-Methylester
SER	Sorption-enhanced-reforming
SLM	Supported Liquid Membranes
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
Vent.	Ventil
Wäs.	Wäscher
WGS	Wassergas Shift
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Xlinked	crosslinked/quervernetzt



## 8 Referenzen

- [1] Moriarty, P. und Honnery, D., *Hydrogen's role in an uncertain energy future*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(1): p. 31-39.
- [2] Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband e.V. . *Welchen Umfang hat der Wasserstoffmarkt?* 2015 [besucht 19.2.2015]; Quelle: [www.dwv-info.de/wissen/faq.html](http://www.dwv-info.de/wissen/faq.html).
- [3] Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband e.V. *Wasserstoff: Der neue Energieträger*. 2009 [besucht 19.2.2015]; 40]. Quelle: [www.dwv-info.de/publikationen/haupt\\_publicationen.html](http://www.dwv-info.de/publikationen/haupt_publicationen.html).
- [4] Zini, G. und Tartarini, P., *Hybrid systems for solar hydrogen: A selection of case-studies*. Applied Thermal Engineering, 2009. 29(13): p. 2585-2595.
- [5] Heracleous, E., *Well-to-Wheels analysis of hydrogen production from bio-oil reforming for use in internal combustion engines*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. 36(18): p. 11501-11511.
- [6] Ran, Z., Gefu, Z., Kumar, J.A., Chaoxiang, L., Xu, H. und Lin, L., *Hydrogen and methane production in a bio-electrochemical system assisted anaerobic baffled reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. 39(25).
- [7] Remiro, A., Valle, B., Oar-Arteta, L., Aguayo, A.T., Bilbao, J. und Gayubo, A.G., *Hydrogen production by steam reforming of bio-oil/bio-ethanol mixtures in a continuous thermal-catalytic process*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. 39(13): p. 6889-6898.
- [8] Foglia, D., Ljunggren, M., Wukovits, W., Friedl, A., Zacchi, G., Urbaniec, K. und Markowski, M., *Integration studies on a two-stage fermentation process for the production of biohydrogen*. Journal of Cleaner Production, 2010. 18(0): p. S72-S80.
- [9] Miltner, A., Wukovits, W., Pröll, T. und Friedl, A., *Renewable hydrogen production: a technical evaluation based on process simulation*. Journal of Cleaner Production, 2010. 18, Supplement 1(0): p. S51-S62.
- [10] Makaruk, A., Miltner, M. und Harasek, M. *Membrane Systems for the Recovery of Hydrogen from Multicomponent Gas Mixtures Obtained in Biomass Gasification*. in *Pres 2011: 14th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Pts 1 and 2*. 2011.
- [11] Europäisches Zentrum für erneuerbare Energie Güssing. *Biomasse Kraftwerk Güssing*. [Präsentation] 2008 [besucht 19.2.2015]; Quelle: [http://www.eee-info.net/cms/netautor/napro4/appl/na\\_professional/parse.php?mlay\\_id=2500&mdoc\\_id=1000043](http://www.eee-info.net/cms/netautor/napro4/appl/na_professional/parse.php?mlay_id=2500&mdoc_id=1000043).
- [12] Energie Burgenland. *Biomassekraftwerk Oberwart*. Strom-, Wärme- und Gasproduktion aus Holz 2014 [besucht 7.11.2014]; <http://www.energieburgenland.at/oekoenergie/biomasse/biomasse-kraftwerke/kwk-oberwart.html>].
- [13] Kern, S., Pfeifer, C. und Hofbauer, H., *Gasification of wood in a dual fluidized bed gasifier: Influence of fuel feeding on process performance*. Chemical Engineering Science, 2013. 90(0): p. 284-298.
- [14] Kirnbauer, F., Wilk, V. und Hofbauer, H., *Performance improvement of dual fluidized bed gasifiers by temperature reduction: The behavior of tar species in the product gas*. Fuel, 2013. 108(0): p. 534-542.

- 
- [15] Wilk, V. und Hofbauer, H., *Influence of fuel particle size on gasification in a dual fluidized bed steam gasifier*. Fuel Processing Technology, 2013. 115(0): p. 139-151.
- [16] Melin, T. und Rautenbach, R., *Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung 2007*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [17] Pearson Education, Inc. *Selective Permeability of Membranes*. 2015 [besucht 20.02.2015]; Quelle: <http://www.schenectady.k12.ny.us/putman/biology/data/biomembrane1/permeability.html>.
- [18] Nollet, J.A., *Investigations on the causes for the ebullition of liquids*. J. Membr. Sci., 1995. 100: p. 1-3.
- [19] Glater, J., *The early history of reverse osmosis membrane development*. Desalination, 1998. 117: p. 297-309.
- [20] Loeb, S., Sourirajan, S. und Weaver, D.E., *Porous membranes for separating water from saline*, 1964, University of California . p. 10 pp.
- [21] Kolff, W.J., Berk, H.T., ter, W.M., van, d.L.E.Y.A.J., van, D.E.C. und van, N.J., *The artificial kidney: a dialyser with a great area*. 1944. J Am Soc Nephrol, 1997. 8: p. 1959-65.
- [22] Henis, J.M.S. und Tripodi, M.K., *Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach*. J. Membr. Sci., 1981. 8: p. 233-46.
- [23] Air Liquide. *MEDAL: Advanced hollow fiber membrane technology*. 2015 [besucht 1.3.2015]; Quelle: <http://www.medal.airliquide.com/>.
- [24] *PRISM® Membranes*. 2015 [besucht 1.3.2015]; Quelle: <http://www.airproducts.com/products/Gases/supply-options/prism-membranes>.
- [25] UBE America Inc. *Gas Separation by Polyimide Membrane*. 2009 [besucht 1.3.2015]; Quelle: <https://www.ube.com/content.php?pageid=135>.
- [26] *Efficient gas separation with SEPURAN®*. 2015 [besucht 1.3.2015]; Quelle: <http://www.sepuran.com/product/sepuran/en/Pages/default.aspx>.
- [27] David, O.C., Gorri, D., Nijmeijer, K., Ortiz, I. und Urtiaga, A., *Hydrogen separation from multicomponent gas mixtures containing CO, N2 and CO2 using Matrimid® asymmetric hollow fiber membranes*. Journal of Membrane Science, 2012. 419–420(0): p. 49-56.
- [28] Staude, E., *Membranen und Membranprozesse 1992*, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [29] Riedel, E.J., *Christoph Anorganische Chemie 2002*, Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- [30] Peters, T.A., Stange, M., Klette, H. und Bredesen, R., *High pressure performance of thin Pd–23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux*. Journal of Membrane Science, 2008. 316(1–2): p. 119-127.
- [31] Xiao, Y., Low, B.T., Hosseini, S.S., Chung, T.S. und Paul, D.R., *The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO2 removal from natural gas—A review*. Progress in Polymer Science, 2009. 34(6): p. 561-580.
- [32] Wijenayake, S.N., Panapitiya, N.P., Nguyen, C.N., Huang, Y., Balkus Jr, K.J., Musselman, I.H. und Ferraris, J.P., *Composite membranes with a highly*

- selective polymer skin for hydrogen separation*. Separation and Purification Technology, 2014. 135(0): p. 190-198.
- [33] Berchtold, K.A., Singh, R.P., Young, J.S. und Dudeck, K.W., *Polybenzimidazole composite membranes for high temperature synthesis gas separations*. Journal of Membrane Science, 2012. 415–416(0): p. 265-270.
- [34] Choi, S.-H., Jansen, J.C., Tasselli, F., Barbieri, G. und Drioli, E., *In-line formation of chemically cross-linked P84® co-polyimide hollow fibre membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation*. Separation and Purification Technology, 2010. 76(2): p. 132-139.
- [35] David, O.C., Gorri, D., Urriaga, A. und Ortiz, I., *Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> post combustion mixtures using a Matrimid membrane*. Journal of Membrane Science, 2011. 378(1–2): p. 359-368.
- [36] Pfeifer, C., Puchner, B. und Hofbauer, H., *Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO<sub>2</sub>*. Chemical Engineering Science, 2009. 64(23): p. 5073-5083.
- [37] *Australian gas producer uses Medal membranes*. Membrane Technology, 2003. 2003(11): p. 4.
- [38] Abu-Zahra, M.R.M., Feron, P.H.M., Jansens, P.J. und Goetheer, E.L.V., *New process concepts for CO<sub>2</sub> post-combustion capture process integrated with co-production of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(9): p. 3992-4004.
- [39] Shao, L. und Chung, T.-S., *In situ fabrication of cross-linked PEO/silica reverse-selective membranes for hydrogen purification*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(15): p. 6492-6504.
- [40] Quinn, R., Appleby, J.B. und Pez, G.P., *New facilitated transport membranes for the separation of carbon dioxide from hydrogen and methane*. Journal of Membrane Science, 1995. 104(1–2): p. 139-146.
- [41] Bernardo, P., Jansen, J.C., Bazzarelli, F., Tasselli, F., Fuoco, A., Friess, K., Izák, P., Jarmarová, V., Kačírková, M. und Clarizia, G., *Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes*. Separation and Purification Technology, 2012. 97: p. 73-82.
- [42] Xing, R. und Ho, W.S.W., *Crosslinked polyvinylalcohol–polysiloxane/fumed silica mixed matrix membranes containing amines for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation*. Journal of Membrane Science, 2011. 367(1–2): p. 91-102.
- [43] Gardiner, M., *Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs*. DOE Report, 2009.
- [44] Car, A., Stropnik, C., Yave, W. und Peinemann, K.-V., *Pebax®/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO<sub>2</sub> separation: Performance with mixed gases*. Separation and Purification Technology, 2008. 62(1): p. 110-117.
- [45] Scholes, C.A., Bacus, J., Chen, G.Q., Tao, W.X., Li, G., Qader, A., Stevens, G.W. und Kentish, S.E., *Pilot plant performance of rubbery polymeric membranes for carbon dioxide separation from syngas*. Journal of Membrane Science, 2012. 389(0): p. 470-477.
- [46] Marchenko, O.V. und Solomin, S.V., *The future energy: Hydrogen versus electricity*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. 40(10): p. 3801-3805.

- [47] Mondal, A. und Mandal, B., *Synthesis and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(allylamine)/2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol/polysulfone composite membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation*. Journal of Membrane Science, 2013. 446(0): p. 383-394.
- [48] Mondal, A. und Mandal, B., *CO<sub>2</sub> separation using thermally stable crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane blended with polyvinylpyrrolidone/polyethyleneimine/tetraethylenepentamine*. Journal of Membrane Science, 2014. 460(0): p. 126-138.
- [49] Barillas, M.K., Enick, R.M., O'Brien, M., Perry, R., Luebke, D.R. und Morreale, B.D., *The CO<sub>2</sub> permeability and mixed gas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selectivity of membranes composed of CO<sub>2</sub>-philic polymers*. Journal of Membrane Science, 2011. 372(1–2): p. 29-39.
- [50] Membrane Technology and Research, Inc. *CO<sub>2</sub> Removal from Syngas*. 2015 [besucht 4.3.2015]; Quelle: [http://www.mtrinc.com/co2\\_removal\\_from\\_syngas.html](http://www.mtrinc.com/co2_removal_from_syngas.html).
- [51] Lin, H., He, Z., Sun, Z., Vu, J., Ng, A., Mohammed, M., Kniep, J., Merkel, T.C., Wu, T. und Lambrecht, R.C., *CO<sub>2</sub>-selective membranes for hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture – Part I: Membrane development*. Journal of Membrane Science, 2014. 457(0): p. 149-161.
- [52] PermSelect. *PermSelect® Silicone Membrane Modules*. 2015 [besucht 6.3.2015]; Quelle: <http://www.permselect.com/products>.
- [53] Montoya, J. P. *Membrane Gas Exchange*. 2010; Quelle: [http://permselect.com/files/Using\\_Membranes\\_for\\_Gas\\_Exchange.pdf](http://permselect.com/files/Using_Membranes_for_Gas_Exchange.pdf).
- [54] Makaruk, A. *Numerical modeling, optimization and design of membrane gas permeation systems for the upgrading of renewable gaseous fuels*. Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften Technischen Universität Wien [Dissertation] 01.08.2011.
- [55] Baker, R.W., *Membrane Technology and Applications Third Edition* 2012: John Wiley & Sons Ltd.
- [56] *Schematic representation of three of the different possible mechanisms for membrane gas separation* 2015 [besucht 4.3.2015]; Quelle: [http://www.co2crc.com.au/images/imagelibrary/cap\\_diag/membrane\\_separation\\_type\\_media.jpg](http://www.co2crc.com.au/images/imagelibrary/cap_diag/membrane_separation_type_media.jpg).
- [57] Wijmans, J.G. und Baker, R.W., *The solution-diffusion model: a review*. Journal of Membrane Science, 1995. 107(1–2): p. 1-21.
- [58] Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science* 2001, New York, NY [u.a.]: LinkWiley & Sons.
- [59] David, O.C. *Membrane technologies for hydrogen and carbon monoxide recovery from residual gas streams*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación Universität Cantabria [Phd] 01.05.2012.
- [60] Park, J.Y. und Paul, D.R., *Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method*. Journal of Membrane Science, 1997. 125(1): p. 23-39.
- [61] Jana, K. und De, S., *Polygeneration using agricultural waste: Thermodynamic and economic feasibility study*. Renewable Energy, 2015. 74(0): p. 648-660.
- [62] Vidal, M. und Martín, M., *Optimal coupling of a biomass based polygeneration system with a concentrated solar power facility for the constant production of electricity over a year*. Computers & Chemical Engineering, 2015. 72(0): p. 273-283.



