



Innovationsreport

IGF Forschungsvorhabennummer: 17185 N

Steigerung der Qualität von Reformat- und Rohbiogas durch CO2-Abtrennung mittels Druckwasserwäsche in Membrankontaktoren

Laufzeit: 01.09.2012 - 30.11.2015

Beteiligte Forschungsstelle(n): 1. Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. Bereich Luftreinhaltung & Prozessaerosole Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. Bliersheimer Straße 58 - 60 47229 Duisburg

Bereich Industrielle Gemeinschaftsforschung www.iuta.de/igf

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Steigerung der Qualität von Reformat- und Rohbiogas durch CO₂-Abtrennung mittels Druckwasserwäsche in Membrankontaktoren

der Forschungsstelle

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)

Das IGF-Vorhaben 17185 N der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Duisburg, 01.06.2016

Monika Vogt

Ort, Datum

Name und Unterschrift des Projektleiters an der (ggf. federführenden) Forschungsstelle

Inhalt

1	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung			
	1.1	1 A	nlass für den Forschungsantrag und Ausgangssituation	3
	1.2 Stand der Forschung		and der Forschung	5
		1.2.1	CO ₂ -Abscheidung	5
		1.2.2	Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität	7
		1.2.3	Reinigung von Produktgas aus Reformierungsprozessen	9
		1.2.4	Membrankontaktoren	13
2		Darste	llung der verwendeten Methoden und erzielten Ergebnisse	23
	2.	1 Be	estimmung des Gesamtwiderstands K _{ol}	23
	2.2	2 E>	perimentelle Aufbauten	27
		2.2.1	Herstellung der Kontaktormodule	27
		2.2.2	Versuchsanlage	30
	2.3	3 M	embranauswahl	40
		2.3.1	Bestimmung der transmembranen Druckdifferenz	41
		2.3.2	Fouling und chemische Beständigkeit	43
	2.4	4 CI	-D-Simulation	44
		2.4.1	Membrankontaktoren mit Zentralrohr	44
		2.4.2	Membrankontaktoren mit seitlicher Zu- und Abführung der Waschflüssigkeit	49
	2.5	5 U	ntersuchungen zur CO ₂ -Abscheidung	56
		2.5.1	Bestimmung des Permeatflusses für CO ₂	58
		2.5.2	Abscheidung von CO_2 aus Modellgas 50 % CO_2 in N_2	61
		2.5.3	Abscheidung von CO_2 aus Modellgas CO_2 -CH ₄	68
		2.5.4	Abscheidung von CO_2 aus Modellgas CO_2 -H ₂	74
	2.6	5 So	ale-up des Membrankontaktors	76
3		Gegen	überstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse	78
4		Verwe	ndung der Zuwendung	85
	4.2	1 N	otwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	85
	4.	.2 D	arstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der	0.5
_	eı	rzielten	i Ergebnisse	85
5		Fortge	schriedener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	87
6		Literat	ur	89

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Das Vorhaben befasst sich mit der Abscheidung von CO₂ aus Produktgasen wie Reformat- oder Rohbiogas mit dem Ziel einer besseren Produktgasqualität. Hierfür soll die Druckwasserwäsche (DWW) zur Abscheidung von CO₂ weiterentwickelt werden, indem einerseits das Druckniveau gesteigert wird, andererseits Membrankontaktoren als Stoffaustauschapparate eingesetzt werden.

1.1 Anlass für den Forschungsantrag und Ausgangssituation

Die Minderung des CO_2 -Ausstoßes ist eine zentrale Forderung zur Verringerung schädlicher Emissionen und zur Begrenzung des Klimawandels. Diese Minderung soll durch die verbesserte Energienutzung, den Einsatz von regenerativen Energiequellen und dem Ausbau einer Energieversorgung auf Basis nachwachsender Rohstoffe erreicht werden. Ein großes Potenzial bieten die Erzeugung H₂- oder CH₄-reicher Brenngase in Reformierprozessen sowie die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz [BMU 2010, UBA 2010]. Beides ist Bestandteil des von der Bundesregierung verabschiedeten integrierten Energie- und Klimaprogramms [BMWI 2007].

Die Relevanz von Nachhaltigkeit und Ökologie nimmt auch für Unternehmen des produzierenden Gewerbes sowie der Energiebranche stetig zu. Der nachhaltige Einsatz von Energie sowie die Vermeidung von CO₂-Emissionen stellen entscheidende Einflussfaktoren für die zukünftige Wettbewerbsfähigkeit dar. Daher steigt die nationale und internationale Nachfrage nach energieeffizienten Produktions- und Energieumwandlungsverfahren sowie regenerativen Energiequellen. Vor diesem Hintergrund gewinnt z. B. der Ausbau von Reformierverfahren oder von Fermentationsprozessen unter Verwendung von Biomasse oder organischen Abfällen zur Erzeugung von Wasserstoff bzw. Methan als Ersatzbrennstoffe zunehmend an Bedeutung.

Die Klimaschutzziele der Bundesregierung sollen unter anderem durch die Förderung von Biogas als Substitutionsprodukt für Erdgas erreicht werden. Bis zum Jahr 2030 sind jährlich zehn Milliarden Kubikmeter Erdgas durch Biogas zu ersetzen [BMU 2010, UBA 2010]. Um die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz zu fördern, hat die Bundesregierung entsprechende Änderungen der Gasnetzzugangsverordnung (GasNZV 2010, letztmalig geändert am 31. August 2015) und der Gasnetzentgeltverordnung (GasNEV 2010, letztmalig geändert am 28. Juli 2015) beschlossen.

In Abbildung 1 sind die Entwicklung der Einspeisekapazität von Biogas in das deutsche Erdgasnetz sowie der Anlagenanzahl dargestellt. Trotz des erkennbar starken Ausbaus an Einspeisekapazitäten in den vergangenen Jahren beträgt die bisher erzielte Einspeisung weniger als 10 % der angestrebten Erdgassubstitution, so dass mit einem weiteren Ausbau zu rechnen ist. Dies wird bestätigt dadurch, dass alleine für das Jahr 2015 die Inbetriebnahme weiterer 19 Aufbereitungsanlagen mit einer Kapazität 12.100 Nm³/h wurde von geplant (www.biogaspartner.de).



Abbildung 1: Entwicklung der Biogaseinspeisung in das deutsche Erdgasnetz (Quelle: www.biogaspartner.de)

Sowohl bei der Aufbereitung des Produktgases bei Reformierprozessen (Reformatgas) als auch des Rohbiogases auf Erdgasqualität ist unter anderem eine Abtrennung von CO₂ zum Erreichen der Qualitätsanforderungen notwendig [Klinski 2006, Boukis 2005, Franck 1979]. Die VDI-Richtlinie 3896 "Emissionsminderung – Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität" beschreibt den Stand der Technik von Minderungsmaßnahmen für Emissionen. Sie nennt darüber hinaus Emissionswerte und erläutert, wie diese Parameter zu messen sind [VDI 2015].

Zukünftig wird auch die katalytische Synthese von Brennstoffen (z.B. Methan) oder Basischemikalien (z.B. Methanol oder Harnstoff) aus CO_2 und damit die Frage, welche Qualitätsanforderungen an die Reinheit des CO_2 zu stellen sind, an Bedeutung gewinnen.

Die Verringerung der CO_2 -Emissionen erfordert also gleichermaßen eine effizientere Umwandlung von Primärenergie, den Ausbau der regenerativen Energieerzeugung z.B. aus Biomasse und eine optimierte Abscheidung von CO_2 aus Produkt- und Abgasen mit der Option einer anschließenden Verwertung des abgeschiedenen CO_2 .

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 CO₂-Abscheidung

Die CO₂-Abtrennung aus Produkt- oder Abgasen wird überwiegend mittels Gasabsorption unter Verwendung von chemischen oder physikalischen Waschmitteln durchgeführt. Die Effektivität der Gasreinigung hängt dabei von der unterschiedlichen Löslichkeit des CO₂ im Waschmittel unter Absorptions- und Desorptionsbedingungen ab. Bei einem hohen CO₂-Partialdruck weist die physikalische Absorption (Physisorption) gegenüber der Chemisorption Vorteile auf.

Bei der chemischen Absorption (Chemisorption) reagieren die eingesetzten Waschmittel wie z.B. eine wässrige Lösung von Monoethanolamin (MEA) während der Absorption chemisch mit CO2 sowie weiteren sauren Gasbestandteilen. MEA weist eine hohe Selektivität und Abscheiderate für CO₂ auf. Die Reaktionen sind exotherm und umkehrbar. Daher wird zur Regeneration der Waschmittel thermische Energie benötigt, die 70 bis 80 % des gesamten Energiebedarfs des Gasreinigungsprozesses entspricht [Notz 2009]. Dieser hohe Energiebedarf (ca. 4 MJ/kg abgeschiedenem CO₂) ist neben der eingeschränkten chemischen Stabilität und den Umweltauswirkungen der bisher eingesetzten chemischen Waschmittel der Grund, weshalb intensiv nach alternativen Waschmitteln sowie Verfahrenstechniken zur CO₂-Abtrennung aus Abund Produktgasen gesucht wird [Vogt 2010].

Umweltfreundlicher ist die Druckwasserwäsche (DWW), bei der CO_2 überwiegend physikalisch gelöst und nur zu einem geringen Anteil (~1 %) chemisch gebunden ist. Die Absorptionskapazität von Wasser für CO_2 und andere Gasen ist stark vom Druck abhängig und liegt bei Umgebungsdruck deutlich unter der von chemischen Waschmitteln. Deshalb werden entweder hohe Absorptionsdrücke oder hohe Waschmittelmengen benötigt, um mit der Chemisorption vergleichbare CO_2 -Abscheideraten zu erreichen.

Bei der Druckwasserwäsche (DWW) erfolgt die Regeneration und damit Freisetzung des CO₂ durch Entspannung auf einen niedrigeren Druck oder Temperaturerhöhung. Zur Regeneration wird keine oder nur wenig thermische Energie benötigt. Gerade in Verbindung mit Prozessen, bei denen Gase mit einem hohen CO₂-Partialdruck entstehen, zeigt die Druckwasserwäsche besondere Effizienz. Nachteilig ist es aber, wenn das zu reinigende Gas auf den Absorptionsdruck zu komprimieren ist. Die DWW ist daher vor allem dort wirtschaftlich einsetzbar, wo entweder das zu reinigende Gas bereits mit einem Vordruck vorliegt oder das Produktgas bei einem höheren Druck vorliegen soll. Dies ist z.B. bei der Reinigung von Erdgas (Gas Sweetening), bei der Kohlevergasung

-hydrierung sowie bei der Reformierung organischer Ausgangsstoffe der Fall.

Aufgrund des hohen Drucks im Erdgasnetz (Hochdruck- bzw. Fernleitungsnetz von 20 bis zu 120 bar) hat die DWW auch für die Biogasreinigung zur Einspeisung in das Erdgasnetz Bedeutung. Bei niedrigeren Drücken von unter 10 bar ist sie bei der Entfernung von CO_2 und H_2S aus Rohbiogas bereits heute Stand der Technik [Klinski 2006]. Eine Optimierung der DWW zur CO_2 -Abscheidung bei Absorptionsdrücken oberhalb von 50 bar für dezentrale Anlagen mit Rohgasvolumenströmen von 100 bis 1.500 m_N³/h erfolgte bisher allerdings nicht.

Durch die Absorption bei höherem Druck lassen sich deutlich größere Beladungen des Wassers mit CO₂ erreichen als bei Normaldruck. In der Tabelle 1 sind für Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen Werte für die CO₂-Löslichkeit angegeben.

[nach Kohl 1997]			
Druck [bar]	[g CO ₂ /kg Wasser] 20 °C	[g CO ₂ /kg Wasser] 40 °C	[g CO ₂ /kg Wasser] 60 °C
1	2	1	1
5	7	5	3
10	13	8	6
20	26	17	13
25	32	20	15
30	37	23	18
40	48	31	23
50	60	39	28
75	65	50	39
100	66	54	45

Tabelle 1:	CO2-Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen
	[nach Kohl 1997]

Aus Abbildung 2 ist erkennbar, dass in dem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C, der für die Gasabsorption typisch ist, die Löslichkeit von CO_2 in Wasser bis zu einem Druck von ca. 50 bar linear zunimmt. Eine weitere Drucksteigerung in einem Absorptionsprozess führt dagegen nur noch zu einer geringfügigen Steigerung der CO_2 -Löslichkeit und damit der CO_2 -Abscheidung.



Abbildung 2: Abhängigkeit der CO₂-Löslichkeit in Wasser vom Druck bei 10 bis 100 °C [Seibt 1999] Die Löslichkeit weiterer Gasbestandteile von Rohbiogas bzw. Reformatgas in Wasser ist demgegenüber deutlich geringer (CH₄: 0,023 g/kg Wasser, CO: 0,028 g/kg, H₂: 0,0016 g/kg, N₂: 0,0018 g/kg und O₂: 0,042 g/kg bei 1 bar und 20 °C) [www.engineeringtoolbox.com].

Bei der chemischen Absorption mit einer 30 Massen-% MEA-Lösung wird technisch eine Beladungsdifferenz des Waschmittels von 0,2 mol CO_2 /mol Amin (0,14 g CO_2 /g Amin) zwischen Absorber und Desorber erreicht. Es ergibt sich eine Abscheidung von 43 g CO_2 /kg Waschmittel. Die CO_2 -Abscheidung entspricht damit beispielsweise der einer DWW mit einer Absorption bei 50 bar und 20 °C und einer Desorption bei 25 bar und 60 °C. Sowohl das gereinigte Biogas als auch das abgetrennte CO_2 fallen bei höherem Druck an und können nach einer Gastrocknung z.B. durch Kondensation weiter verwertet werden.

Durch eine Steigerung des Absorptionsdrucks nimmt bei Wasser und anderen Waschmitteln also die Löslichkeit für CO₂ deutlich zu. Während bei der Chemisorption für die Regeneration des Waschmittels ein beträchtlicher Energiebedarf besteht, das Waschmittel einer Degradation unterliegt und über den Kopf von Absorber- und Desorberkolonne emittiert wird, bietet die DWW diesbezüglich deutliche Vorteile. Sie unterliegt keinen umfangreichen immissionsschutz- sowie wasserrechtlichen Regelungen und verursacht vergleichsweise niedrige Betriebskosten. Damit ist die DWW unter bestimmten Bedingungen mit der Chemisorption konkurrenzfähig.

Eine Optimierung der DWW zur CO₂-Abscheidung für verschiedene industrielle Anwendungsgebiete erfolgte bisher nicht. Optimierungsbedarf besteht dabei in erster Linie hinsichtlich der Kolonnendimensionen bei der DWW.

Hier setzt das FuE-Vorhaben an, in dem die spezifischen Vorteile von Membrankontaktoren gegenüber Absorptionskolonnen mit strukturierten Packungen oder Füllkörpern wie

- höhere Packungsdichte und damit deutlich kompaktere Bauform
- geringere Co-Absorption von Gaskomponenten wie CH₄ und H₂
- Last unabhängige Stoffaustauschfläche sowie
- keine Belastungsgrenzen wie Fluten und Entnetzen

genutzt werden. Durch den Einsatz einer DWW mit Membrankontaktoren werden vor allem bessere Produktgasqualitäten und eine höhere Reinheit des CO₂ erwartet. Dies soll durch das Forschungsvorhaben gezeigt werden. Eine hohe Reinheit ist für die Verwertung von Produktgas sowie CO₂ unverzichtbar.

1.2.2 Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität

Ein Anwendungsgebiet der DWW zur CO₂-Abscheidung ist auch die Aufbereitung von Rohbiogas zur Einspeisung in das Erdgasnetz. In einem Fermenter wird durch Umsatz von organischem Substrat Roh-Biogas erzeugt, das durch eine Gasaufbereitung auf die Qualitätsstandards von Erdgas gebracht werden muss. Hierfür ist neben dem Entfernen von Wasser, Schwefelwasserstoff (H₂S) und weiteren Spurengasen (Stickstoff, Sauerstoff, verschiedene Schwefelverbindungen wie Mercaptane, Wasserstoff, verschiedene Kohlenwasserstoffe wie Formaldehyd oder Toluol sowie Ammoniak) vor allem eine Abtrennung von Kohlendioxid (CO₂) notwendig, damit die gewünschten Heizwerte von Erdgas L bzw. H erreicht werden können. Ferner ist eine Kompression auf den jeweiligen Druck des Gasnetzes am Einspeisepunkt durchzuführen, wobei dies in der Verantwortung der Netzbetreiber liegt. Der Transport von Erdgas erfolgt in der Regel über Hochdruck-Ferngasleitungen bei Drücken von 20 bis 120 bar je nach Alter des Gasnetzes [Klinski 2006].

Vor der Aufbereitung besteht Biogas aus einem mit Wasserdampf gesättigten Gasgemisch mit den Hauptkomponenten Methan (45 bis 60 Vol-%) und Kohlendioxid (40 bis 55 Vol-%) [VDI 2015]. Zur Entschwefelung und zur Entfernung von Ammoniak gibt es verschiedene Möglichkeiten über vorgeschaltete ad- oder absorptive Verfahren, die auch kombiniert angewandt werden können. Um den Methananteil auf das Niveau von Erdgas anzuheben, werden Verfahren zur selektiven Abscheidung von CO₂ aus dem Biogas benötigt. Als Verfahrensalternativen stehen hier die Druckwechseladsorption sowie die Druckgaswäsche mit Wasser und weiteren physikalischen Waschmitteln wie Genosorb® zur Verfügung. Chemische Absorptionsverfahren unter Verwendung wässriger Aminlösung z.B. mit MEA und DEA werden in der Regel drucklos betrieben. Mit einer drucklosen chemischen Wäsche lässt sich die CH₄-Konzentration im CO₂ (Methanschlupf) auf unter 0,1 Vol-% begrenzen. Das gereinigte Biogas enthält noch weniger als 0,5 Vol-% CO₂. Daneben sind weitere Verfahren wie die kryogene Gastrennung oder die Gastrennung durch Membranen in der Entwicklung [VDI 2015].

Bei den bereits heute einspeisenden projektierten Biogasanlagen bzw. kommen 60 Druckwasserwäschen, 57 Aminwäschen, 37 Druckwechseladsorptionsanlagen (PSA), 17 physikalische Druckgaswäschen (Genosorb[®]), 15 Membrananlagen und eine Kryoanlage zum weiteren 22 Anlagen keine Einsatz. Bei werden Verfahrensangaben gemacht (www.biogaspartner.de).

In dem vorliegenden Forschungsvorhaben soll die CO_2 -Abtrennung durch DWW optimiert werden. Durch den Einsatz von Membrankontaktoren (MK) werden gegenüber einer konventionellen DWW mit Füllkörperkolonnen eine bessere Produktgasqualität (niedrigere CO_2 -Restkonzentration) und eine höhere Reinheit des abgetrennten CO_2 (niedrigerer Methanschlupf) erwartet.

Soll beispielsweise Roh-Biogas für die Einspeisung in das Erdgasnetz als Biomethan aufbereitet werden, müssen die Qualitätsanforderungen der Arbeitsblätter G 260 und G 262 des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfachs e. V. eingehalten werden. In Tabelle 2 sind die Qualitätsanforderungen zusammengestellt.

		Roh-Biogas	Biomethan	Lt. DVGW (G 260 bzw. 262)
	Methan	50 – 75 %	80 -99 %	Gem. Brennwert (Erdgas L oder H)
	Kohlendioxid	25 – 45 %	< 1- 5 %	< 6 %
	Wasser	2 – 7 %	< 0,3 mg/m³	< Kondensationspunkt
	Sauerstoff	< 2 %	0-0,5 %	0,5 / 3 % (feuchte / trockene Verteilungsnetze)
	Stickstoff	< 2 %	0 – 2 %	-
	Wasserstoff	< 1 %	< 500 ppm	< 5 %
	Schwefelwasserstoff	< 1 %	< 1 mg/m³	< 5 mg/ m³
Kohlenwasserstoffe		< 100 ppm	< 10 ppm	< Kondensationspunkt

 Tabelle 2:
 Biogasaufbereitung zu "Biomethan" [FNR 2008]

Ferner sind maximale Methanemissionen von 0,2 % in die Atmosphäre zulässig [EEG 2014]. Dies führt zu hohen Anforderungen hinsichtlich des zulässigen Methanschlupfes im Gasreinigungsprozess.

1.2.3 Reinigung von Produktgas aus Reformierungsprozessen

Die DWW kann besonders effizient bei Prozessen mit einem hohen Gasdruck eingesetzt werden. Dies ist beispielsweise bei der Kohlevergasung (bis zu 100 bar) und –hydrierung sowie bei verschiedenen Reformierungsverfahren der Fall [Damen 2006, Palo 2007, Dinjus 2004, York 2007, bine 2006, Franck 1979, Boukis 2005].