- [63] Li, Y., Zhang, G., Yang, Y., Zhai, D., Zhang, K. und Xu, G., *Thermodynamic analysis of a coal-based polygeneration system with partial gasification*. Energy, 2014. 72(0): p. 201-214.
- [64] Heidenreich, S. und Foscolo, P.U., *New concepts in biomass gasification*. Progress in Energy and Combustion Science, 2015. 46(0): p. 72-95.
- [65] Bai, Z., Liu, Q., Li, H. und Jin, H., *Performance Analysis of a Polygeneration System for Methanol Production and Power Generation with Solar-biomass Thermal Gasification*. Energy Procedia, 2014. 61(0): p. 1561-1564.
- [66] Hofbauer, H. *Anwendungsmöglichkeiten für das Produktgas aus der Biomassevergasung*. 2015 [besucht 22.3.2015]; Quelle: <http://www.energiesystemederzukunft.at/highlights/polygeneration.htm>.
- [67] Ortiga, J., Bruno, J.C., Coronas, A. und Grossman, I.E., *Review of optimization models for the design of polygeneration systems in district heating and cooling networks*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, P. Valentin and A. Paul Şerban, Editors. 2007, Elsevier. p. 1121-1126.
- [68] Schuster, G., Löffler, G., Weigl, K. und Hofbauer, H., *Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study*. Bioresource Technology, 2001. 77(1): p. 71-79.
- [69] Diermann, R. *Holzvergasung nur rentabel mit Wärmeverkauf*. 2012 [besucht 7.11.2014]; Quelle: <http://www.ingenieur.de/Branchen/Energiewirtschaft/Holzvergasung-rentabel-Waermeverkauf>.
- [70] Ahrenfeldt, J., Thomsen, T.P., Henriksen, U. und Clausen, L.R., *Biomass gasification cogeneration – A review of state of the art technology and near future perspectives*. Applied Thermal Engineering, 2013. 50(2): p. 1407-1417.
- [71] Kaltschmitt, M., Hartmann, H. und Hofbauer, H., *Energie aus Biomasse*. 2 ed 2009, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [72] Murakami, T., Xu, G., Suda, T., Matsuzawa, Y., Tani, H. und Fujimori, T., *Some process fundamentals of biomass gasification in dual fluidized bed*. Fuel, 2007. 86(1–2): p. 244-255.
- [73] Heffels, T., McKenna, R. und Fichtner, W., *An ecological and economic assessment of absorption-enhanced-reforming (AER) biomass gasification*. Energy Conversion and Management, 2014. 77(0): p. 535-544.
- [74] Devi, L., Craje, M., Thüne, P., Ptasinski, K.J. und Janssen, F.J.J.G., *Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization*. Applied Catalysis A: General, 2005. 294(1): p. 68-79.
- [75] Göransson, K., Söderlind, U., He, J. und Zhang, W., *Review of syngas production via biomass DFBGs*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. 15(1): p. 482-492.
- [76] Hawthorne, C., Dieter, H., Bidwe, A., Schuster, A., Scheffknecht, G., Unterberger, S. und Käß, M., *CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant*. Energy Procedia, 2011. 4(0): p. 441-448.
- [77] Pfeifer, C., Schmid, J.C., Pröll, T. und Hofbauer, H. *Next Generation Biomass Gasifier*. in *19th European Biomass Conference and Exhibition*. 2011. Berlin.
- [78] Pröll, T. und Hofbauer, H., *H<sub>2</sub> rich syngas by selective CO<sub>2</sub> removal from biomass gasification in a dual fluidized bed system — Process modelling approach*. Fuel Processing Technology, 2008. 89(11): p. 1207-1217.
- [79] Koppatz, S., Pfeifer, C., Rauch, R., Hofbauer, H., Marquard-Moellenstedt, T. und Specht, M., *H<sub>2</sub> rich product gas by steam gasification of biomass with in*

- situ CO<sub>2</sub> absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input.* Fuel Processing Technology, 2009. 90(7–8): p. 914-921.
- [80] Pfeifer, C., Koppatz, S. und Hofbauer, H., *Steam gasification of various feedstocks at a dual fluidised bed gasifier: Impacts of operation conditions and bed materials* 2011: Springer-Verlag.
- [81] Foto3: Biomassekraftwerk Oberwart. [besucht 27.4.2015]; Quelle: <http://www.energieburgenland.at/uploads/media/foto3.jpg>.
- [82] Fail, S., Diaz, M., Konlechner, D., Hackel, M., Sanders, E., Rauch, R., Harasek, M., Bosch, K., Schwenninger, F., Zapletal, P., Schee, Z. und Hofbauer, H. *An Experimental Approach for the Production of Pure Hydrogen Based on Wood Gasification.* in ICPS 2013. 2013. Vienna.
- [83] Díaz, N. *Hydrogen separation from producer gas generated by biomass steam gasification.* Institute of Chemical Engineering Vienna University of Technology [Dissertation] 19.7.2013; [181].
- [84] Bergamo, I. *Hydrogen separation and electricity production from biomass steam gasification product gas.* Facoltà di Ingegneria Industriale e dell'Informazione Politecnico di Milano [Master ]; [107].
- [85] Hinteregger, J. *Performance Evaluation of Process Chains for the Production of BioH<sub>2</sub> from Wood Gas.* Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften Technische Universität Wien [Diplomarbeit] 12.9.2014; [99].
- [86] Lopes, F.V.S., Grande, C.A. und Rodrigues, A.E., *Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance.* Chemical Engineering Science, 2011. 66(3): p. 303-317.
- [87] Díaz, N., *Polygeneration II Projektmeeting* 2013: Präsentation.
- [88] Hofbauer, H., *Projektmeeting Polygeneration* 2014: Präsentation.
- [89] Fail, S. *Biohydrogen Production Based on the Catalyzed Water Gas Shift Reaction in Wood Gas.* Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften Technischen Universität Wien [Dissertation] 16.10.2014.
- [90] You, Y.-W., Lee, D.-G., Yoon, K.-Y., Moon, D.-K., Kim, S.M. und Lee, C.-H., *H<sub>2</sub> PSA purifier for CO removal from hydrogen mixtures.* International Journal of Hydrogen Energy, 2012. 37(23): p. 18175-18186.
- [91] Pröll, T., Siefert, I.G., Friedl, A. und Hofbauer, H., *Removal of NH<sub>3</sub> from Biomass Gasification Producer Gas by Water Condensing in an Organic Solvent Scrubber.* Ind. Eng. Chem. Res., 2005. 44: p. 1576-1584.
- [92] Hütterer, R. *Bewertung der Machbarkeit der Biomasse Vergasung zum Einsatz in den bestehenden Anlagen der SCA Hygiene Products GmbH.* Blue Globe Report 2010.
- [93] Besancon, B.M., Hasanov, V., Imbault-Lastapis, R., Benesch, R., Barrio, M. und Mølnvik, M.J., *Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells.* International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(5): p. 2350-2360.
- [94] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H. und Shen, J., *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation.* Journal of Power Sources, 2007. 165(2): p. 739-756.
- [95] Hackel, M., *Projektmeeting Polygeneration* 2013: Präsentation.

- [96] Silva, B., Solomon, I., Ribeiro, A.M., Lee, U.H., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Loureiro, J.M. und Rodrigues, A.E., *H<sub>2</sub> purification by pressure swing adsorption using CuBTC*. Separation and Purification Technology, 2013. 118(0): p. 744-756.
- [97] Mayer, T. *Über die Aufbereitung biogener Gase mittels Adsorption*. Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften Technische Universität Wien [Dissertation] 06.2012; [204].
- [98] Kraussler, M. *PEM Fuel Cell Operation and Applications using BioH<sub>2</sub>*. Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften Technische Universität Wien [Diplomarbeit] 10.6.2014; [115].
- [99] Datta, A.K. und Sen, P.K., *Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas*. Journal of Membrane Science, 2006. 283(1–2): p. 291-300.
- [100] Scholz, M., Alders, M., Lohaus, T. und Wessling, M., *Structural optimization of membrane-based biogas upgrading processes*. Journal of Membrane Science, 2015. 474(0): p. 1-10.
- [101] Makaruk, A., Miltner, M. und Harasek, M., *Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute*. Separation and Purification Technology, 2010. 74(1): p. 83-92.
- [102] HAUG Kompressoren AG. *Betriebsanleitung für öllöse Gaskompressoren der Typenreihe TEG*. 2009.
- [103] Haug Kompressoren AG. *Kompressor VTEGX 80-40 LM-L*. 2009.
- [104] Alfa Laval. *AlfaNova 27*. [Datenblatt] 2014; 2]. Quelle: [www.alfalaval.com/mideurope](http://www.alfalaval.com/mideurope).
- [105] Donau Carbon. *Kenndatenblatt Desorex PI 50 K*. [Datenblatt] 2004.
- [106] Donau Carbon. *Kenndatenblatt Desorex K 47 P 10*. [Datenblatt] 2002.
- [107] KNF\_Neuberger\_GmbH, *Chemiefeste mini-Membrangaspumpen N 87 TTE mit IP 54 Motor* 2014: KNF Neuberger GmbH. 5.
- [108] Fisher-Rosemount. *Operation Manual Series 100*. [Operation Manual] 2000 23-6-2000; 1. Edition 06/2000:[246].
- [109] Emerson. *Betriebsanleitung NGA 2000 Gerätebeschreibung*. [Betriebsanleitung] 2008 1.4.2008.
- [110] elster Instromet. *Datenblatt RVG und RVG-ST Drehkolbengaszähler*. [Datenblatt] 2008 6.8.2008.
- [111] Vögtlin Instruments AG – flow technology. *Schwebekörper Durchflussmesser für Gase und Flüssigkeiten*. [Datenblatt] 2011; Quelle: [http://voegtlin.sharepointhosting.ch/DOCUMENTS/139-2012\\_de\\_infoV100.pdf](http://voegtlin.sharepointhosting.ch/DOCUMENTS/139-2012_de_infoV100.pdf).
- [112] Makaruk, A. und Harasek, M., *Numerical algorithm for modelling multicomponent multipermeator systems*. Journal of Membrane Science, 2009. 344(1–2): p. 258-265.
- [113] Miltner, M., Makaruk, A. und Harasek, M., *Application of Gas Permeation for Biogas Upgrade - Operational Experiences of Feeding Biomethane into the Austrian Gas Grid*. 16th European Biomass Conference & Exhibition, 2-6 June 2008, Valencia, Spain, 2008.
- [114] İMTEK Mühendislik. *Ge Fanuc PAC System RX3i PLC Türkiye*. [Abbildung] 2014 [besucht 27.11.2014]; Quelle: <http://im-tek.com.tr/lang-en/plcler/3790-ge-fanuc-pac-sistem-rx3i-plc.html>.

- [115] Zou, J. und Ho, W.S.W., *CO<sub>2</sub>-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol)*. Journal of Membrane Science, 2006. 286(1–2): p. 310-321.
- [116] Xing, R. und Ho, W.S.W., *Synthesis and characterization of crosslinked polyvinylalcohol/polyethyleneglycol blend membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009. 40(6): p. 654-662.
- [117] Ho, W.S.W., *Base and amino compound-containing polymer compositions and nonporous membranes for separation of acidic gases*, 2006, The Ohio State University Research Foundation, USA . p. 29 pp.
- [118] Makaruk, A. und Harasek, M. *Determination of the pure gas permeation rates and ideal selectivities for the hollow-fiber membrane module AL-32-4L-4*. 2012 March 2012.
- [119] Smith, S.W., Hall, C.K., Freeman, B.D. und Rautenbach, R., *Corrections for analytical gas-permeation models for separation of binary gas mixtures using membrane modules*. Journal of Membrane Science, 1996. 118(2): p. 289-294.
- [120] Hauser, B. *Kopplung von Membranseparationstechniken mit spurenanalytischen Methoden zur Bestimmung flüchtiger und mittelflüchtiger Komponenten in verschiedenen Matrices*. Fakultät für Chemie und Mineralogie Universität Leipzig [Doktorat] 19.6.2000.
- [121] *RP-Energie\_Lexikon*. 2015 [besucht 13.5.2015]; Quelle: <https://www.energie-lexikon.info/wasserstoff.html>.
- [122] Vienna University of Technology. *stan2web*. 2012 [besucht 19.3.2015]; Quelle: <http://www.stan2web.net/>.
- [123] Baker, R.W., Wijmans, J.G. und Huang, Y., *Permeability, permance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data*. Journal of Membrane Science, 2010. 348(1–2): p. 346-352.

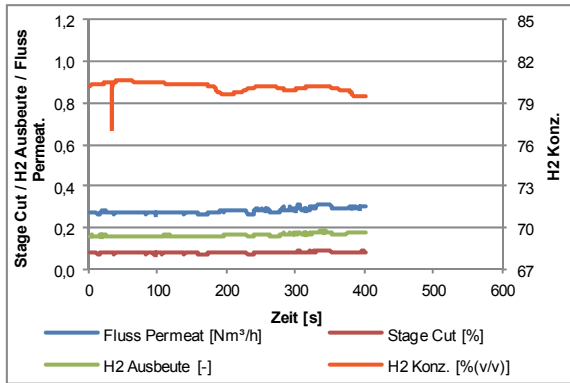


## Anhang

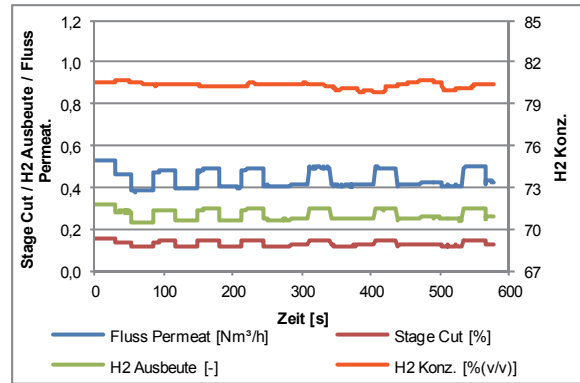
### Synthesevorschrift Revers Selektiver Membranwerkstoff

- 1) 3,8 g PAH werden zu Beginn der Synthese in methanolischer KOH (45 ml MeOH + 2,3 g KOH) aufgelöst. Die Auflösung erfolgt während eines 48 Stunden andauernden Rührvorgangs und es entsteht dabei eine weiße, homogene Suspension, die frei von Feststoffen ist.
- 2) Als nächster Schritt werden 50,6 g Wasser in einem rührbaren Gefäß vorgelegt. Anschließend werden 8,8 g PVA zugegeben und die Mischung unter ständigem Rühren langsam auf 80°C erwärmt bis eine homogene, farblose, gut rührbare Lösung vorliegt.
- 3) Der so hergestellten Lösung aus Schritt 2 werden zuerst langsam 4,9 g (4,5 ml) 37%ige Formaldehydlösung mittels Spritze über eine Fritte zugegeben. Im Anschluss erfolgt die Zugabe einer 50%igen wässrigen KOH-Lösung (3,9 g KOH + 3.9 g Wasser), gefolgt von einem sechsstündigen Rührvorgang bei 80°C.
- 4) Parallel zu Schritt 3 erfolgen die Vermischung von 5,3 ml Wasser mit 4,5 g AIBA sowie die Zugabe von 2,6 g KOH, welches unter kontinuierlichem Rühren in der Mischung aufgelöst wird.
- 5) Die in Schritt 1 und Schritt 4 erzeugten Lösungen werden langsam der in Schritt 3 vorbereiteten PVA-Lösung zugegeben. Die somit erhaltene Gesamtlösung, in der Polymerisation und Vernetzung der einzelnen Bestandteile stattfindet, wird abschließend bei 80°C für 30 min gerührt.
- 6) Durch die anschließende Abkühlung des hergestellten Polymers steigt seine Viskosität bis zu jenem Punkt, an dem die Verarbeitung möglich ist. Wird die für die Verarbeitung benötigte Viskosität bei Raumtemperatur nicht erreicht, wird überschüssiges Lösungsmittel bis zum Erreichen des gewünschten Zustandes abgedampft.
- 7) Abschließend erfolgt die Herstellung einer Flachmembran durch aufbringen eines dünnen Films des hergestellten Materials auf einer geeigneten Oberfläche oder entsprechendem Trägermaterial mittels Elcometer 3570.

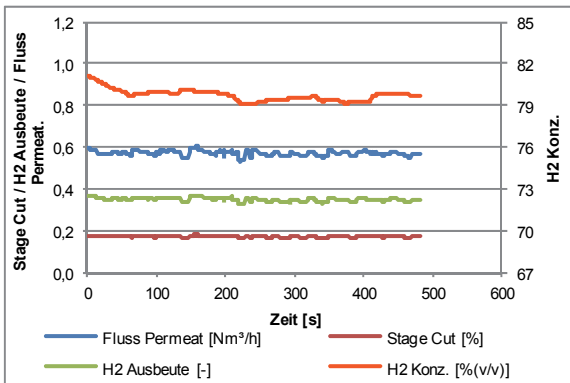
**Messergebnisse Parametervariation einstufig Air Liquide® Modul A**



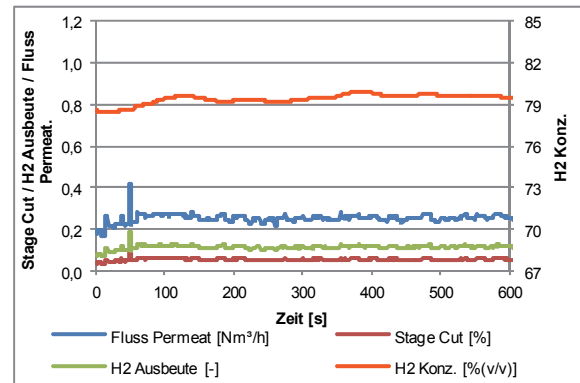
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109**



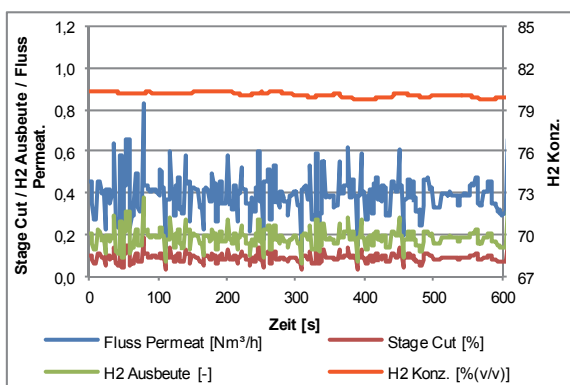
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109**



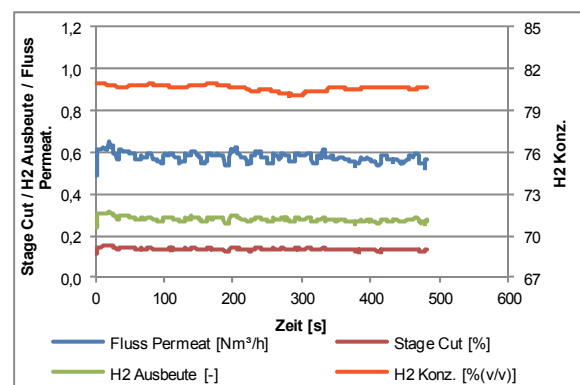
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109**



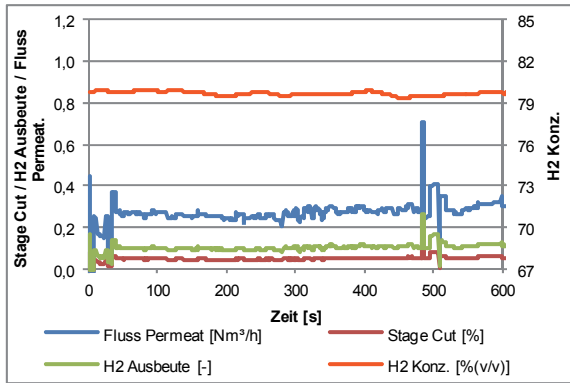
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109**



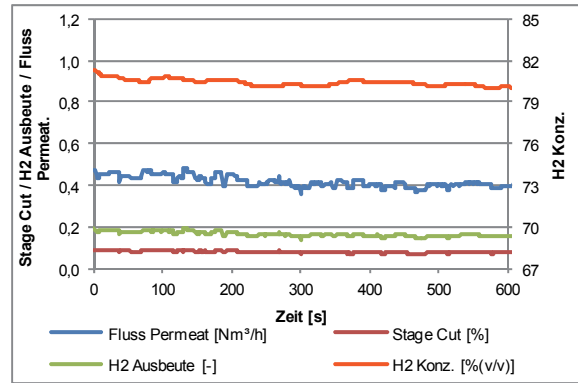
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109**



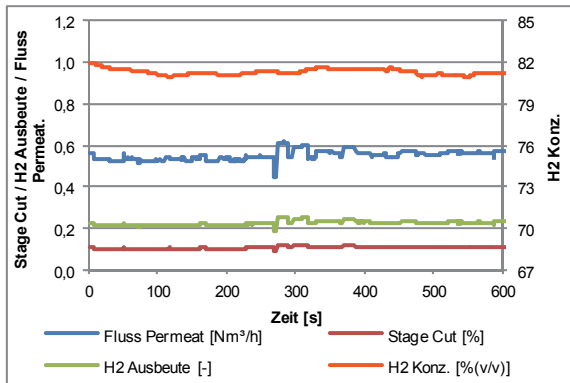
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109**



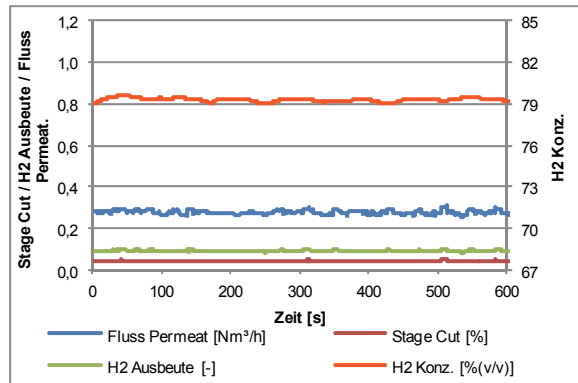
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



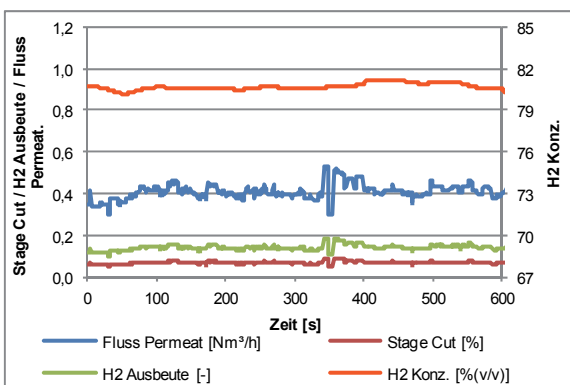
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



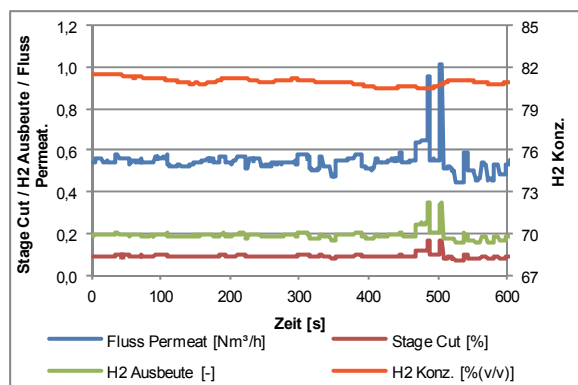
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



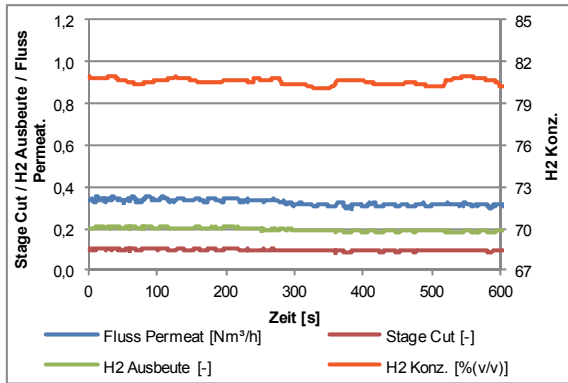
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



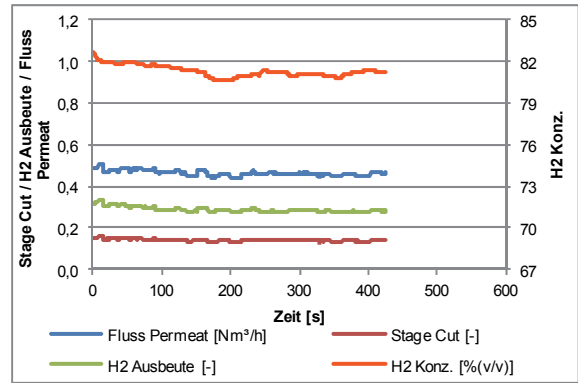
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



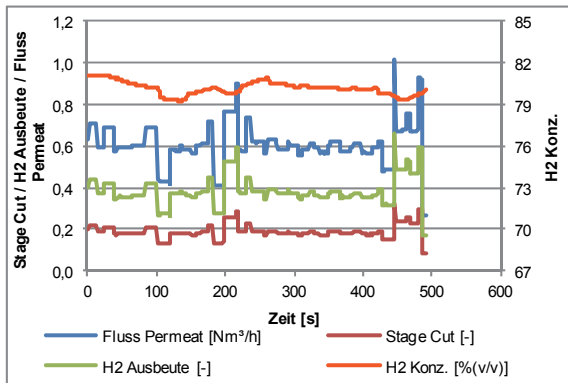
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



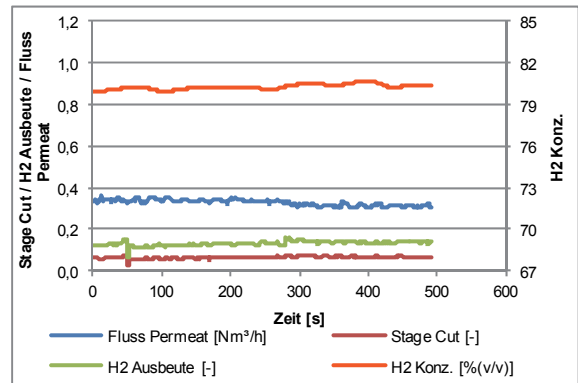
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219



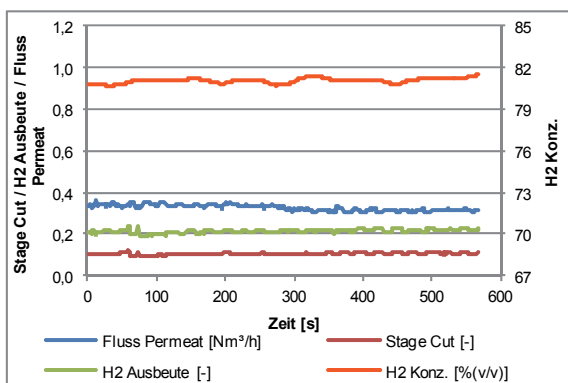
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130219



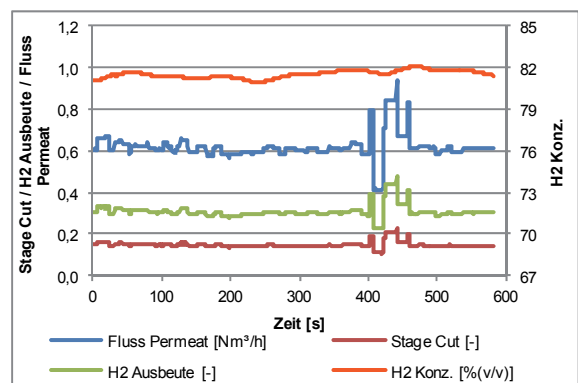
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130219



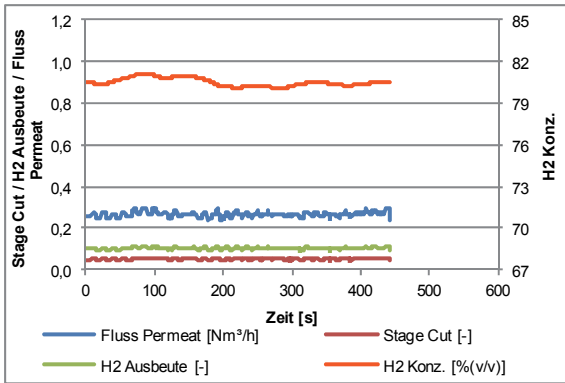
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219



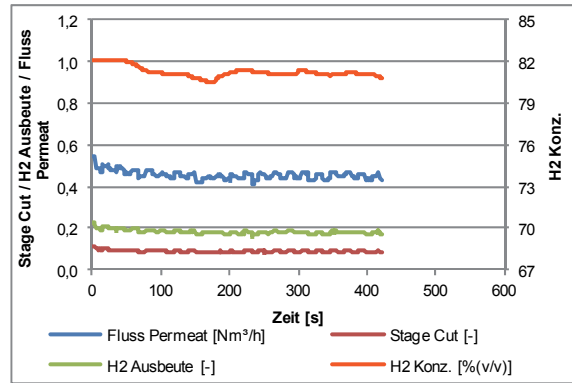
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130219



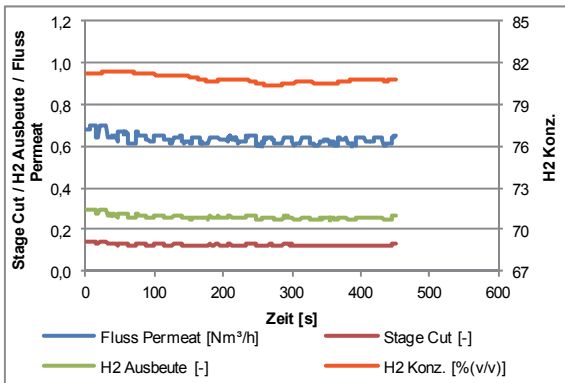
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130219



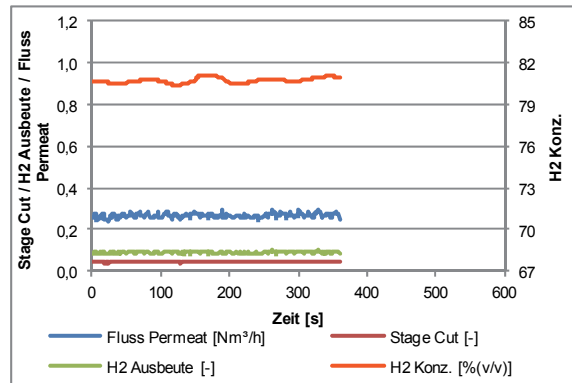
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219



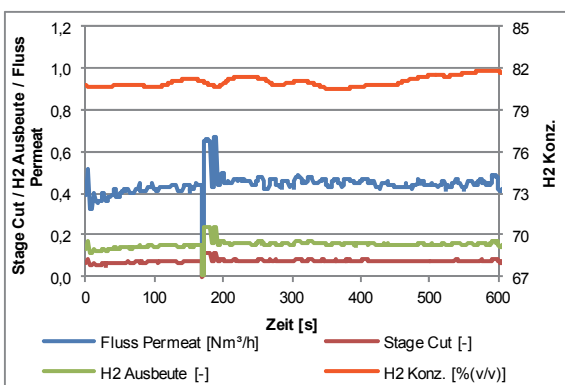
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130219