Von besonderer Bedeutung sind die Einsatzmöglichkeiten beim IGCC-Verfahren (Integrated Gasification and Combustion of Coal), welches als eines der aussichtsreichen Kraftwerkskonzepte für eine zukünftige CO_2 -arme Energieerzeugung mit Kohle gilt. Zentraler Verfahrensbestandteil ist auch hier eine Kohlevergasung mit Wasserdampf unter Druck (30 – 40 bar) (siehe Abbildung 3). Aufgrund der Wassergas-Shift-Reaktion

$$CO+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2 \tag{1}$$

sowie der Boudouard-Reaktion

$$CO_2 + C \leftrightarrow 2 CO$$
 (2)

(0)

bildet sich auch CO_2 (5 bis 15 Vol-%), welches neben anderen Gasbestandteilen vor einer Einspeisung in eine Gasturbine abgetrennt werden muss [BINE 2006]. Das Gas enthält je nach Verlauf der Vergasung sowie der oben genannten Reaktionen neben den Hauptkomponenten H₂ und CO_2 auch geringe Mengen an CO, CH_4 und H₂O sowie Spuren von H₂S. Für die Nutzung des H₂-Produktgasstroms in speziellen Gasturbinen zur Stromerzeugung sind die anderen Gaskomponenten abzutrennen. Hierfür wird bisher zur Abscheidung von Sauergasen wie CO_2 und H₂S bereits eine physikalische Wäsche unter Verwendung von RectisolTM (Methanol) eingesetzt [Wolf 2008]. Aber auch andere physikalische und chemische Waschmittel wie Selexol[®] (eine Mischung aus Dimethylethern des Polyethylenglykols) und MEA [Berstad 2010 und Damen 2010] werden für diese Applikation untersucht.



Abbildung 3: Prozessfließbild IGCC © Technische Universität München [BINE 2013]

Auch bei Reformierungsverfahren zur Herstellung von Synthesegas z.B. für die Methanolsynthese, die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren, die Oxosynthese sowie die Fischer-Tropsch-Synthese und weitere Anwendungsfälle (siehe Abbildung 4) liegen für die DWW attraktive Prozessbedingungen vor. Bei allen Reformierungsverfahren ist CO₂ in unterschiedlichen Konzentrationen Bestandteil des Produktgases und muss vor dessen Weiterverwendung abgetrennt werden (Tabelle 3). Die DWW ist auch geeignet, Schwefelverbindungen, die bei Reformierungsverfahren entstehen, abzuscheiden.

Die Anforderungen an die Gasreinigung richten sich dabei nach den Verfahren zur Verarbeitung des Produktgases. Wird beispielsweise ein Synthesegas aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid zur Herstellung von Dimethylether (DME) verwendet, so beträgt das notwendige Verhältnis H₂:CO eins. Bei der Methanolsynthese hingegen muss doppelt so viel Wasserstoff wie CO eingesetzt werden. Durch einen hohen CO_2 -Anteil im Synthesegas reduziert sich allerdings die Produkt-Ausbeute durch den Verbrauch an H₂ z.B. durch die Wassergas-Shift-Reaktion (siehe auch Reaktionsgleichung 8) bei entsprechenden Reaktionsbedingungen deutlich.

In der Industrie wird Wasserstoff in großer Menge im Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese und als Reduktionsmittel verwendet. Neben diesem hohen Wasserstoffbedarf in der Industrie von ca. 30 Mio. t weltweit gewinnt die Entwicklung von Brennstoffzellen und anderen Wasserstofftechnologien zur Energiebereitstellung an Bedeutung. Auch die stoffliche Verwertung von CO_2 im Sinn einer "grünen Chemie" bzw. " CO_2 to Chemicals" gewinnt in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung. Viele der hierfür untersuchten Reaktionen befassen sich mit der katalytischen Umsetzung von CO_2 mit H₂. Durch den zukünftig zu erwartenden höheren Wasserstoffbedarf ist zunehmend eine Maximierung der Wasserstoffausbeute das Ziel von Reformierungsprozessen. Das Produktgas besteht i.d.R. aus den Hauptkomponenten H₂, CO und CO_2 und die Abtrennung des CO_2 ist zur Verbesserung der Produktgasqualität, zur Vermeidung von Nebenreaktionen z.B. bei der Ammoniaksynthese bzw. zur Einstellung des notwendigen Stoffmengenverhältnisses für die anschließenden katalytischen Synthesen erforderlich.

Für fast alle Reformierungsverfahren gilt, dass die Prozesse unter hohem Druck (Tabelle 3) verlaufen. Daher ist hier für die CO₂-Abtrennung eine Druckwasserwäsche generell attraktiv. Selbst wenn zum Erreichen eines ausreichenden Abscheidegrades eine Kompression des Produktgases notwendig ist, kann dies energetisch vorteilhaft sein, da ein großer Anteil der Kompressionsarbeit vor allem für die Verdichtung vom Umgebungsdruck auf ca. 10 bar aufzuwenden ist. Der Energieaufwand zur Kompression auf ein höheres Druckniveau ist hingegen nur noch gering. Dies kann anhand der Formel für die isentrope Verdichtungsarbeit w_{is} für eine Kompression des Gases vom Ausgangsdruck p_1 bei einer Gastemperatur T_1 auf den variablen Enddruck p_2 unter Verwendung des gasspezifischen Isentropenexpontenen κ und der spezifischen Gaskonstante R nachvollzogen werden:



Abbildung 4: Verwendung von Produktgas aus der Reformierung

Für die Reformierung organischer Ausgangsstoffe zur Herstellung von Produktgas stehen verschiedene Verfahren wie die Dampfreformierung, die (thermische) partielle Oxidation und die autotherme Reformierung (Kombination aus Dampfreformierung und partieller Oxidation, auch Tandem-Reformierung) zur Verfügung [Damen 2006, Palo 2007, Dinjus 2004, York 2007, Franck 1979]. In Tabelle 3 sind die wesentlichen Prozessbedingungen einiger Reformierungsverfahren zusammengefasst.

Die Linde AG stellt beispielsweise Produktgas durch Dampfreformierung und partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder eine Kombination von beiden Verfahren (Tandem-Reformierung) her. Die Anlagen haben eine Kapazität von 1.000 Nm³/h bis über 100.000 Nm³/h. Die Produktgasreinigung erfolgt hier bereits über chemische und physikalische Wäschen zur Entfernung des Kohlendioxids [www.linde-engineering.com].

Generell ist auch vor einer kryogenen Trennung von Gasen beispielsweise bei der Zerlegung von Produktgas (Trennung von H_2 und CO) oder der Abtrennung von H_2 und Kohlenwasserstoffen aus Raffinerieabgasen eine Entfernung von sauren Gaskomponenten wie CO₂ von großer Bedeutung. Auch hier kommen Gaswäschen unter Verwendung verschiedener physikalischer und chemischer Waschmittel zum Einsatz.

Das Supercritical Water Reforming (SCWR) bietet die Möglichkeit, organische und vor allem stark wasserhaltige Abfälle in wasserstoffreiche Produktgase mit den wesentlichen Bestandteilen H₂, CO, CH₄ und CO₂ umzuwandeln. Das Verfahren ist mit der Dampfreformierung verwandt, läuft jedoch bei höheren Drücken und Temperaturen ab, so dass die Produktgase bei einem hohen Druck von ca. 270 bis 320 bar vorliegen. Der innovative Kern des SCWR-Verfahrens ist die praktisch unbegrenzte Löslichkeit organischer Moleküle sowie von Gasen in Wasser oberhalb des kritischen Punktes. Hingegen sinkt die Löslichkeit von anorganischen Komponenten. Die Reaktionen im überkritischen Wasser verlaufen demnach homogen mit einem sehr effektiven Wärme- und Stofftransport.

Der Anteil an CO₂ beträgt bis zu 30 Vol-% und lässt sich – wie auch der von anderen Gasen – durch Verfahrensvariationen in weiten Grenzen flexibel einstellen. Es ergibt sich ein sehr hoher CO₂-Partialdruck, der für die Abscheidung des CO₂ die Druckwasserwäsche (DWW) besonders attraktiv macht. Die Abtrennung von CO₂ aus dem Produktgas eines SCWR-Prozesses wurde bereits für Drücke bis 150 bar in einer DWW unter Verwendung von Füllkörpern vom Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt [Boukis 2005].

Prozess	Temperatur [°C]	CO ₂ [Vol-%]	Druck [bar]
IGCC	1000 – 1500	5 - 15	30 – 80
Dampfreformierung (DMR)	700 – 950	5-10	15 – 50
Thermal Partial Oxidation	1200 – 1500	5	25 – 85
Catalytic Partial Oxidation	800 – 900	10 - 20	-
Autotherme Reformierung (ATR)	850- 1000	10 - 15	bis 100 bar
Super Critical Water Reforming (SCWR)	650 – 850	15- 30	ca. 300 bar

Tabelle 3:Prozessbedingungen von Reformierungsverfahren [Damen 2006, Palo 2007,
Dinjus 2004, York 2007, BINE 2006, Franck 1979, Ahmed 1998]

Zu den Zielprodukten von Reformierungsverfahren gehören unter anderem Methan und Wasserstoff.

Methan für chemische Synthesen z.B. weist üblicherweise eine Reinheit von mindestens 99,5 Vol-% auf. Weitere Komponenten bei technischem Methan sind z.B. auf <500 ppmv CO₂ und < 2000 ppmv höhere Kohlenwasserstoffe begrenzt.

Technischer Wasserstoff, wie er als Brenngas, Reduktionsmittel oder für die Wärmebehandlung eingesetzt wird, weist eine Reinheit von 99,9 Vol-% auf.

Für die Verwendung von CO_2 gibt es anwendungsspezifische Qualitätsanforderungen. CO_2 in technischer Qualität für die Kunststoff- oder Papierindustrie, die Wasseraufbereitung oder als Trockeneis muss eine Reinheit von 99,7 Vol% aufweisen. Höhere Anforderungen sind z.B. für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie einzuhalten (99,9 Vol% CO_2) [www.airliquide.de].

1.2.4 Membrankontaktoren

In einem Membrankontaktor zur Gasabsorption findet ein diffusiver Stofftransport der Gaskomponenten durch die Poren der Membran statt. Es wird ein dispersionsfreier Stoffaustausch zwischen zwei fluiden Phasen erreicht, indem die im Stoffaustausch befindlichen Fluide (hier Wasser und Produktgas) durch eine poröse Membran getrennt aneinander vorbei geführt werden. Die Membran, mit ihren charakteristischen Eigenschaften wie Porengröße und Porosität, stellt dabei die für die Trennaufgabe erforderliche Phasengrenzfläche zur Verfügung. Bei herkömmlichen Kontaktapparaten wird diese z.B. durch Füllkörper oder strukturierte Packungen und Dispergieren der fluiden Phasen erzeugt.