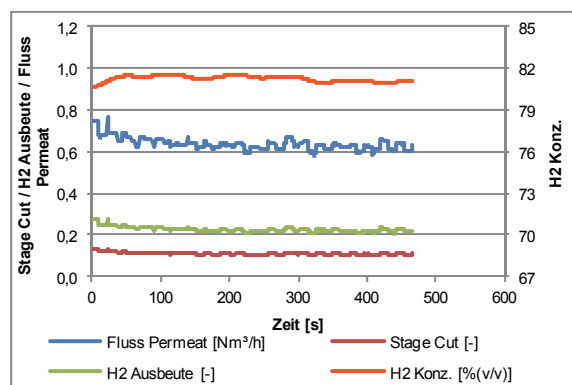
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130219



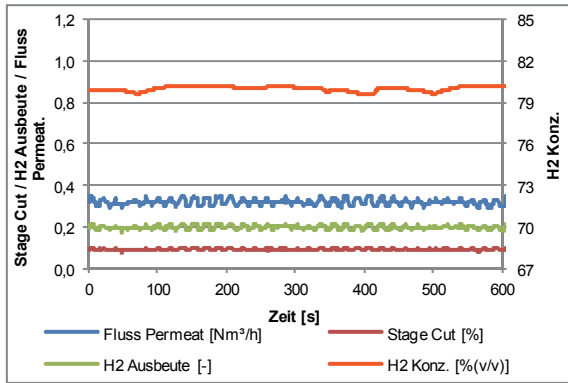
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219



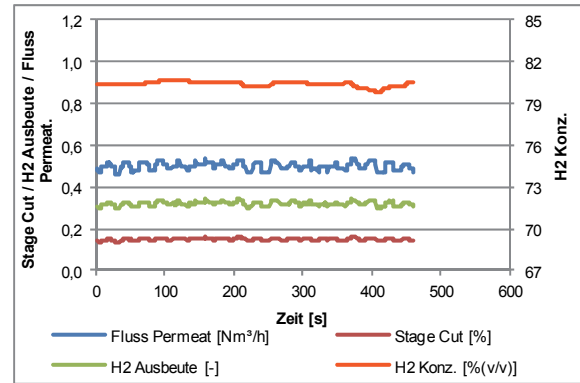
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130219



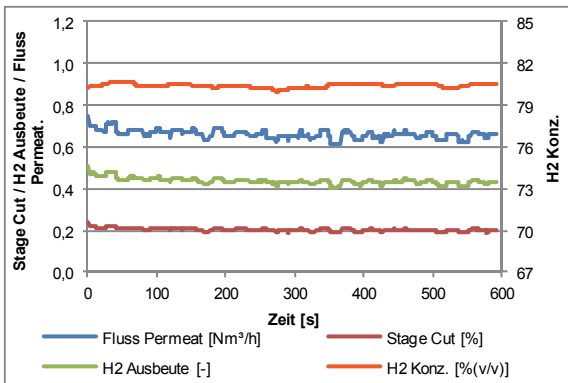
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130219



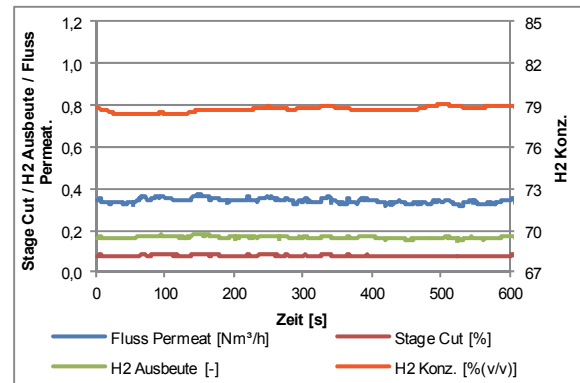
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



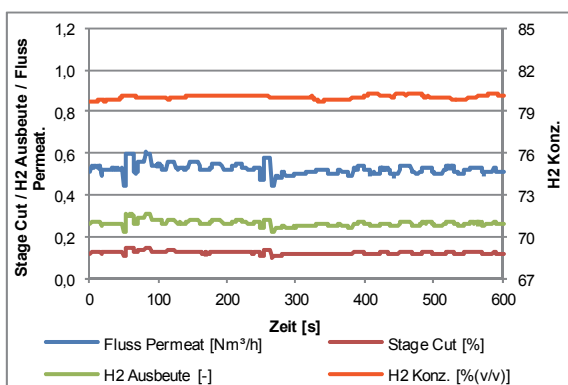
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



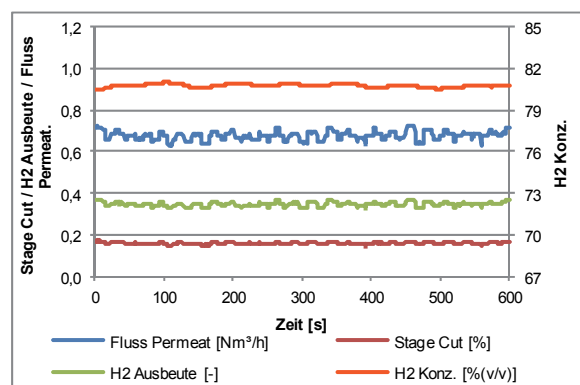
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



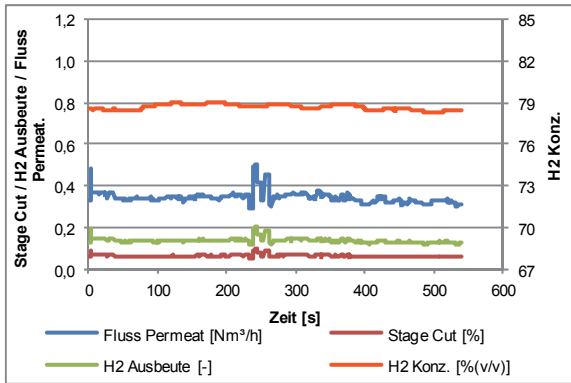
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



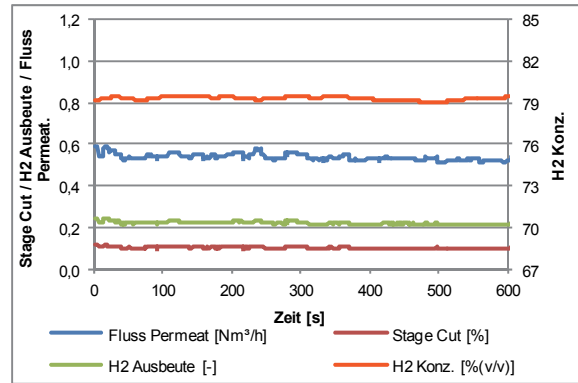
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



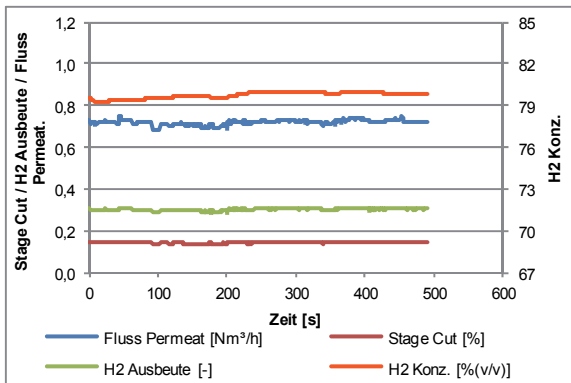
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



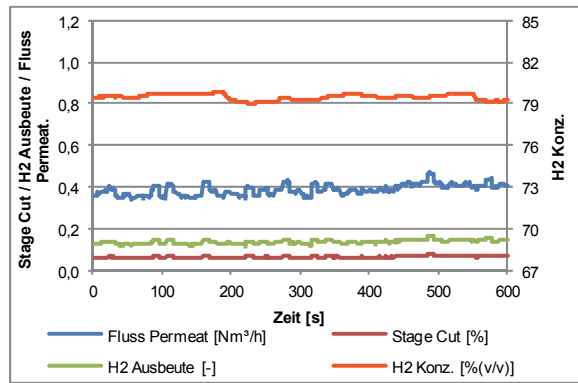
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



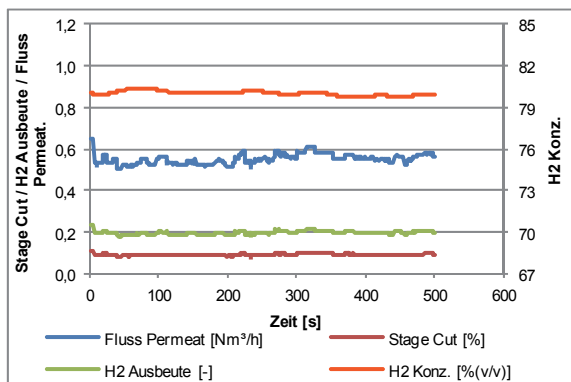
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



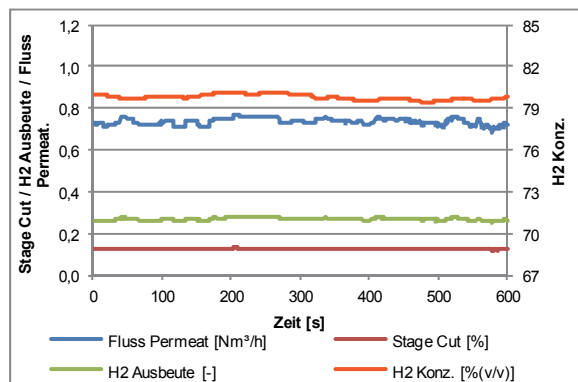
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



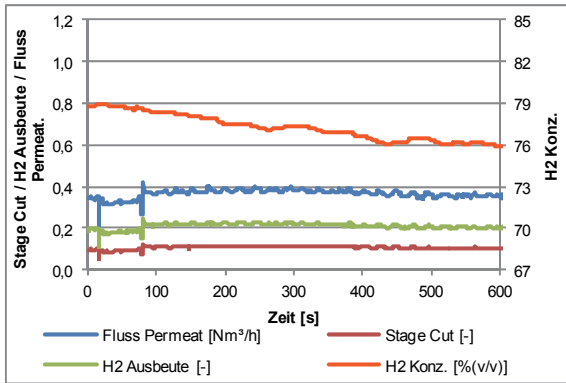
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



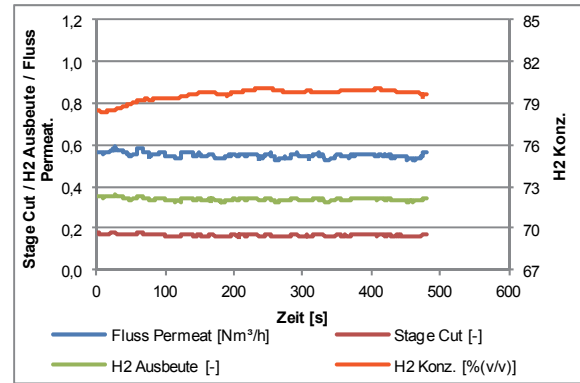
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



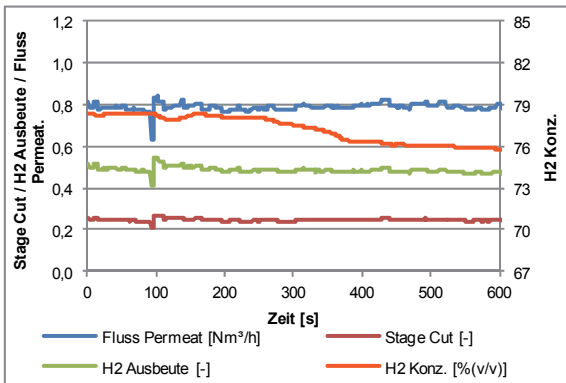
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



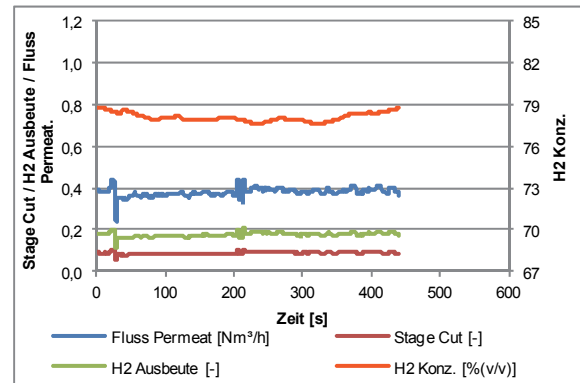
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219



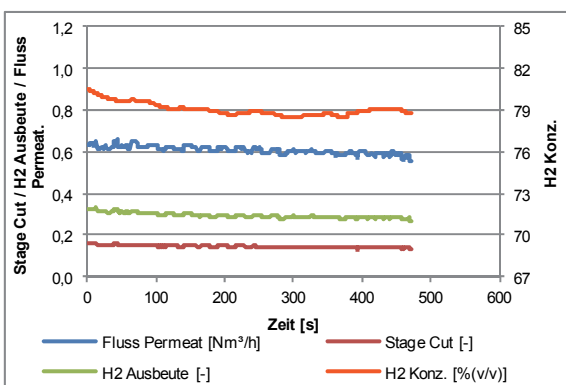
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130219



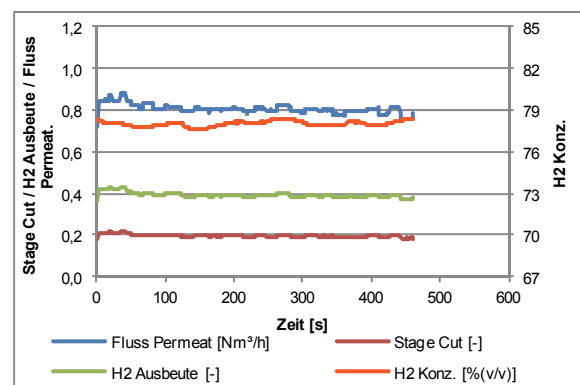
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130219



Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219

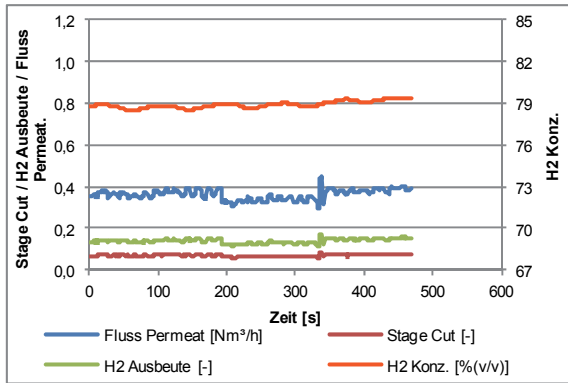


Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130219

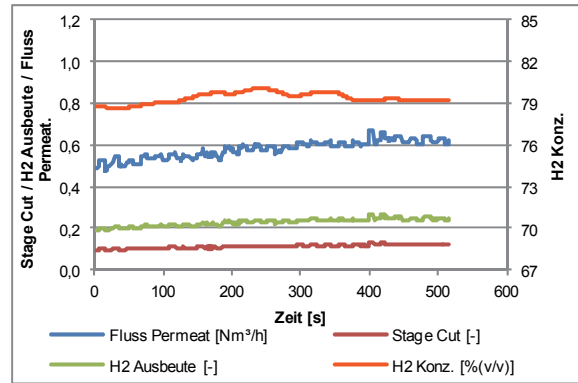


Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130219

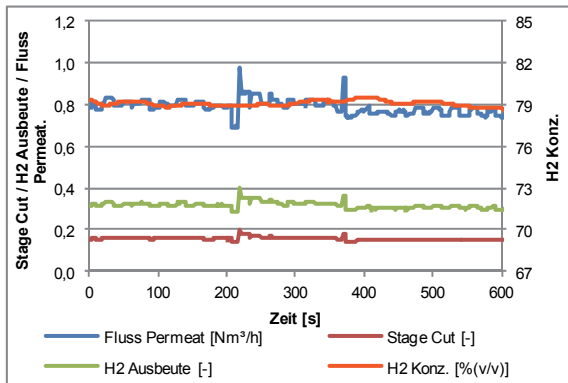




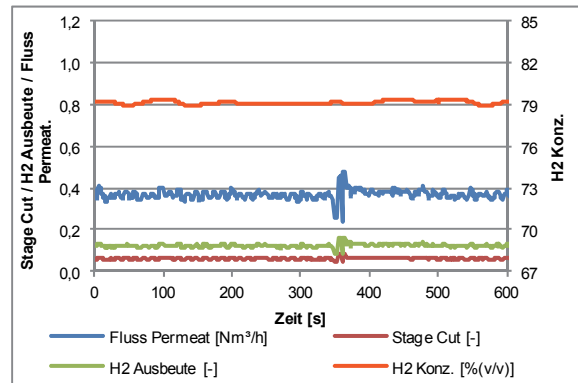
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219



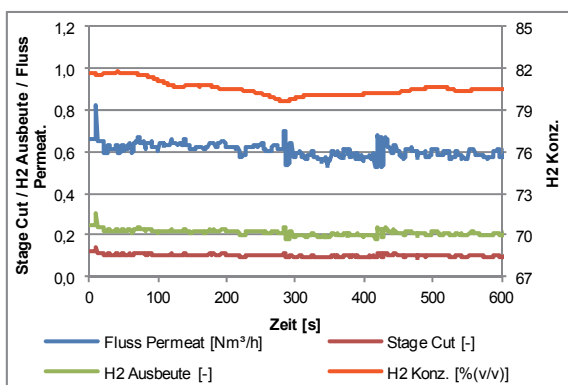
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130219



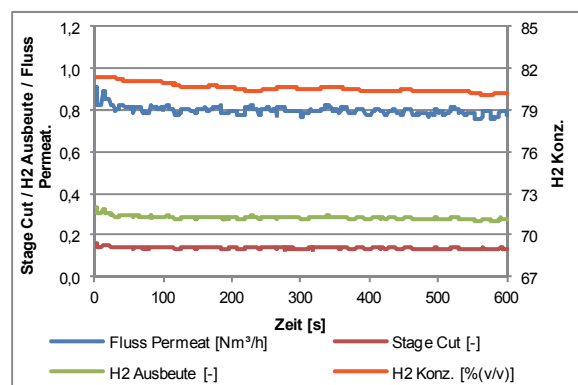
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130219



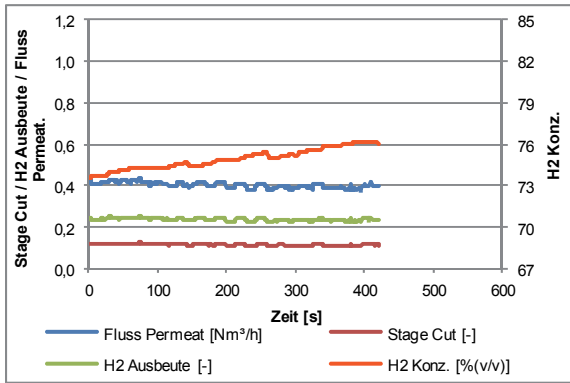
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219



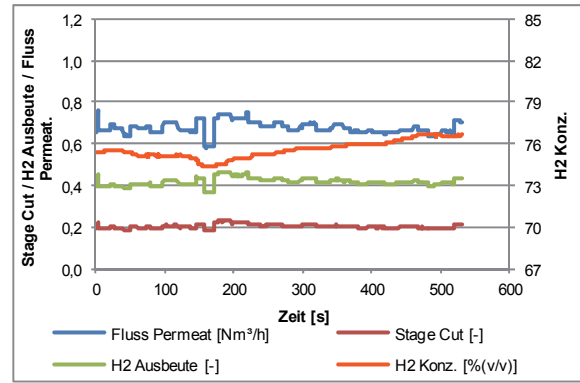
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130219



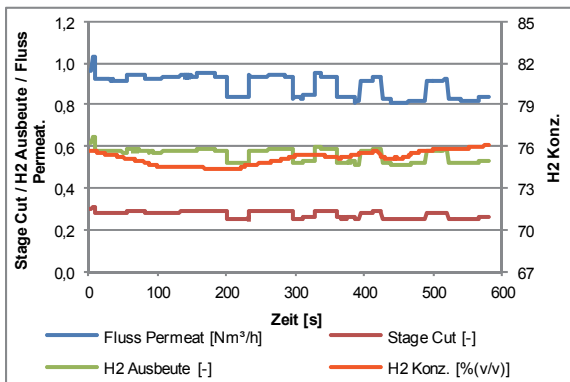
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 50°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130219



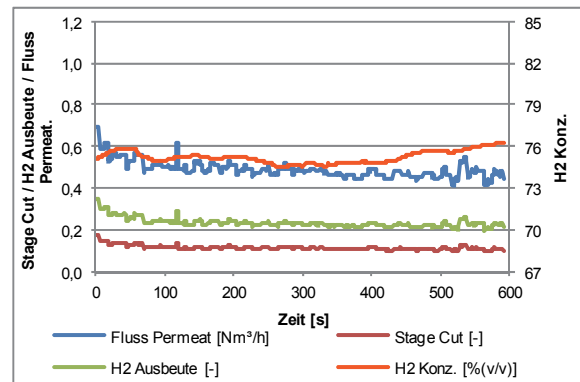
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



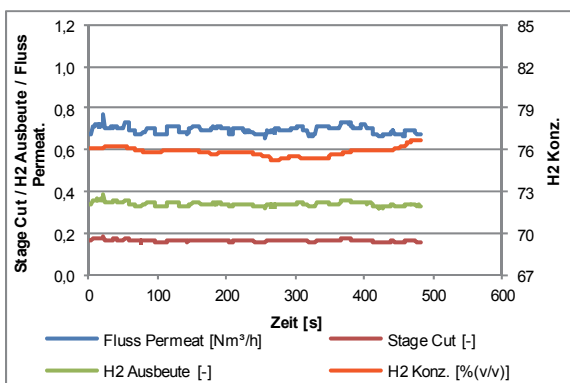
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



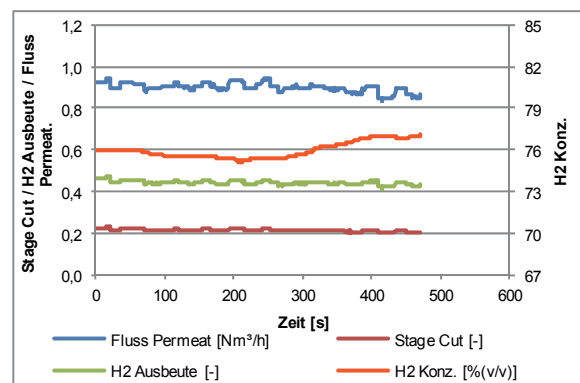
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



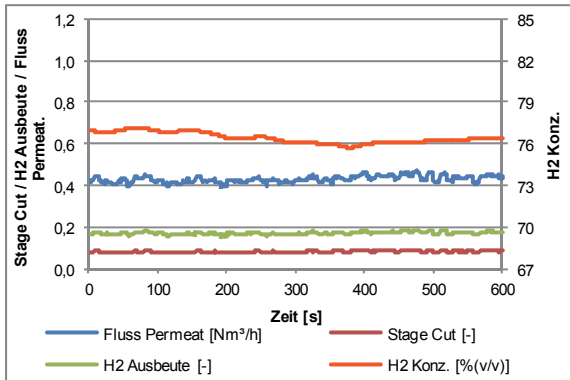
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



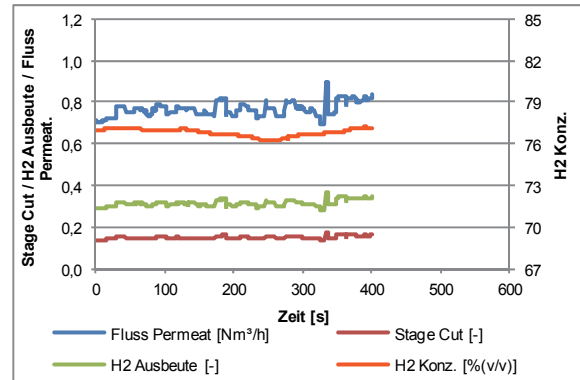
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



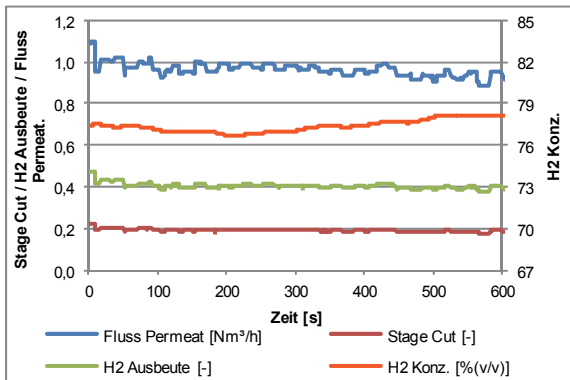
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



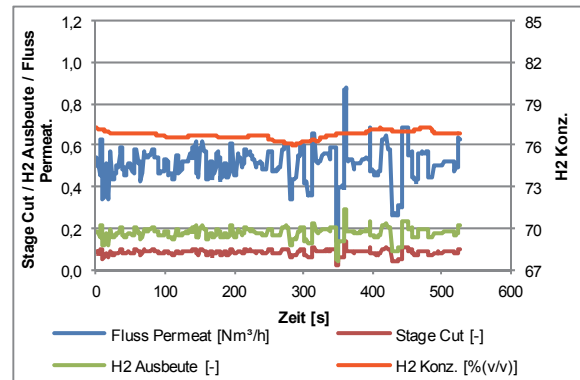
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



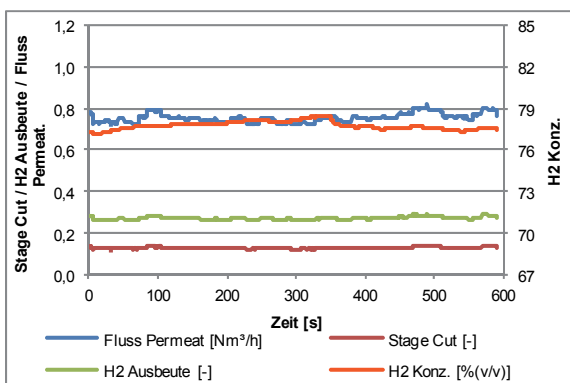
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



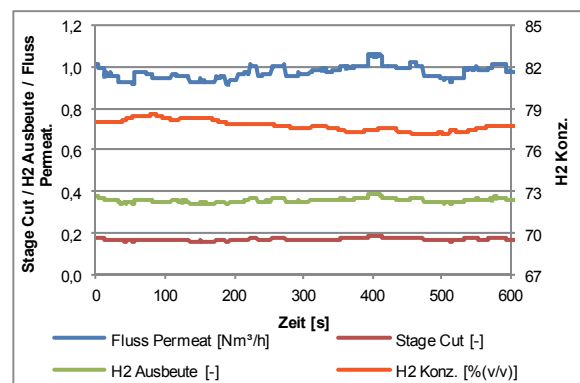
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



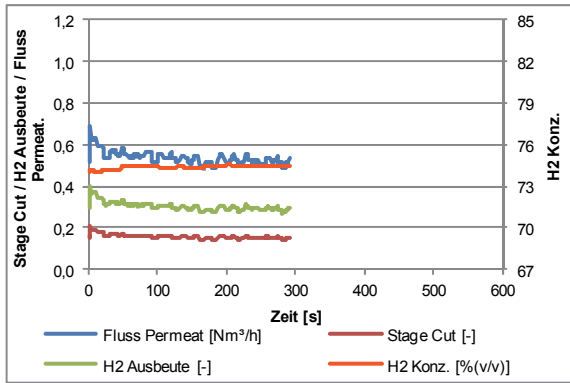
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



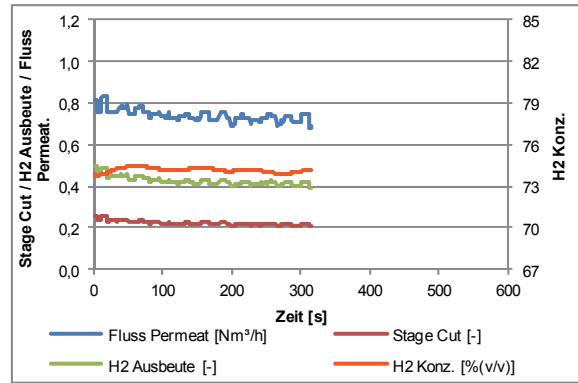
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



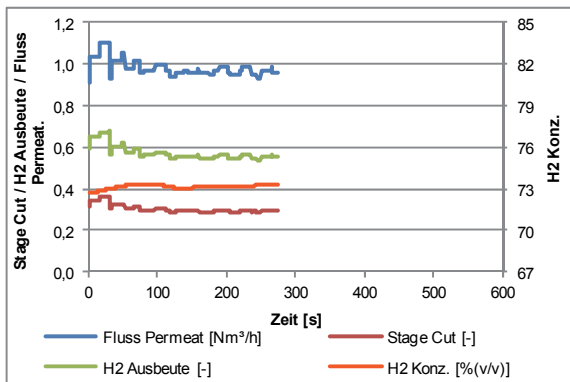
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 70°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



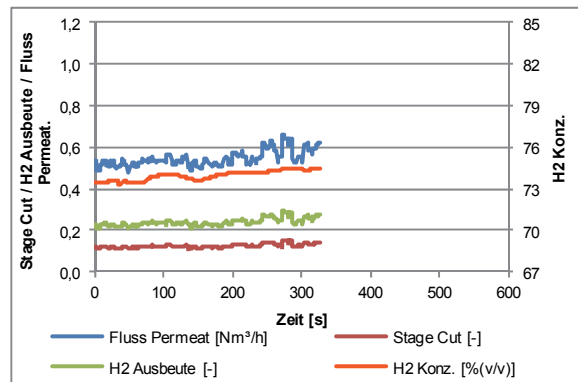
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



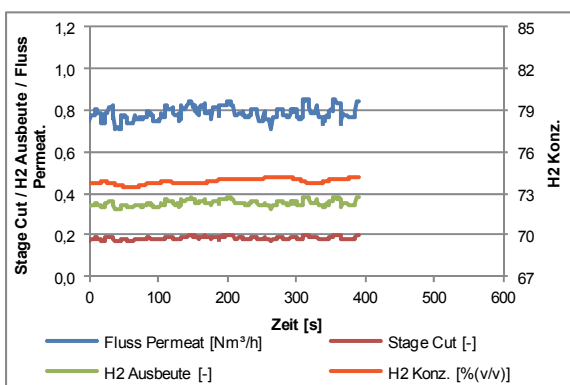
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