Durch die Trennung der Phasen über eine konstante, definierte Phasengrenzfläche können die fluiden Ströme in einem Membrankontaktor unabhängig voneinander variiert werden. Deshalb wird unter anderem ein gutes Teillastverhalten erreicht und Belastungsgrenzen, die beim Betrieb von Packungskolonnen zu beachten sind (z. B. Benetzen bzw. Fluten bei strukturierten Packungen), brauchen nicht berücksichtigt werden. Das Verhältnis der fluiden Phasen (L/G-Verhältnis) kann daher so variiert werden, dass eine möglichst hohe Beladung des Wassers mit CO₂ erreicht wird. Dies ist vorteilhaft, da dadurch der Wassermassenstrom und damit der spezifische Energiebedarf des Absorptionsverfahrens reduziert werden.

Ein Membrankontaktor setzt sich üblicherweise aus einem Bündel von Hohlfasern in einem Gehäuse zusammen (siehe Abbildung 6). Dabei bilden sich zwei räumlich getrennte Bereiche aus, das Innere der Hohlfaser- bzw. Rohrmembranen (Lumen) sowie der Modulmantelraum. Es ist a priori unerheblich, welche Phase durch die Lumen der Hohlfasern geleitet wird und welche durch den Modulmantelraum.

Es sind je nach Durchmesser und Packungsdichte der Hohlfaser- bzw. Rohrmembranen sehr hohe volumenspezifische Kontaktflächen für den CO₂-Durchgang in das Wasser (5.000 bis 30.000 m²/m³) möglich und damit sehr effiziente und kompakte Austauschapparate realisierbar [Melin 2007]. Dadurch reduzieren sich die erforderlichen Baugrößen gegenüber Kolonnen mit strukturierten Packungen (250 bis 750 m²/m³). Neben der definierten, lastunabhängigen Stoffaustauschfläche ist das geringe und modular erweiterbare Anlagenvolumen ein Hauptvorteil von Membrankontaktoren. Durch den modularen Aufbau von Membrankontaktoren kann die Stoffaustauschfläche durch die Reihenschaltung mehrerer Module vergleichsweise einfach an die aktuelle Reinigungsaufgabe angepasst werden. Die kommerziell erhältlichen Membrankontaktor-

Module sind für Betriebsdrücke bis zu 10 bar zugelassen. Für die hier vorgesehenen hohen Absorptionsdrücke für die Abtrennung von CO₂ aus Reformat- oder Rohbiogas ist daher ein neues Kontaktormodul zu entwickeln.

Die Membran weist keine spezifischen Trenneigenschaften (Selektivität) auf, sondern dient ausschließlich zur Stabilisierung der Phasengrenzfläche. Vielmehr stellt die Membran einen zusätzlichen Widerstand für den Stoffdurchgang bei der Gasabsorption dar.

Der auf die Flüssigphase bezogene Gesamtwiderstand K_{OL} für den Stoffdurchgang eines Gases in einem Membrankontaktor ergibt sich zu [Atchariyawut 2006]:

$$\frac{1}{\mathsf{K}_{\mathsf{OL}}} = \frac{1}{\mathsf{k}_{\mathsf{L}}} + \frac{\mathsf{K}_{\mathsf{H}} \cdot \mathsf{d}_{\mathsf{a}}}{\mathsf{k}_{\mathsf{Membran}} \cdot \mathsf{d}_{\mathsf{ln}}} + \frac{\mathsf{K}_{\mathsf{H}} \cdot \mathsf{d}_{\mathsf{a}}}{\mathsf{k}_{\mathsf{G}} \cdot \mathsf{d}_{\mathsf{i}}}$$
(4)

mit	
K _{ol}	Gesamttransportwiderstand "overall liquid phase" [m/s]
К _н	Henry-Konstante [-]
k _g	Stofftransportkoeffizient für die Gasphase [m/s]
k _{Membran}	Stofftransportkoeffizient für die Membran [m/s]
k _∟	Stofftransportkoeffizient für die Flüssigphase [m/s]
d _a	Außendurchmesser Membran [m]
d _i	Innendurchmesser Membran [m]
$\mathbf{d}_{in} = \frac{\mathbf{d}_{a} - \mathbf{d}_{i}}{\ln \left(\frac{\mathbf{d}_{a}}{\mathbf{d}_{i}}\right)}$	mittlerer logarithmischer Membrandurchmesser [m]

Der Stoffübergang einer Gaskomponente i (hier CO₂) in einem Membrankontaktor von der Gasphase in die Flüssigphase erfolgt diffusiv und lässt sich unter Bezugnahme auf die Filmtheorie wie in Abbildung 5 dargestellt beschreiben.



Abbildung 5: Filmmodell des Stoffübergangs bei einer unbenetzten Porenmembran nach [Atchariyawut 2006]

Die Gaskomponente i liegt in einer Konzentration c_{i,Gas} in der Gasphase vor. In der gasseitigen Grenzschicht zur Membran sowie in den Membranporen bildet sich ein Konzentrationsgradient

aus, da die Gaskomponente durch die Membranporen zur Phasengrenzfläche mit der Flüssigphase diffundiert. Für den Stoffübergang ausschlaggebend ist die Differenz des chemischen Potenzials bzw. der Konzentration einer Komponente i an der Phasengrenzfläche von Gas und Flüssigphase. Diese Phasengrenzfläche befindet sich bei einer unbenetzten Porenmembran auf der der Flüssigphase zugewandten Membranfläche. Dort bildet sich ebenfalls eine Grenzschicht mit einem Konzentrationsgradienten der Gaskomponente i aus. Der Stoffübergang der Gaskomponente i in die konvektiv durchmischte Flüssigphase mit der Konzentration c_{i,Liquid} erfolgt ebenfalls diffusiv. Die Dicke der gas- und flüssigkeitsseitigen Grenzschichten (δ_G bzw. δ_L mit 5< δ <100 µm) ist dabei von verschiedenen Fluideigenschaften sowie den Strömungsparametern abhängig und in der Regel gegenüber der Wandstärke s der Membran vernachlässigbar [Brehm 2016].

Die Diffusion einer Gaskomponente i (hier CO₂) über die Phasengrenzfläche zwischen Gas und Wasser hinweg ist nach dem 1. Fick´schen Gesetz definiert als:

$$\mathbf{J}_{i} = -\mathbf{K}_{i} \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{p}, \mathsf{T}}$$
(5)

Die treibende Kraft für den diffusiven Stoffübergang des CO_2 und damit die Teilchenstromdichte J_i [mol/s] bei konstantem Druck p [bar] und konstanter Temperatur T [K] ist der Gradient des chemischen Potenzials μ_i [J/mol] über den Diffusionsweg x [m] zwischen Gas und Wasser. K_i [mol²s/kgm] bezeichnet einen stoffspezifischen Koeffizienten.

Zur praktischen Definition der Konzentrationsabhängigkeit wird das chemische Potenzial μ_i [J/mol] in einen konzentrationsunabhängigen μ_i^0 [J/mol] und einen konzentrationsabhängigen Summanden aufgespalten. Die Definition des konzentrationsabhängigen Terms erfolgt mit Hilfe der thermodynamischen Aktivität a_i der Komponente i:

$$\boldsymbol{\mu}_{i} = \boldsymbol{\mu}_{i}^{0} + \mathbf{R} \cdot \mathbf{T} \cdot \ln\left(\frac{\mathbf{a}_{i}}{\mathbf{a}_{i}^{0}}\right) \tag{6}$$

Für gelöste Stoffe, wie beispielsweise durch die Membranporen in das Wasser diffundierendes CO_2 , kann mit ausreichender Genauigkeit anstelle der Aktivität a_i die Konzentration c_i der im Wasser gelösten Gas-Komponente i verwendet werden, so dass sich mit dem Zusammenhang von chemischem Potenzial unter Standarddruck μ_i^0 , der allgemeinen Gaskonstante R (8,314 J/(mol K)) und der Temperatur T [K] ergibt:

$$\boldsymbol{\mu}_{i} = \boldsymbol{\mu}_{i}^{0} + \mathbf{R} \cdot \mathbf{T} \cdot \ln\left(\frac{\mathbf{c}_{i}}{\mathbf{c}_{i}^{0}}\right)$$
(7)

$$\Rightarrow \operatorname{mit} (2) \qquad \qquad \mathsf{J}_{i} = -\mathsf{K}_{i} \frac{\mathsf{RT}}{\mathsf{c}_{i}} \frac{\partial \mathsf{c}_{i}}{\partial \mathsf{x}} = -\mathsf{D}_{i} \frac{\partial \mathsf{c}_{i}}{\partial \mathsf{x}} \tag{8}$$

Hierbei bezeichnet D_i [m²/s] in Gleichung (8) die stoffspezifische Diffusionskonstante. Die Diffusionskoeffizienten in Gasen sind abhängig von Temperatur und Druck. Dabei verhalten sich der Diffusionskoeffizient und der Druck umgekehrt proportional.

Im Falle des Stoffaustauschs in Membrankontaktoren entspricht der Diffusionsweg x des CO₂ und anderer Gaskomponenten in erster Näherung der Wandstärke s der Membran unter Berücksichtigung der Gewundenheit bzw. Tortuosität τ der Poren (τ >1, auch Labyrinthfaktor).

$$\mathbf{X} = \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{S} \tag{9}$$

Für die Diffusion durch poröse Medien wie Membranen ist der effektive Diffusionskoeffizient D_e ausschlaggebend, der als makroskopische Größe die Diffusion durch den gesamten Porenraum der Membran erfasst. Berücksichtigt werden neben der Porosität ε und der Tortuosität τ auch die Konstriktivität δ , ein Maß für die Verlangsamung der Diffusion wegen einer erhöhten Viskosität durch die Nähe zur Porenwand in engen Poren. Sie ist eine Funktion von Porendurchmesser und Größe der diffundierenden Teilchen:

$$\mathsf{D}_{\mathsf{e}} = \frac{\mathsf{D} \cdot \varepsilon \cdot \delta}{\tau} \tag{10}$$

Die Berechnung des diffundierenden Teilchenstroms durch die Membran eines Kontaktors ist auf Grundlage des effektiven Diffusionskoeffizienten D_e nur möglich, wenn sowohl der Diffusionskoeffizient des diffundierenden Gases in den gasgefüllten Poren der Membran als auch die charakteristischen Parameter der Membran unter den jeweiligen thermodynamischen Bedingungen (Temperatur, Druck, Zusammensetzung des Gasgemisches) bekannt sind. Diese Daten liegen oft nicht vollständig vor.

Zur Charakterisierung von Membranen ist daher ferner die empirisch ermittelbare Permeabilität ausschlaggebend. Die Permeabilität P_i [m³/(m²·h·bar)] eines Membrankontaktors für eine Gaskomponente i ergibt sich aus

$$\mathsf{P}_{i} = \frac{\dot{\mathsf{m}}_{i}}{\Delta \mathsf{p}_{i} \cdot \mathsf{p}_{i}} = \frac{\mathsf{q}_{\mathsf{p},i}}{\mathsf{A} \cdot \Delta \mathsf{p}_{i}} \tag{11}$$

mit dem spezifischen Massenstrom der Gaskomponente \dot{m}_i [kg/m²·h] sowie dessen Dichte ρ_i [kg/m³], mit dem partiellen transmembranen Druck Δp_i [bar] der Gaskomponente i, dem Permeat-Volumenstrom der Gaskomponente $q_{p,i}$ [m³/h] und der effektiven Membranfläche A [m²]. Die



Stoffaustauschfläche kann näherungsweise der effektiven Membranoberfläche (unter Berücksichtigung der Porosität) gleichgesetzt werden, die der nicht benetzenden Phase – hier also dem Wasser – zugewandt ist. In Abbildung 6 ist das Funktionsprinzip des Membrankontaktors schematisch dargestellt.

Abbildung 6: Funktionsschema eines Membrankontaktors zur CO₂-Abtrennung

In Membrankontaktoren weist die Membran keine spezifischen Trenneigenschaften (Selektivität) auf, sondern dient ausschließlich zur Stabilisierung der Phasengrenzfläche. Eine Selektivität kann einzig durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der jeweiligen Gase durch die Membranporen hervorgerufen werden. Bei Gasgemischen kann es so zu einer konkurrierenden Diffusion von Gaskomponenten durch die Membranporen kommen [Baerns 1999]. Aufgrund der höheren physikalischen Löslichkeit wird im hier betrachteten Anwendungsfall bevorzugt CO₂ vom Wasser aufgenommen, da die anderen Gaskomponenten wie H₂ oder CH₄ weit weniger in Wasser löslich sind.

Die Stoffaustauschfläche ist grundsätzlich konstant und durch die Kontaktorgeometrie definiert, so dass eine sichere Vorhersage der Apparateleistung möglich ist.

Die Phasen treten in der porösen Membran miteinander in Kontakt, wobei durch die Auswahl des Membranwerkstoffes gezielt die Benetzung durch eine der beiden fluiden Phasen erreicht wird. Idealerweise sind für die Gasabsorption die Membranporen vollständig mit Gas gefüllt. Ein statischer wasserseitiger transmembraner Gegendruck verhindert das Übertreten des Gases und gewährleistet damit einen dispersionsfreien Stoffübergang über eine immobilisierte Phasengrenzfläche innerhalb der Membran. An dieser Phasengrenzfläche, die der Kontaktfläche der gasgefüllten Membranporen mit dem Wasser entspricht, findet der Stoffaustausch statt.

Einschränkend muss hier jedoch gesagt werden, dass die transmembrane Druckdifferenz (also der Druck zwischen Gas- und Waschmittelphase) über den gesamten Apparat innerhalb von engen Toleranzgrenzen gehalten werden muss, um sowohl einen Übertritt von Waschmittel in die Gasphase (Wetting) als auch einen Übertritt von Gas in das Waschmittel (Dispergieren) sicher zu vermeiden.

Der zulässige transmembrane Druck oder auch Durchbruchsdruck lässt sich dabei über eine modifizierte Form der Young-Laplace Gleichung beschreiben, in der die mittlere Porengröße d_p der Membran, die Oberflächenspannung σ des Waschmittels und der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Membran θ als Maß für die Benetzbarkeit der Membran durch das Waschmittel berücksichtigt werden:

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \sigma_{l} \cdot \cos \theta}{d_{p}}$$
(12)

Die Einhaltung des zulässigen transmembranen Drucks über die gesamte Länge eines Membrankontaktors ist dabei wegen des gas- und wasserseitigen Druckverlustes eine herausfordernde regelungstechnische Aufgabe.

Der qualitative gas- bzw. wasserseitige Druckverlauf und damit die transmembrane Druckdifferenz über der Länge des Kontaktormoduls sind in Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7: Druckverlauf im Gegenstrombetrieb eines Membrankontaktors [Melin 2007]

Durch die Auswahl eines hydrophoben Membranmaterials wie Polypropylen (PP) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) soll die Benetzung des Porenraumes durch Wasser sowie der Wasserübertritt in die Gasphase möglichst vermieden werden. Der wasserseitige transmembrane Überdruck gegenüber der Gasphase ist in Abhängigkeit vom Membranwerkstoff sowie der Porengröße auf Werte von ca. 0,5 bis 1 bar zu begrenzen. Weitere relevante Einflussfaktoren sind die aktuellen, lokalen hydrodynamischen Fluideigenschaften (Oberflächenspannung, Viskosität), die lokalen Strömungsgeschwindigkeiten (Druckspitzen) sowie die aktuellen Eigenschaften der Membran (Fouling, Änderungen der Porengröße bzw. Porosität). Aus diesem Grund ist in praktischen Anwendungen ein partielles Benetzen des Porenraums oft nicht zu vermeiden [Luis 2012, El-Naas 2010, Rongwong 2009].

Bei einem Überschreiten des zulässigen wasserseitigen transmembranen Drucks tritt Wasser in die Poren der Membran ein. Dadurch kommt es zu einer Reduzierung der Stoffaustauschfläche (Phasengrenzfläche). Bei einem Übertritt von Wasser in die Gasphase ist eine Bestimmung der Austauschfläche kaum noch möglich. In diesem Fall ist mit einer deutlich geminderten Gasabsorption zu rechnen [Vogt 2010, Gryta 2009, Gabelman 1999].

Für Membrankontaktoren sind mikroporöse Membranen mit möglichst kleinen Poren von <0,01 μm bis 0,2 μm geeignet. Zwar nimmt mit geringerem Porendurchmesser der zulässige transmembrane Druck für die nicht benetzende Phase zu, gleichzeitig erhöhen sich aber die Verblockungsneigung und der Transportwiderstand durch die Membran. Hier ist also eine Abwägung unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten erforderlich.

Die Gasabsorption in einem Membrankontaktor stellt einen quasistationären Fließprozess dar. Daher haben auch die Verweilzeiten der fluiden Phasen und die Betriebsweise des Membrankontaktors (L/G-Verhältnis) einen Einfluss auf die Absorption von CO₂ sowie die Co-Absorption anderer Gaskomponenten wie CH₄ [Melin 2007, Porcheron 2010, Marzouk 2010]. Üblicherweise ist der Stoffübergang an der Flüssigkeitsgrenzschicht der Membran bestimmend für die Geschwindigkeit der Gas-Absorption. So führen hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Wassers zu einer Minimierung der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht und damit des Stoffübergangswiderstands k_L . Hingegen führen hohe Gasgeschwindigkeiten zu einer kürzeren Kontaktzeit zwischen den fluiden Phasen. Für eine hohe CO₂-Abscheidung aus den zu reinigenden Rohgasen ist daher ein hohes L/G-Verhältnis anzustreben.

Bei den an der Versuchsanlage einstellbaren Volumenströmen für Gas und Wasser ist sowohl im Lumen als auch im Modulmantelraum mit einer laminaren Strömung zu rechnen. Eine Störung der laminar strömenden gas- und flüssigkeitsseitigen Grenzschicht ist daher nicht zu erwarten und das in Abbildung 5 dargestellte Modell zum Stoffübergang ist anwendbar.

Membrankontaktoren werden in einzelnen Branchen wie der chemischen Industrie, der Galvanikindustrie, der Aufbereitung von Kesselspeisewasser, der Erzeugung von Reinstwasser und in der Medizintechnik kommerziell eingesetzt [Melin 2007]. In der Medizintechnik z.B. kommen Membrankontaktoren in künstlichen Nieren oder künstlichen Lungen zum Einsatz und entsprechen dort dem Stand der Technik. In der Getränkeindustrie werden Membrankontaktoren zum Be- und Entgasen z.B. bei der Karbonisierung von Getränken, beim Austausch von CO₂ gegen N₂ sowie bei der Reduzierung des O₂-Gehaltes in der Bierproduktion eingesetzt (siehe www.cut-membrane.com sowie www.liquicel.com). In [Klaassen 2005] wird der Einsatz von Membrankontaktoren bei der Rückgewinnung aromatischer Komponenten aus Abwasser in der Chemischen und der Galvanik-Industrie beschrieben.

Ferner werden auch die Ammoniak-Rückgewinnung sowie die Rauchgasreinigung zur Abscheidung von Schwefeldioxid oder CO₂ als Applikationen vorgeschlagen. Membrankontaktoren zur Gastrennung werden allerdings bisher nur wenig eingesetzt und sind bislang noch Gegenstand von Forschungsarbeiten.

Kvaerner Oil & Gas haben in den letzten Jahren in Kooperation mit W. L. Gore & Associates GmbH und SINTEF einen Membrankontaktor-Wäscher zur Absorption von CO₂ aus Erdgas entwickelt [Herzog 2000, Hoff 2004]. Dabei wurde neben einer begleitenden Simulation die Maßstabsübertragung aus dem Labor zur Pilotanlage erfolgreich durchgeführt.

Die Absorption von CO_2 aus dem Kraftwerks-Abgas mit einem Membrankontaktor wurde in den Niederlanden untersucht. Dort wird das CO_2 zur Begasung von Treibhäusern genutzt. Dadurch wird der Ernteertrag um bis zu 25 % gesteigert [Feron 2002]. Als Waschmittel wird eine Eigenentwicklung (CORAL) verwendet. Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus Aminosäuresalzen. Diese sind laut den Autoren resistenter gegenüber einer oxidativen Zersetzung als z. B. MEA.

Insbesondere TNO in den Niederlanden arbeitet sehr intensiv an der Weiterentwicklung von Membrankontaktoren ihrer Anwendung (siehe auch www.tno.nl). Grundlegende und Untersuchungsergebnisse zum Stoffaustausch in Membrankontaktoren aus Polypropylen-Hohlfasern bei der Absorption von CO₂ in verschiedenen Aminosäurelösungen sind in [Kumar 2002] dargestellt. In [Porcheron 2010] werden aktuelle Untersuchungsergebnisse zur Materialauswahl für Membrankontaktoren für die Chemisorption von CO_2 aus Kraftwerksrauchgasen in alkanolaminhaltigen Waschmitteln vorgestellt. Die Untersuchungen wurden im Rahmen des von der Europäischen Union geförderten Projektes CESAR zur

Entwicklung eines Membrankontaktors mit einer Stoffaustauschfläche von 10 m² durchgeführt. Untersucht wurden verschiedene Membranen und Membranmaterialien bei Kontakt mit Monoethanolamin (MEA). Dies umfasste die Untersuchung der Gaspermeation, des Kontaktwinkels zwischen Membran und Waschmittel sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften von frischen und in MEA mit verschiedenen Temperaturprogrammen gealterten Membranen aus Polypropylen, PTFE, Nylon sowie Polyvinylidenfluorid (PVDF). Aus diesen Tests ergab sich ein Ranking mit PTFE als dem für diese Applikation am besten geeigneten Membranmaterial. Anschließend wurde in einem Laboraufbau auch die Abscheideleistung eines Hohlfaser-Membrankontaktors aus PTFE bei der Chemisorption in MEA untersucht. Aufgrund der positiven Versuchsergebnisse ist für die Konstruktion des Hohlfaser-Membrankontaktors mit der Stoffaustauschfläche von 10 m² als Membranwerkstoff PTFE ausgewählt worden.