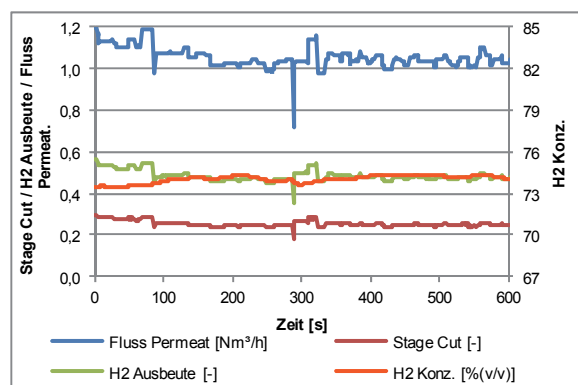
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



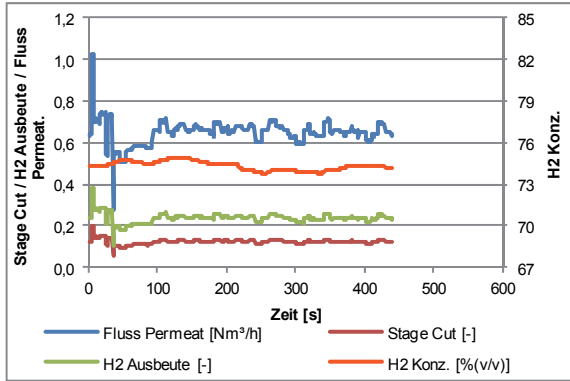
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



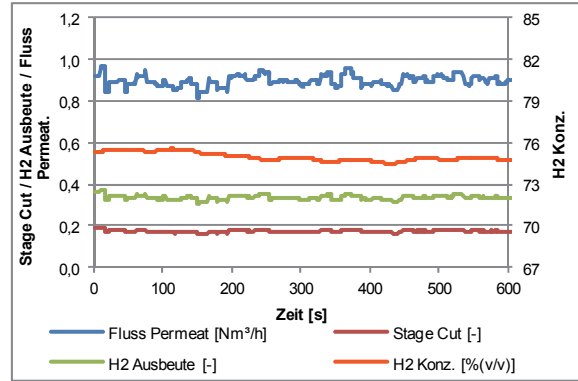
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



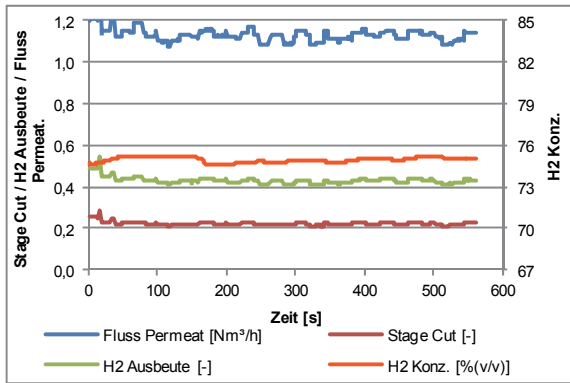
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109



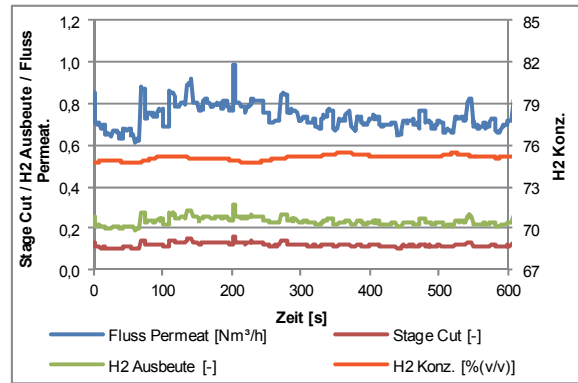
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109



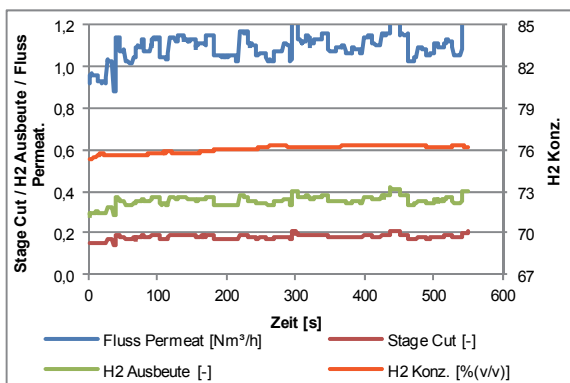
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109



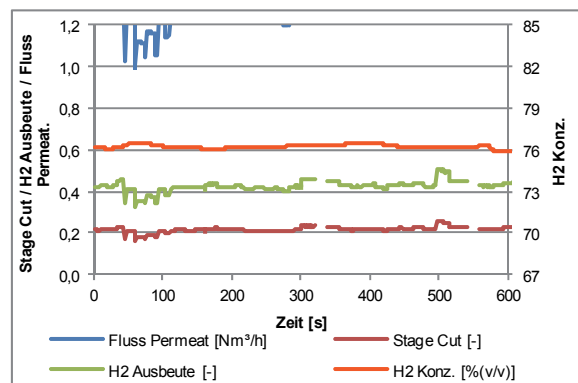
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13bar Druckdifferenz / 20130109



Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20130109

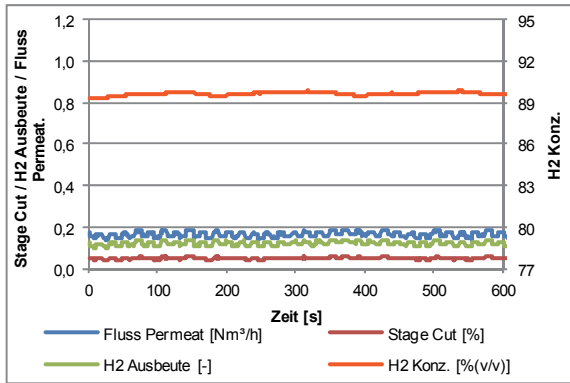


Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20130109

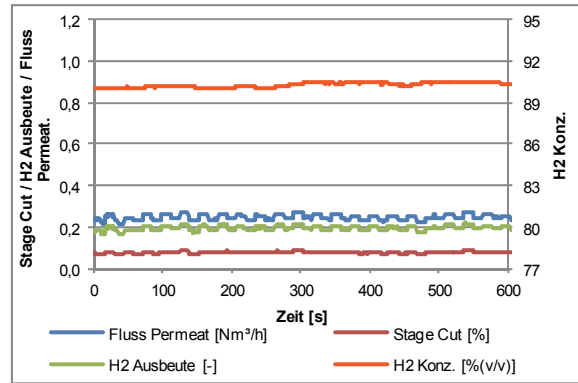


Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul A / 80°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20130109

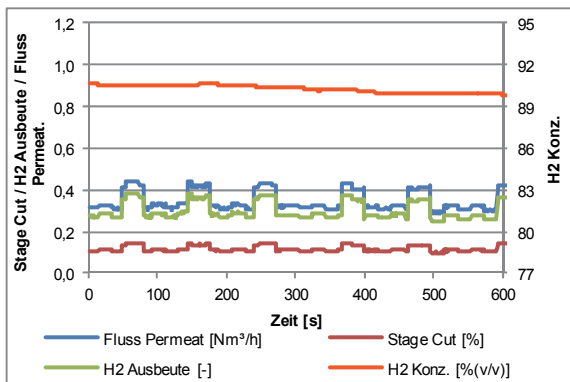
**Messergebnisse Parametervariation einstufig Air Liquide® Modul B**



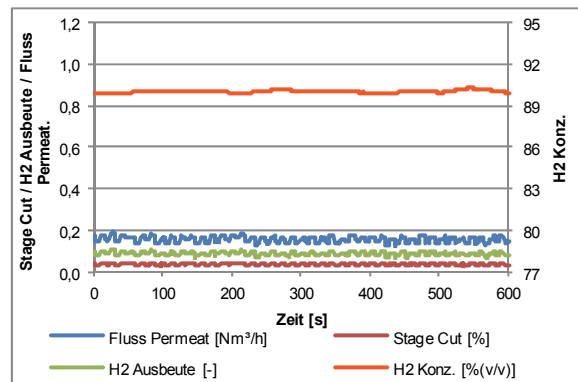
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150114**



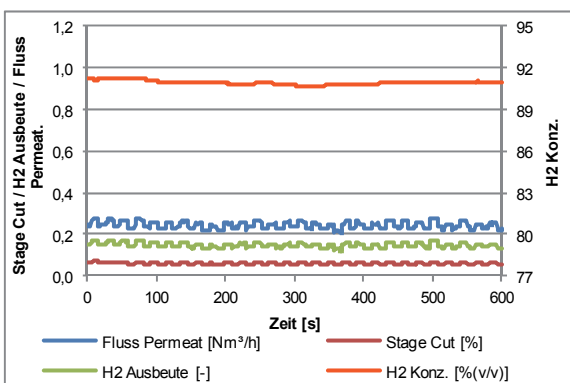
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150114**



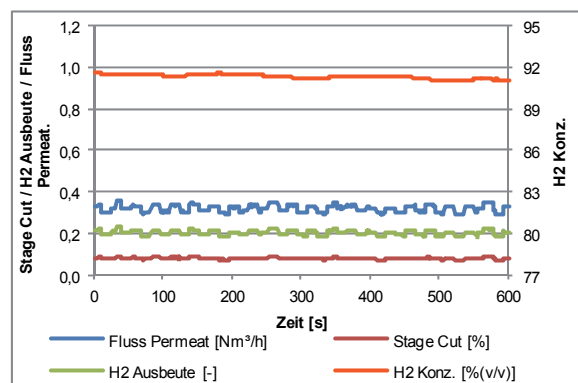
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150114**



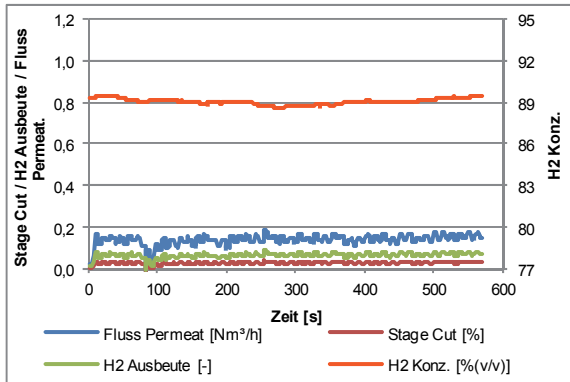
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150114**



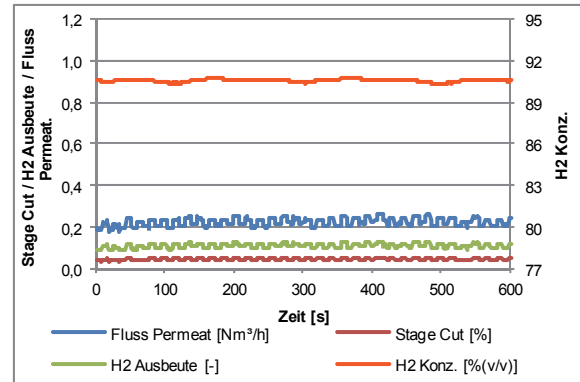
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150114**



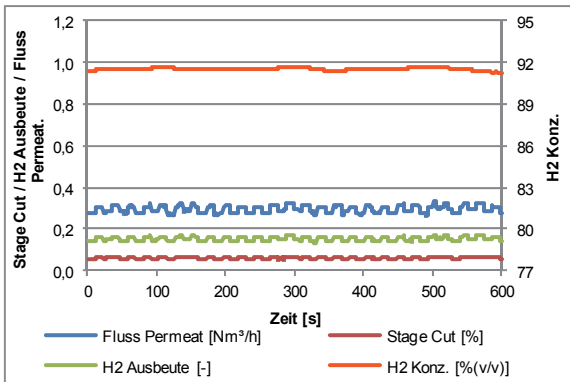
**Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150114**



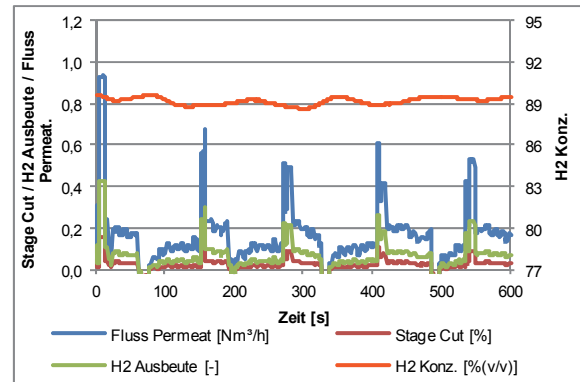
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150114



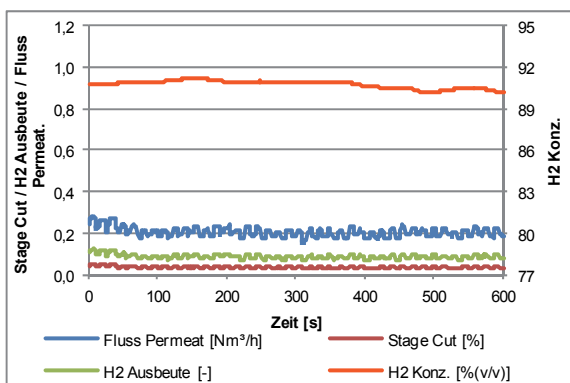
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150114



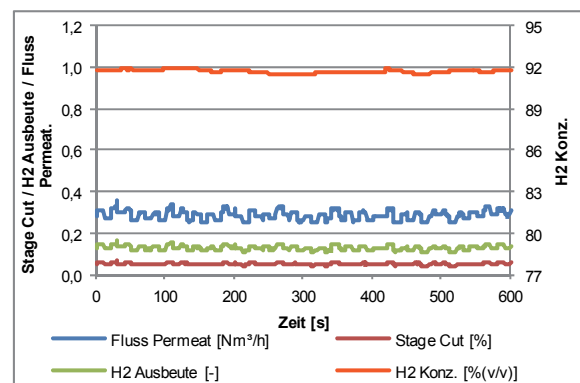
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150114



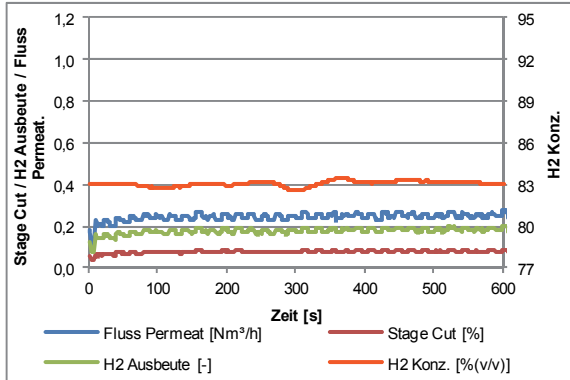
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150114