In [Bouallou 2010] werden Untersuchungen von zwei Kompositmembranen mit einer nur für CO₂ durchlässigen Beschichtung auf einem porösen Substrat aus Polypropylen vorgestellt. Durch die Beschichtung wird der Membrankontaktor selektiv für die Abscheidung von CO₂ aus Gasgemischen wie Kraftwerksrauchgasen. Verglichen wurde eine Eigenentwicklung der Universität Nancy (Poly (1-trimethylsilyl-1-propyn) Layer auf PP) mit der kommerziell erhältlichen Membran Oxyplus [®] von Membrana (Polymethylpenten-Layer auf PP), die in Herz-Lungen-Maschinen zur Entfernung von CO₂ aus dem Blut eingesetzt wird. Durch die Beschichtung wird ein Übertritt von Waschmittel in die Membranporen und den Gasraum vermieden. Es wurden Laboruntersuchungen mit den wässrigen Lösungen von MEA, Methyldiethanolamin (MDEA) und Triethylentetraamin (TETA) durchgeführt. Die Laboruntersuchungen zeigten, dass mit den Kompositmembranen eine CO₂-Abscheiderate aus einem CO₂/N₂-Gemisch mit 5 bzw. 15 Vol.-% CO₂ von über 90 % erreichbar ist. Die Abscheiderate ist von der Dicke der Beschichtung, dem Waschmittel und vor allem den Geschwindigkeiten der fluiden Phasen abhängig. Die Autoren beschreiben, dass bei hohen Waschmittelgeschwindigkeiten die flüssigkeitsseitige Grenzschicht und damit der Stoffübergangswiderstand in das Waschmittel minimiert werden. Dadurch und durch die bessere Waschmittelverteilung im Mantelraum steigt die Abscheideleistung von CO₂. Durch eine hohe Gasgeschwindigkeit hingegen reduziert sich die Abscheideleistung, da die Kontaktzeit zwischen den fluiden Phasen abnimmt. Nachgewiesen wurde ebenfalls, dass eine Packungsdichte der Kapillarmembranen in den Modulen von mehr als 40% des angebotenen Rauminhalts die CO2-Absorption mindert. Dies wird auf die Bildung von bevorzugten Strömungskanälen um einzelne Bündel von Kapillarmembranen zurückgeführt.

In [Marzouk 2010] wird die Konstruktion und Fertigung eines Hohlfaser-Membrankontaktors mit Membranen aus expandiertem PTFE für die CO₂-Absorption aus Erdgas bei bis zu 50 bar in verschiedenen physikalischen und chemischen Waschmitteln dargestellt. Gezeigt werden auch Ergebnisse aus Laboruntersuchungen zur CO₂-Abscheidung, zur Selektivität sowie zur Permeabilität. Die Untersuchungsergebnisse stützten den hier vorgestellten Projektvorschlag, indem einerseits die Machbarkeit einer Gasabsorption in Membrankontaktoren unter höherem Druck gezeigt wird, andererseits die Vorteile von physikalischen gegenüber chemischen Waschmitteln bei höheren Betriebsdrücken verdeutlicht werden.

Einen aktuellen Überblick über den Stand der Forschung zur CO_2 Abtrennung mit Membrankontaktoren aus Gemischen mit H₂ (Precombustion) bzw. N₂ (Postcombustion) gibt [Luis

2012]. Als Herausforderung wird die Entwicklung von neuen, preiswerten Membranen gesehen, die das Problem des Wettings minimieren. Die Kontaktoren müssen unter realen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung untersucht werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit von Untersuchungsergebnissen verschiedener Kontaktoren (unterschiedliche Membranflächen und CO₂-Konzentrationen) wird die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten empfohlen.

In [Kimball 2013] wird ein technischer und wirtschaftlicher Vergleich zwischen dem Einsatz von Membrankontaktoren und konventionellen strukturierten Packungen in einem CO₂-Wäscher mit Amin haltigem Waschmittel vorgestellt. Die Analyse wird für ein 800 MW_e Kraftwerk durchgeführt und basiert auf einem Model für das Scale-up von Membrankontaktoren. Das Model wurde basierend auf Laboruntersuchungen erstellt und an einer Pilotanlage validiert. Neben den bekannten Vorteilen von Membrankontaktoren (z.B. höhere spezifische Stoffaustauschfläche) ergaben die Untersuchungen, dass die Kosten für Membrankontaktoren um mindestens 50 % reduziert werden müssen, um für die Rauchgasreinigung mit Packungskolonnen konkurrenzfähig zu werden. Für einen industriellen Einsatz müssen darüber hinaus weitere Untersuchungen zum optimalen Längen-/Durchmesserverhältnis, zur Lebensdauer der Membranen sowie zum Material und der Geometrie des Modulgehäuses durchgeführt werden.

[Chabanon 2013] beschreibt die Entwicklung des oben erwähnten Scale-up Modells für Membrankontaktoren. Als Grundlage dienten Laboruntersuchungen an einem Kontaktormodul mit PTFE Hohlfasern, an dem die CO₂-Absorption aus Gasgemischen in eine 30 M-% MEA-Lösung erprobt wurde. Die Untersuchungen wurden an einer Pilotanlage mit einer Membranfläche von 10 m² wiederholt und dienten zur Modellvalidation.

In der Arbeit von [Hoff 2013] wird ebenfalls ein Vergleich von Membrankontaktoren mit Packungskolonnen vorgestellt. Dabei wird neben der Anwendung zur Rauchgasreinigung von Kraftwerken auch die Erdgasaufbereitung betrachtet.

Verwendet wurde für die Simulationen ein Absorbermodell, das mit experimentellen Daten aus dem Betrieb eines Membrankontaktors validiert wurde. Berücksichtigt wurden vor allem die Einflüsse der gas- und waschmittelseitigen Druckverluste über der Kontaktorlänge und die sich daraus ergebenden Beschränkungen bei der Modulkonstruktion. Unter der Voraussetzung, dass das Waschmittel im Modulmantelraum strömt, das zu reinigende Gas hingegen durch das Lumen der Hohlfasermembranen, ergeben sich bei gleicher Abscheideleistung potentielle Einsparungen von 75 % der Baugröße gegenüber Packungskolonnen.

Attraktivere Betriebsbedingungen ergaben sich bei der CO_2 -Abscheidung zur Erdgasaufbereitung (gas sweetening mit 30 M-% MDEA, 70 bar, Reduzierung von 10 auf 2,5 % CO_2).

Bei der Auslegung von Membrankontaktoren stellen die gas- und waschmittelseitigen Druckverluste eine Herausforderung dar, damit über die gesamte Kontaktorlänge ein stabiler Betriebszustand (Vermeiden des Übertritts von Gas bzw. Waschmittel durch die Membranporen) gewährleistet werden kann. Daraus ergeben sich Beschränkungen hinsichtlich der Moduldimensionen sowie der Strömungsführung durch mehrere parallele bzw. serielle Module. In [Hoff 2014] wird ein rigoroses Modell für die Absorption von CO_2 in wässrigen Alkanolaminen in einem Membrankontaktor vorgestellt. Ziel der Simulationen ist es, den Stoffübergang auf der Waschmittelseite zu optimieren. Vorteilhaft ist es demnach, das Waschmittel durch den Modulmantelraum zu leiten. Die Simulationen ergaben, dass die Absorptionsrate von CO_2 in einem Membrankontaktor vor allem durch die Strömungsgeschwindigkeit des Waschmittels beeinflusst wird. Angestrebt werden sollte nach den Simulationsergebnissen eine Kontaktzeit von weniger als 1 s, da dadurch die Diffusion und die Penetration des gebundenen CO_2 in den Kern der Flüssigphase begünstigt werden.

Weiterer Untersuchungsbedarf wird bei der Optimierung der Membrangeometrie sowie dem Moduldesign gesehen. Für eine erfolgreiches Scale-up in unterschiedlichen Anwendungsgebieten müssen die Arbeiten zur Modellierung des Stoffübergangs in Membrankontaktoren fortgesetzt werden.

Auch die Veröffentlichung [Favre 2012] beschreibt den Einsatz von Membrankontaktoren zur chemischen Absorption von CO_2 in Post Combustion Capture-Anwendungen und befasst sich mit Beurteilungskriterien für den Vergleich mit Packungskolonnen. Als Benchmark für Packungskolonnen wird eine mittlere volumetrische Abscheidekapazität von 1 mol CO_2 /s und m³ Packungsvolumen angegeben.

Es wurden auch Studien zum Stofftransfer in Hohlfaser-Membrankontaktoren zur Gasabsorption mit Hilfe der Strömungssimulation durchgeführt. So berichtet [Shirazian 2009] von den Ergebnisse einer CFD-Simulation (Computational Fluid Dynamics) unter laminaren Strömungsbedingungen. Berücksichtigt wurde die Diffusion in axialer und radialer Richtung sowohl in der Membran, durch die Membran sowie im Modulmantelraum. Die Simulationsergebnisse wurden mit experimentellen Daten zur CO₂-Absorption in Wasser validiert. Die Simulationen bestätigten, dass die CO₂-Abscheidung mit steigendem Wasservolumenstrom verbessert wurde. Einen gegenläufigen Einfluss haben steigende Temperaturen sowie Gasgeschwindigkeiten im Lumen der Hohlfasermembranen.

Mit der CFD-Simulation der chemischen Absorption von CO_2 und H_2S aus Erdgas in einem Membrankontaktor beschäftigt sich [Rezakazemi 2011]. Vorgestellt wird ein 2-dimensionales mathematisches Modell für den simultanen Transport von CO_2 und H_2S durch einen Hohlfaser-Membrankontaktor mit einer wässrigen Lösung von Methyldiethanolamin (MDEA). Neben der axialen und radialen Diffusion wird auch die Konvektion im Mantelraum und Lumen einschließlich der chemischen Reaktionen berücksichtigt. Die Validierung erfolgte anhand experimenteller Daten (Modul Liqui-Cel extra flow (2.5×8) mit PP-Membran mit einer Porengröße von 0,03 µm, Untersuchungen bei 1 bar und 25 °C). Die CO_2 -Abscheidung wird danach positiv beeinflusst durch hohe Waschmittelvolumenströme und Aminkonzentrationen. Die H_2S -Abscheidung war nahezu vollständig.

Auch [Reza-Sohrabi 2011] stellt ein mathematisches Modell und eine numerische Simulation des CO₂-Transports durch Hohlfaser-Membranen vor. Als Waschmittel wurden verschiedene wässrige Aminlösungen betrachtet und hinsichtlich ihrer CO₂-Abscheideleistung bewertet.

2 Darstellung der verwendeten Methoden und erzielten Ergebnisse

2.1 Bestimmung des Gesamtwiderstands K_{0L}

Der auf die Flüssigphase bezogene Gesamtwiderstand $1/K_{OL}$ für den Stoffdurchgang eines Gases in einem Membrankontaktor ergibt sich nach [Atchariyawut 2006] zu:

$$\frac{1}{\mathsf{K}_{\mathsf{OL}}} = \frac{1}{\mathsf{k}_{\mathsf{L}}} + \frac{\mathsf{K}_{\mathsf{H}} \cdot \mathsf{d}_{\mathsf{a}}}{\mathsf{k}_{\mathsf{Membran}} \cdot \mathsf{d}_{\mathsf{ln}}} + \frac{\mathsf{K}_{\mathsf{H}} \cdot \mathsf{d}_{\mathsf{a}}}{\mathsf{k}_{\mathsf{G}} \cdot \mathsf{d}_{\mathsf{i}}}$$
(13)

mit

Gesamttransportkoeffizient "overall liquid phase" [m/s]
Henry-Konstante [-]
Stofftransportkoeffizient für die Gasphase [m/s]
Stofftransportkoeffizient für die Membran [m/s]
Stofftransportkoeffizient für die Flüssigphase [m/s]
Außendurchmesser Membran [m]
Innendurchmesser Membran [m]
mittlerer logarithmischer Membrandurchmesser [m]

Experimentell lässt sich der auf die Flüssigphase bezogene Gesamttransportkoeffizient K_{OL} unter Verwendung der Beziehung

$$K_{OL} = \frac{\dot{V}_{L} \cdot (c_{L,out} - c_{L,in})}{A_{T} \cdot \Delta c_{L,av}}$$
 [m/s] (14)

bestimmen. Dabei ergibt sich die Austausch- bzw. Transferfläche A_T aus

$$A_{T} = \frac{A_{M}}{\epsilon}$$
(15)
$$A_{T} Transferfläche$$

$$A_{M} Membranfläche$$

ε Porosität der Membran

Die mittlere logarithmische Konzentration $\Delta c_{L,av}$ bezogen auf die Flüssigphase lässt sich berechnen mit

$$\Delta \mathbf{c}_{\mathrm{L,av}} = \frac{\left(\mathbf{K}_{\mathrm{H}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{G,in}} - \mathbf{c}_{\mathrm{L,out}}\right) - \left(\mathbf{K}_{\mathrm{H}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{G,out}} - \mathbf{c}_{\mathrm{L,in}}\right)}{\ln\left[\left(\mathbf{K}_{\mathrm{H}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{G,in}} - \mathbf{c}_{\mathrm{L,out}}\right) / \left(\mathbf{K}_{\mathrm{H}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{G,out}} - \mathbf{c}_{\mathrm{L,in}}\right)\right]}$$
(16)

К_н

Henry-Konstante; hier CO₂ in H₂O [-]

Die Henry-Konstante K_H beschreibt die Löslichkeit eines Gases i in einer verdünnten wässrigen Lösung und wird als Verhältnis des Partialdrucks des Gases pi in der Gasphase zu seiner Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigphase x_i definiert:

$$K_{H} = \frac{p_{i}}{x_{i}}$$
(17)

In [Majer 2008] wird eine thermodynamische Herleitung der Henry-Konstante vorgestellt, die über diese Definition als Verteilungskoeffizient im Verdampfungsgleichgewicht hinausgeht. In der modernen chemischen Thermodynamik wird die Henry-Konstante K^{*}_H als limitierendes Verhältnis von Fugazität f_s und Molanteil x_s eines gelösten Gases definiert und hat daher die Einheit eines Drucks:

$$K_{H}^{*}(T,p) = \lim_{x_{s} \to 0} \left(\frac{f_{s}}{x_{s}}\right)$$
 in [Pa] (18)

Darüber hinaus wird in [Majer 2008] eine erweiterte Gruppenbeitragsmethode zur Bestimmung der Henry-Konstante für CO₂, CH₄ und H₂S vorgestellt und mit Literaturdaten verglichen. Besonderes Augenmerk wird auf die Abhängigkeit vom Druck gelegt. Dabei zeigt sich, dass die Abhängigkeit der Henry-Konstante vom Druck erst bei Drücken oberhalb von 10 MPa (100 bar) signifikant und im untersuchten Druckbereich (maximal 50 bar) vernachlässigbar ist.

Auch nach [King 1992] können Raoult- bzw. Henry-Gesetz bis zu CO_2 -Beladungen des Wassers von 3 bis 4 mol % angewandt werden. Bei Betriebsdrücken bis maximal 50 bar werden bei 20 °C maximale Löslichkeiten von 2,5 mol % CO_2 in Wasser erreicht. Die Reaktion des gelösten CO_2 mit dem Wasser zu H_2CO_3 , HCO_3^- und CO_3^{2-} kann in erster Näherung vernachlässigt werden [Diamond 2003]. Für die Henry-Konstante K_H wird daher der in [Atchariyawut 2006] genannte Wert von 0,813 verwendet. Da alle Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, kann auf eine Temperaturkorrektur verzichtet werden.

Die Konzentration an CO_2 in der Flüssigphase im Ausgang des Kontaktors $c_{L,out}$ kann über eine Massenbilanz ermittelt werden. Die CO_2 -Konzentrationen im Gas am Ein- und Ausgang des Kontaktors sind aus der Gasanalytik bzw. der Gaszusammensetzung der Modellgase bekannt. Der CO_2 -Gehalt des Wassers am Absorbereintritt ist in erster Näherung vernachlässigbar.

Für die Massenbilanz um den Membrankontaktor (siehe Abbildung 8) gilt:

$$\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{L,in}} + \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{G,in}} = \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{L,out}} + \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{G,out}}$$
(19 a)

$$\dot{m}_{\rm G,in} = \Delta \dot{m}_{\rm CO_2} + \dot{m}_{\rm G,out} \tag{19 b}$$

$$\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{L,out}} = \Delta \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{CO}_{2}} + \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{L,in}} \tag{19 c}$$

Die wasserseitige Konzentration c L,out ist definiert als

$$\mathbf{c}_{\mathrm{L,out}} = \frac{\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{CO_2,L,out}}}{\underbrace{\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{L,in}} + \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{CO_2,L,out}}}_{\overset{\mathbf{m}_{\mathrm{L,out}}}{\mathbf{m}_{\mathrm{L,out}}}}$$
(20)



Abbildung 8: Massenbilanz um Membrankontaktor

Unter Berücksichtigung der gasseitigen Massenbilanz für CO_2 ergibt sich der Massenstrom von CO_2 in H_2O zu

$$\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{CO}_{2},\mathrm{L,out}} = \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{G,in}} - \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{G,out}}$$
(21)

Damit ergibt sich mit (21) in (20):

$$\mathbf{c}_{\mathrm{L,out}} = \frac{\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{G,in}} - \dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{G,out}}}{\dot{\mathbf{m}}_{\mathrm{L,out}}}$$
(22)

Damit ist die CO₂-Konzentration im Wasser nach dem Kontaktor und damit die mittlere logarithmische Konzentration liquid phase Δc_{1} bestimmbar.

Mit Gleichung (14) lassen sich mit den experimentell ermittelten Konzentrationen und der Membranfläche die Werte für den auf die Flüssigphase bezogenen Gesamtwiderstand $1/K_{OL}$ für die unterschiedlichen Membranen berechnen.

In einem so genannten Wilson-Plot lässt sich die Abhängigkeit des Gesamtwiderstand $1/K_{OL}$ vom Volumenstrom der Flüssigphase \dot{V}_L darstellen. Damit ist der Einfluss der Membran auf die CO₂-Abscheidung in einem Membrankontaktor darstellbar [Atchariyawut 2006].

In Abbildung 9 ist beispielsweise der Wilson-Plot aus dem Vergleich von vier PVDF-Membranen dargestellt, die in Membrankontaktoren zur CO₂-Absorption in Wasser eingesetzt wurden. Gezeigt wird der Verlauf von $1/K_{OL}$ über $\dot{V}_L^{-0,93}$, wobei der Exponent α = -0,93 durch Anfitten der Messwerte an eine Gerade ermittelt wurde. Erkennbar hat die Membran 1 über den gesamten Volumenstrombereich den geringsten Gesamtwiderstand $1/K_{OL}$ und der entsprechende Membrankontaktor weist die höchste CO₂-Abscheideleistung auf.



Abbildung 9: Wilson-Plot von vier PVDF-Membranen (CO₂ in Wasser) [Atchariyawut 2006]

Verluste durch Undichtigkeiten können bei der Massenbilanz um den Membrankontaktor vernachlässigt werden. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung c_{L,out} hängt damit ab von der

- Genauigkeit der Modellgaszusammensetzung
- Genauigkeit des dosierten Massenstrom an Modellgas durch den Massflowcontroller
- Messgenauigkeit der Schwebekörpermessgeräte
- Messgenauigkeit der Gasanalytik
- Messgenauigkeit der Druck-, Massenstrom- und Temperaturmessungen sowie
- Reinheit des entionisierten und mit N₂ gestrippten Wassers.

Weitere Angaben zur Messgenauigkeit finden sich in Kapitel 2.2.

2.2 Experimentelle Aufbauten

2.2.1 Herstellung der Kontaktormodule

Sowohl für das Eingießen (Potting) einzelner Kapillarmembranen in einen Rohrreaktor als auch für das Potten mehrerer Kapillarmembranen in das Druckgehäuse für die Technikumsversuche ist ein Verfahren entwickelt worden. Verwendet wird für das Potting ein 2-Komponenten Epoxidharz.

Die Einzelmembranen werden in Edelstahlrohre mit einem Durchmesser von 10 bzw. 12 mm und einer Wandstärke von 1 mm eingegossen. Die Vorrichtung besteht darüber hinaus aus Klemmringverschraubungen und ist in Abbildung 10 dargestellt.