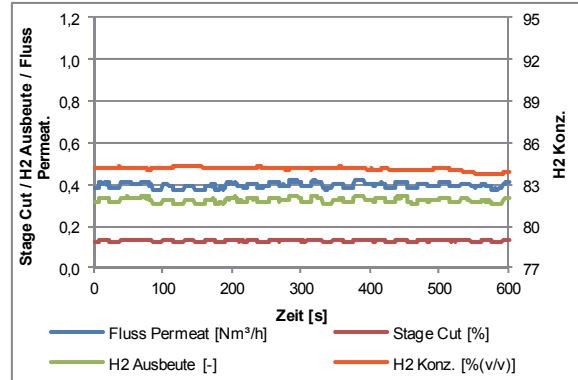
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150114



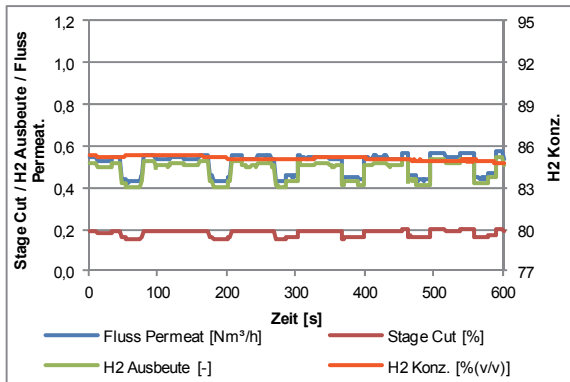
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 30°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150114



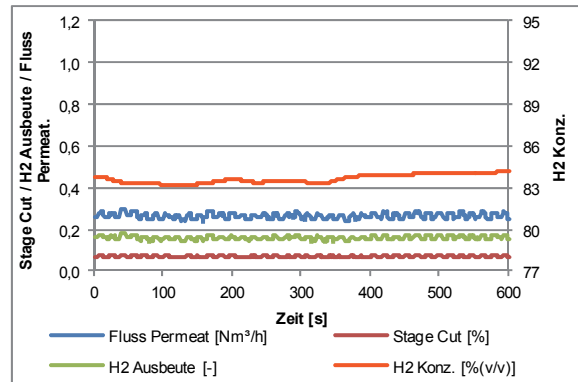
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



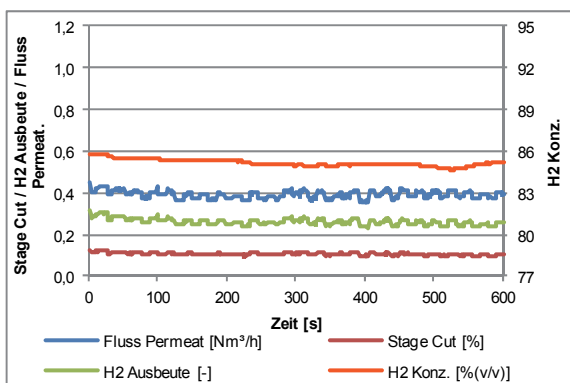
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150115



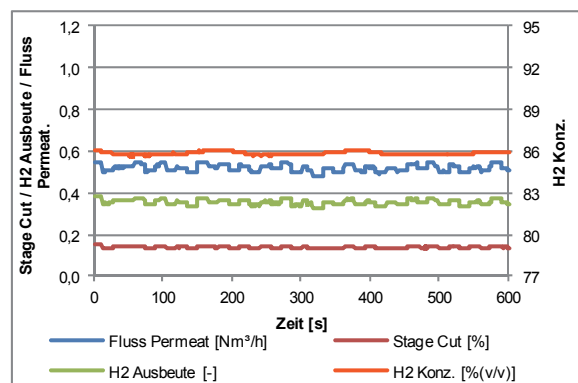
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 50°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150114



Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150114

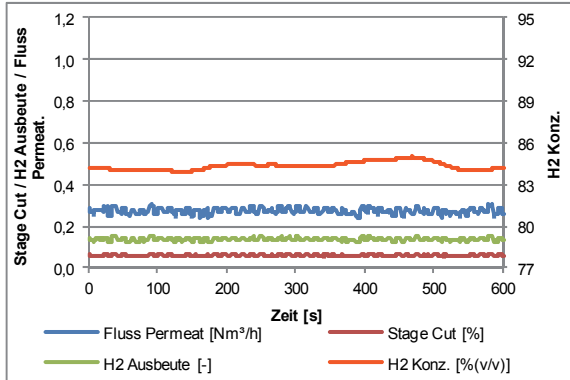


Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150114

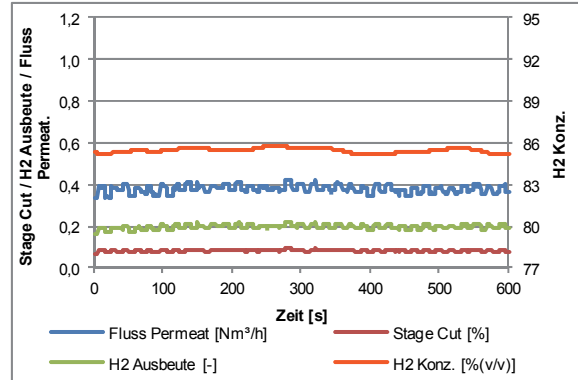


Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 50°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150114

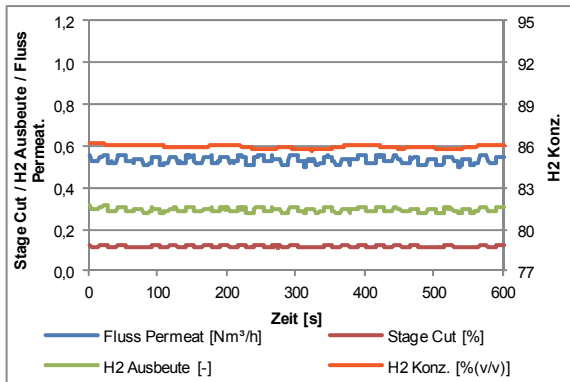




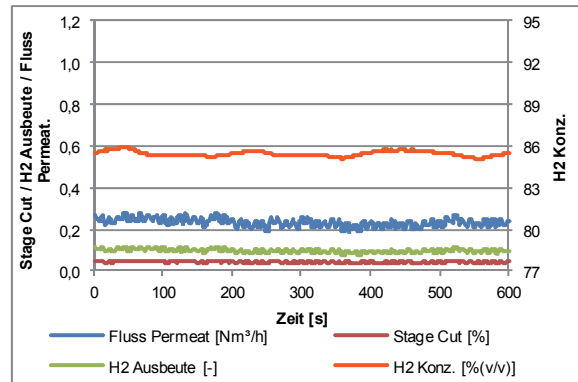
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B /50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150114



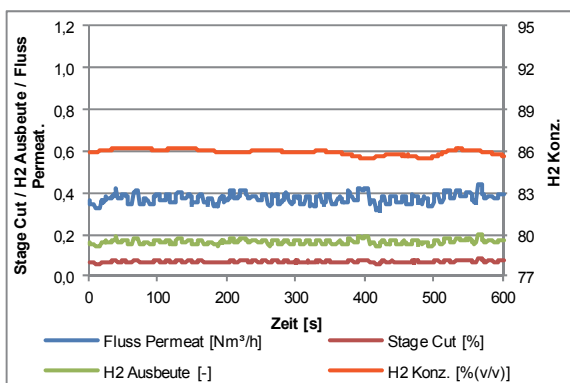
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B /50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150114



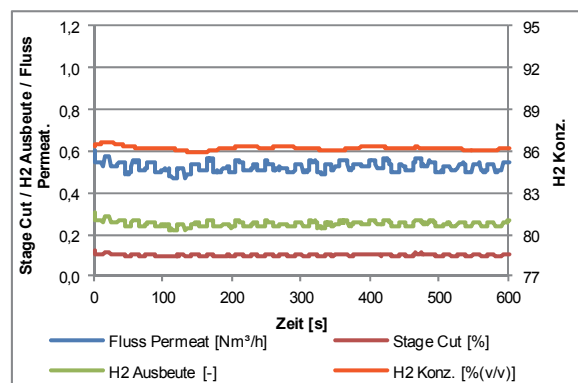
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B /50°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150114



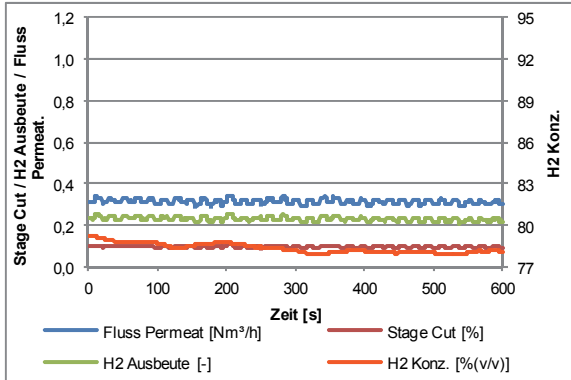
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B /50°C Betriebstemperatur /100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150114



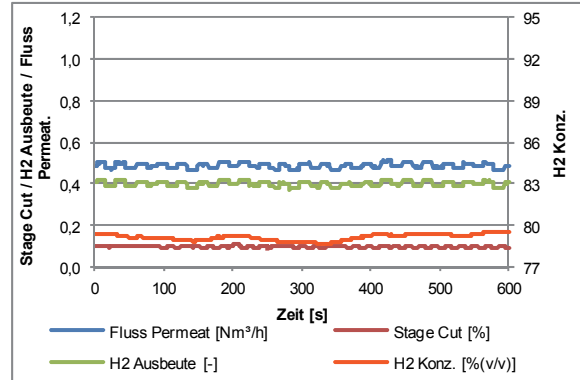
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B /50°C Betriebstemperatur /100 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150114



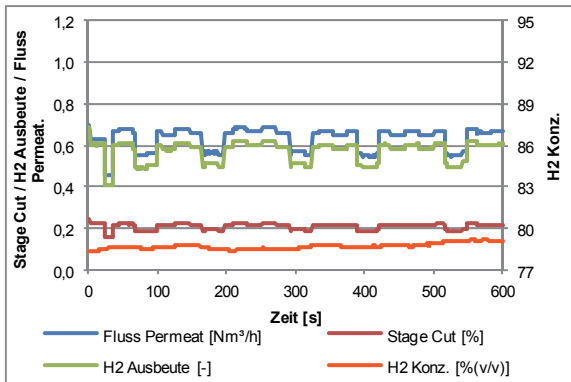
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B /50°C Betriebstemperatur /100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150114



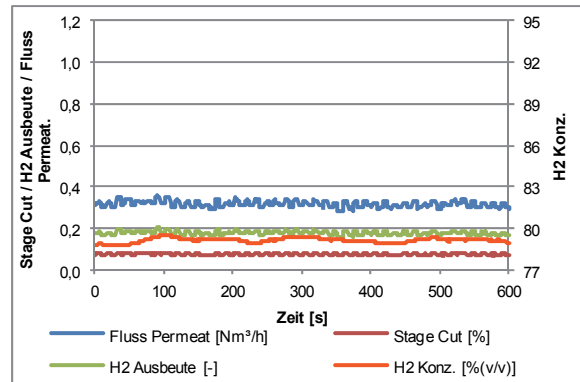
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



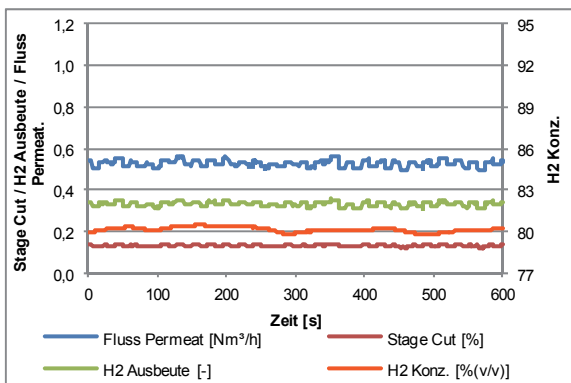
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150115



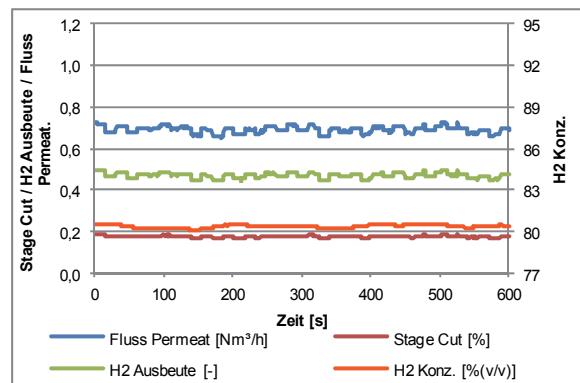
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150115



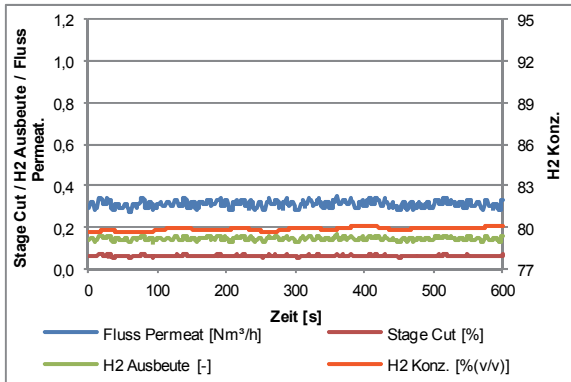
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



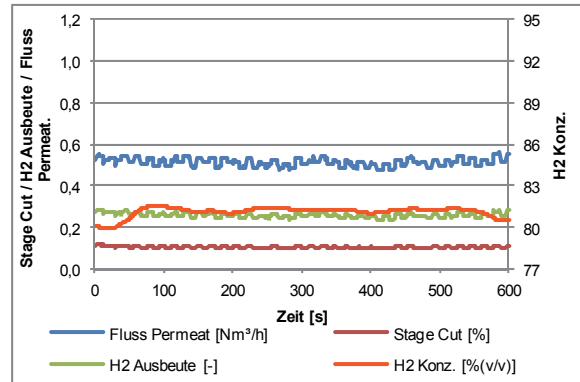
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10bar Druckdifferenz / 20150115



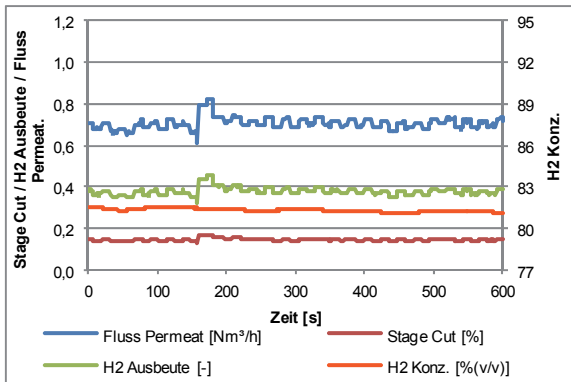
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13bar Druckdifferenz / 20150115



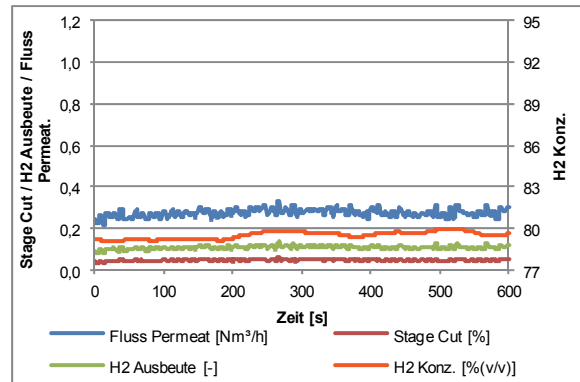
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



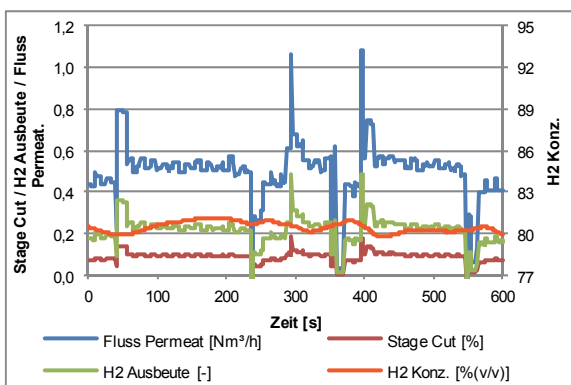
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10bar Druckdifferenz / 20150115



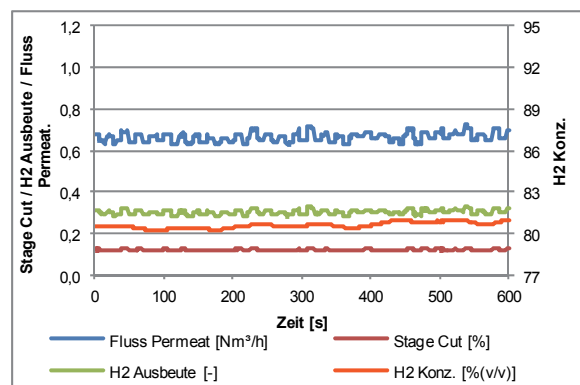
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13bar Druckdifferenz / 20150115



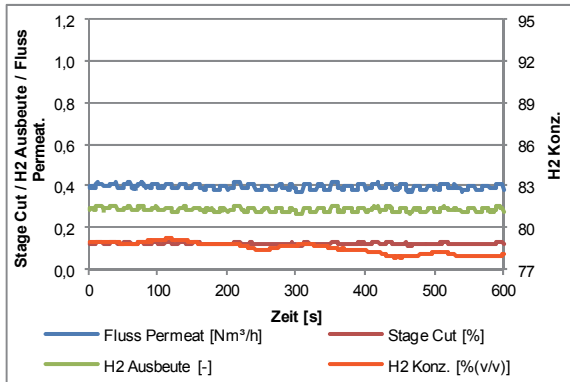
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



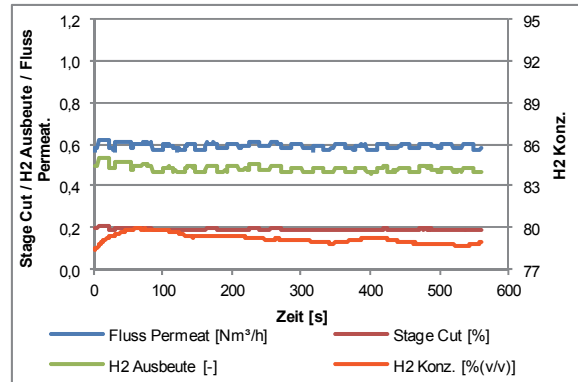
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150115



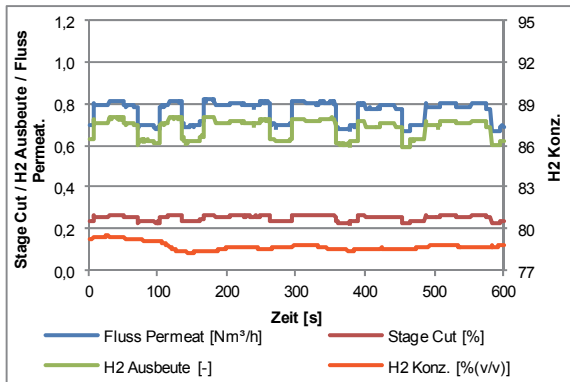
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 70°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150115



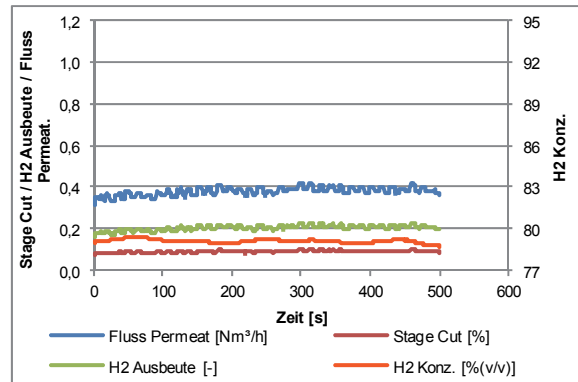
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



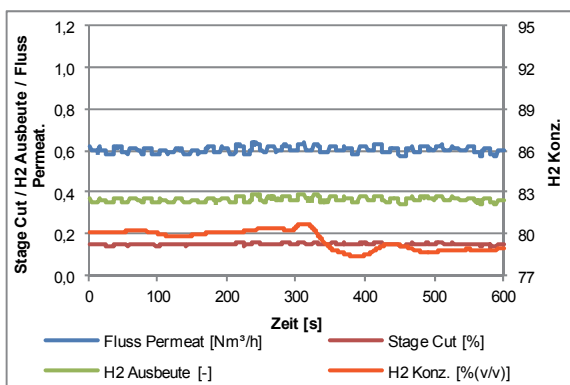
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 10 bar Druckdifferenz / 20150115



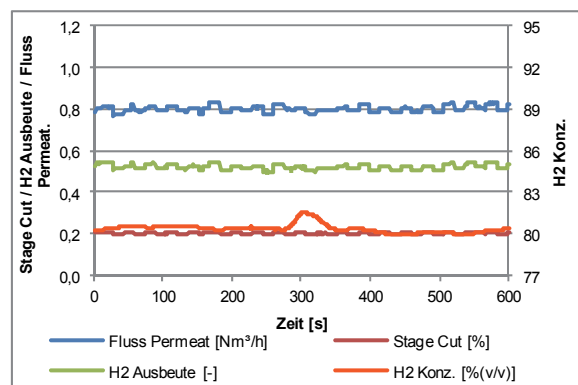
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 55 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150115



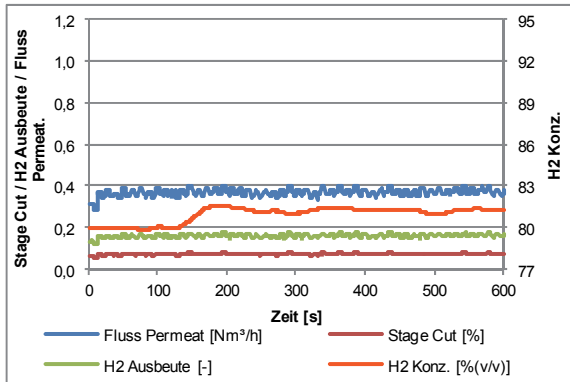
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



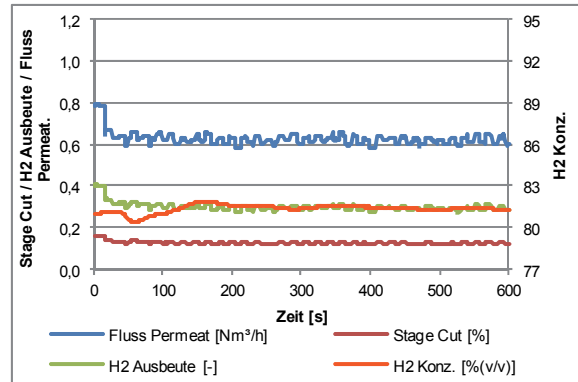
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 10bar Druckdifferenz / 20150115



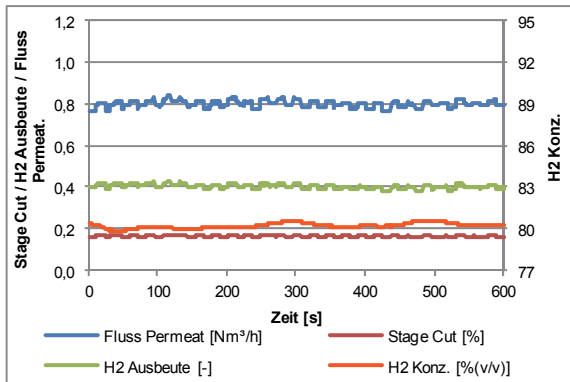
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 70 % Leistung / 13bar Druckdifferenz / 20150115



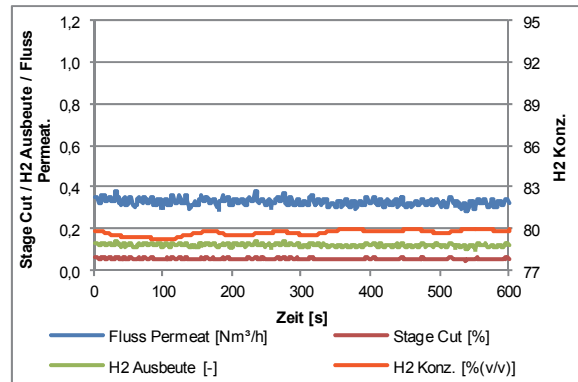
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



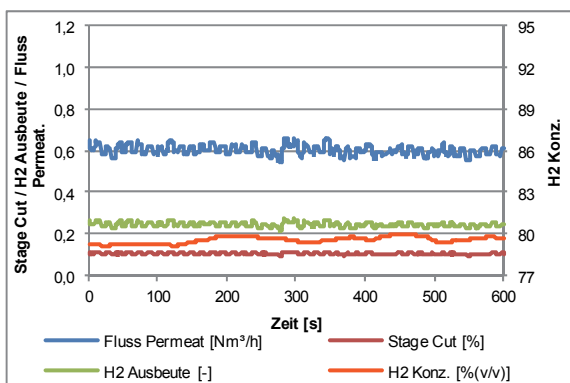
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 10bar Druckdifferenz / 20150115



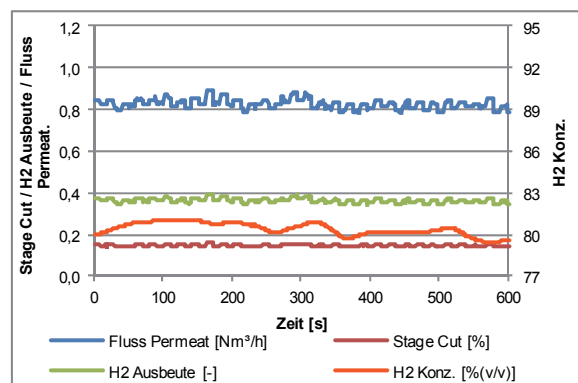
Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 85 % Leistung / 13bar Druckdifferenz / 20150115



Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 7 bar Druckdifferenz / 20150115



Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150115



Datenpunkt Parametervariation: einstufig / AL-Modul B / 80°C Betriebstemperatur / 100 % Leistung / 13 bar Druckdifferenz / 20150115

## Lebenslauf

Dipl.-Ing. David Konlechner  
Obermüllnerstraße 2A/4/2  
1020 Wien Österreich

Tel.: +43 699 11 77 99 33

Mail.: [davidkonlechner@hotmail.com](mailto:davidkonlechner@hotmail.com)



## PERSÖNLICHES

Geburtsdatum: 28. November 1981  
Staatsbürgerschaft: Österreicher  
Familienstand: verheiratet  
Bekenntnis: römisch-katholisch

## ARBEITSERFAHRUNG

### KON Chemical Solutions e.U.

Adresse Obermüllnerstraße 2A/4/2, 1020 Wien, Österreich  
Zeitraum seit November 2013  
Branche Ingenieurbüro (Beratende Ingenieure)  
Tätigkeit Inhaber

### Technische Universität Wien/Institut für Verfahrenstechnik

Adresse Getreidemarkt 9, 1060 Wien, Österreich  
Zeitraum April 2012 bis März 2015  
Branche Forschungseinrichtung  
Tätigkeit Projektassistent

### MME Chemical Solutions OG

Adresse Seestadtstraße 27, 1220 Wien, Österreich  
Zeitraum September 2012 bis Dezember 2013  
Branche Ingenieurbüro (Beratende Ingenieure)  
Verantwortung Inhaber/gewerberechtl. Geschäftsführer

### SMS Siemag Process Technologies GmbH

Adresse Daffingerstraße 4, 1030 Wien, Österreich  
Zeitraum Mai 2008 bis März 2012  
Branche Anlagenbauer Verantwortung Projekt  
Verantwortung Prozessingenieur

### Andritz AG

Adresse Eibelsbrunnergasse 20, 1121 Wien, Österreich  
Zeitraum Februar 2007 bis September 2007  
Branche Anlagenbauer  
Verantwortung Freier Dienstnehmer

### **PATENTE**

#### Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Eisen(III)chloridlösung

Nummer WO 2011/072318A1  
Veröffentlichung 23. Juni 2011

#### Aufbereitung chlorhaltigen Eisenoxids

Nummer WO 2013/045692A1  
Veröffentlichung 4. April 2013

### **AUSBILDUNG**

#### Technische Universität Wien/Institut für Technische Chemie

Adresse Getreidemarkt 9, 1060 Wien, Österreich  
Zeitraum Oktober 2003 bis April 2008  
Studienrichtung Technische Chemie/Chemische Prozess- und  
Umwelttechnik  
Abschluss Diplom-Ingenieur

#### Präsenzdienst

Adresse Raab-Kaserne, 3512 Mautern, Österreich  
Zeitraum September 2002 bis April 2003

#### HTBLuVA St. Pölten/Wirtschaftsingenieurwesen

Adresse Waldstraße 3, 3100 St. Pölten, Österreich  
Zeitraum September 1997 bis Juni 2002  
Abschluss Matura

## PERSÖNLICHE FERTIGKEITEN UND ZERTIFIKATE

### Sprachen

Deutsch	Muttersprache
Englisch	Verhandlungssicher

### Allgemein beideter und gerichtlich zertifizierter Sachverständiger

- Chemische Verfahrenstechnik (51.08)
- Maschinen, Anlagen für chemisch-technische Bearbeitung (60.57)
- Technisch-kommerzielle Bewertung von Maschinen, Anlagen, Geräten, Instrumenten (60.97)

### Befähigungsprüfung Ingenieurbüro Beratende Ingenieure

- Technische Chemie
- Verfahrenstechnik
- Wirtschaftsingenieurwesen im Maschinenbau

### Weitere Fertigkeiten

- Führerschein A, B
- REFA-Ausbildung
- Snowboardlehrer-Ausbildung (ASA Level 1 Snowboard-Instructor)
- Sporttauchausbildung (PADI Advanced Open Water Diver)
- Jugendleiter (Pfadfinder und Pfadfinderinnen Österreichs, ruhend)