Abbildung 10: Vorrichtung zur Untersuchung von Einzelmembranen

Für das Potting mehrerer Kapillarmembranen in das Druckgehäuse für die Technikumsversuche wurde eine Vorrichtung bestehend aus PE-Flanschen mit Zuführung des Epoxidharzes und Arretierung der Kapillarmembranen entwickelt. Das Druckgehäuse für die Technikumsversuche benötigt wegen des größeren Durchmessers (d_i 27,9 mm) eine modifizierte Abdichtung, als die Module für Einzelmembranen. Diese wird über ein Innengewinde durch das Herstellen einer formschlüssigen Verbindung zwischen Vergussmaterial und Gehäuse ermöglicht. Beim Vergießen läuft das flüssige Epoxidharz in die Gewindegänge und härtet dort bei vernachlässigbarem Schwinden aus. Das Epoxidharz lässt sich nach dem Aushärten mechanisch aus den Gewindegängen entfernen, so dass das Druckgehäuse erneut verwendet werden kann.

Auf diese Weise entstehen druckfeste Kontaktormodule, die bei einer statischen Druckprobe bis zu 80 bar eine zuverlässige Trennung von Gas- und Wasserphase zeigten.

Die Methoden zur Vorbereitung und Verarbeitung des Epoxidharzes sowie zur Bearbeitung des fertigen Pottings werden im Folgenden dargestellt.

Vor dem Eingießen der Kapillar- bzw. Rohrmembranen müssen diese an den Enden mit Wachs verschlossen werden, um das Eindringen des Epoxidharzes in die Membranen zu verhindern. Dazu wird das Wachs auf einer Heizplatte bei ca. 220 °C zum Schmelzen gebracht. Die Kapillarmembranen werden nun beidseitig ca. 5 mm in das flüssige Wachs getaucht und so verschlossen. Das Wachs härtet bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig aus.

Das Potting erfolgt mittels Epoxidharz Araldit MY 740 und dem Härter Aradur HY 740, die im Massenverhältnis 1:1 miteinander gemischt werden. Zuvor müssen Harz und Härter auf eine Temperatur von ca. 75 °C erwärmt werden. Dies erfolgt in einem Wasserbad, in das die beiden Bechergläser mit jeweils ca. 30 g Epoxidharz bzw. Härter eingefüllt wurden. Für den Verguss von Einzelmembranen in Rohre mit einem Innendurchmesser von 8 bzw.10 mm reicht eine geringere Menge aus (ca. 10 g), die in Schnappdeckelgläser gefüllt und darin erwärmt werden.

Harz und Härter werden anschließend vermischt und vorsichtig z.B. mit einem Holzspatel verrührt. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Luftblasen gebildet werden, da diese zu einer geringeren Festigkeit und damit mechanischen Belastbarkeit des Pottings führen können.

Das Gemisch wird nun mit einer Einwegspritze (100 ml) aufgezogen und mittels eines Schlauches von unten in die zum Vergießen vorbereiteten Rohrreaktoren für die Einzelmembranen bzw. das Druckgehäuse für die Technikumsversuche eingebracht.

Nach ca. vier Stunden ist das Harz soweit ausgehärtet, dass die Vergussvorrichtungen (PE-Flansch bzw. Schlauchverbindung) entfernt und die andere Seite des Kontaktormoduls analog vergossen werden kann.

Das Harz soll vor der Verwendung des Kontaktormoduls mindestens einen Tag aushärten. Vorher sind das überstehende Harz mit den eingegossenen Membranenden abzutrennen und die Stirnseiten der Kontaktormodule zu schleifen. Die Dichtigkeit sowie die ungestörte Gaszufuhr durch das Lumen der Kapillar- bzw. Rohrmembranen werden visuell (Fehlstellen im Potting sowie Spalten zwischen Membran bzw. Gehäuse und Potting) bzw. durch Druckluftbeaufschlagung überprüft.

Die Einzelmembranen werden in Rohrabschnitten vergossen, wobei das flüssige Pottingmaterial von unten über einen Schlauch eingespritzt wird. Dafür werden Rohrabschnitt und Kapillar- bzw. Rohrmembran konzentrisch und lotrecht ausgerichtet sowie mittels Klemmen an einem Stativ befestigt. Die Membranen sollten mindestens 1 cm unten herausragen.

Es wurde ein Druckgehäuse konstruiert, dass das Potting mehrerer Kapillarmembranen unmittelbar in zwei Innengewinden ermöglicht. Das Druckgehäuse kann mit geringfügigen Modifikationen für verschiedene Kontaktorbauformen genutzt werden. Durch Reihenschaltung mehrerer Druckgehäuse sind weitere Schaltungsvarianten und ein Scale up möglich. Mit der Fertigung eines Prototyps des Druckgehäuses für Anwendungstests wurde ein qualifiziertes Unternehmen beauftragt. Beim Vergießen mehrerer Membranen im Druckgehäuse werden Blindflanschen aus Polyethylen mit einer zentralen Bohrung zum Einspritzen des flüssigen Pottingmaterials verwendet. Zusätzlich ist der PE-Blindflansch auf der dem Druckgehäuse zugewandten Seite mit einer Aussparung versehen. Die Tiefe dieser Aussparung beträgt 1,5 cm, so dass auch hier die zu vergießenden Membranen über das Gehäuse hinausragen. Zur Arretierung der Membranen dienen Scheiben aus 2 mm starkem PTFE. Diese Scheiben werden einerseits als Dichtung zwischen PE-Blindflansch und Druckgehäuse gelegt. Andererseits verfügen die Dichtscheiben über Bohrungen, die an die Anzahl und den Durchmesser der Membranen angepasst sind. Die Membranen werden von oben durch das Gehäuse durch die Bohrungen gefädelt, bis sie unten am Blindflansch anstoßen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Flansch des Druckgehäuses vorher mit Silikonspray zu behandelt, um nach dem Aushärten des Epoxidharzes den Öffnungsvorgang zu vereinfachen.



Abbildung 11: Querschnitt Druckgehäuse

Aus sicherheitstechnischen Gründen (hoher Druck, toxische bzw. zündfähige Gasgemische) sowie wirtschaftlichen Erwägungen werden alle Versuche zur Charakterisierung der verschiedenen Membranen bzw. Membrankontaktoren an der Versuchsanlage durchgeführt. Auf die Errichtung einer separaten Apparatur zur Untersuchung einzelner Membranen wird verzichtet.

2.2.2 Versuchsanlage

Unter Nutzung der vorhandenen Peripherie der SCWR-Anlage (Wasservorratsbehälter, Membranpumpe, Entspannungsbehälter, MSR-Technik) wurde der Versuchstand errichtet. Ergänzt wurden der Druckbehälter für die MK DWW sowie eine Gasstation. Zusätzlich installiert wurden ein Massflowcontroller, ein Coriolis-Messgerät zur Bestimmung des Wasserdurchflusses, Schwebekörper-Durchflussmesser für gereinigtes Modellgas sowie CO₂ aus dem Flash-Desorber, Druckminderer, -regler und –messumformer.

Die Steuerung des Versuchsstandes erfolgt über LabView mittels PC. Bereits vorhandene Hardware zur Datenerfassung wird verwendet, um die Signale der Differenzdruckregelung für den transmembranen Druck, zur Massenstromregelung und der Einstellung des L/G-Verhältnisses sowie für die Sicherheitsabschaltungen zu verarbeiten.

Die Versuchsanlage erlaubt es, die Abscheidung von einzelnen Gasen wie CO_2 aus verschiedenen Modellgasgemischen in einer Druckwasserwäsche zu untersuchen. Die Modellgase werden über Druckgasflaschen bereitgestellt und enthalten CO_2 in unterschiedlicher Konzentration in je einem Trägergas (N₂, CH₄ bzw H₂). Die CO₂-Absorption erfolgt in Wasser bei Drücken bis zu 40 bar.

Nachfolgende

Abbildung 12 zeigt das Fließbild der Versuchsanlage.





Die Versuchsanlage wurde für Absorptionsdrücke bis zu 100 bar konzipiert. Durch einen Defekt wurde der Austausch des Regelventils notwendig. Es zeigte sich in der Folge, dass mit den beiden zunächst installierten HPLC-Pumpen aufgrund der geringen Förderleistung nun keine stabile Regelung des Wasserdrucks und damit die Einhaltung des wasserseitigen transmembranen Überdrucks (0,1 bis 0,3 bar) möglich war. Nur bei dem maximalen Volumenstrom von 1,2 l/h konnte eine stabile Regelung des transmembranen Drucks bis zu einem Anlagendruck von 80 bar erreicht werden. Die Pulsation der HPLC-Pumpen war dabei vernachlässigbar.

Um eine höhere Flexibilität bei der Versuchsdurchführung zu erreichen, wurde auf eine Membrankolbenpumpe einem höheren Fördervolumenstrom mit umgerüstet. Membrankolbenpumpen weisen starke Schwankungen im Volumenstrom auf, die in der nachfolgenden Rohrleitung zu Druckschwankungen (Pulsationen) führen. Aus diesem Grund wurden druckseitig zwei passive Pulsationsdämpfer (8 bzw. 25 bar) installiert, die die Pulsationen bis zu einem Wasserdruck von ca. 40 bar ausreichend dämpfen, so dass der wasserseitige Überdruck im gewünschten Bereich von 0,1 bis 0,3 bar geregelt werden kann. Allerdings ließen sich oberhalb von 30 bar größere Druckschwankungen durch Pulsation (ca.± 0,2 bar) nur durch einen höheren Wasservolumenstrom (> 2 l/h) vermeiden, so dass der Einfluss des Wasservolumenstroms (L/G-Verhältnis, Verweilzeit im Kontaktor) auf die CO₂-Abscheidung nur eingeschränkt untersucht werden konnte. Bis zu einem Anlagendruck von 40 bar konnten Untersuchungen in einem beschränkten Umfang durchgeführt werden. Der wasserseitige Überdruck ließ sich dort in der geforderten Genauigkeit (± 0,1 bar) regeln. Mit steigendem Druck nahmen die Pulsationen deutlich zu, so dass es zum Übertritt von Wasser auf die Gasseite kam. Einzelne Untersuchungen konnten auch bei Drücken knapp unterhalb von 50 bar durchgeführt werden. Die Aussagekraft dieser Versuche wird durch die Schwankung des transmembranen Drucks (± 0,5 bar) und die Begrenzung auf hohe Wasservolumenströme eingeschränkt.

Für eine stabile Regelung des transmembranen Drucks ist eine pulsationsarme Förderung des Wassers über den gesamten Druckbereich notwendig. Dies ließe sich für die verwendete Membrankolbenpumpe nur in Verbindung mit einem aktiven Pulsationsdämpfer realisieren, wie sie für Druckluftanwendungen bekannt sind. Die beiden eingesetzten passiven Pulsationdämpfer weisen jeweils einen festen Fülldruck auf, der eine optimale Pulsationsdämpfung nur in einem bestimmten Druckbereich der Anlage gewährleistet. Daraus resultiert die Beschränkung des Druckniveaus für die Untersuchungen. Die Aussagekraft der Untersuchungen wird jedoch durch diese technische Beschränkung der Versuchsanlage nur unwesentlich eingeschränkt, da die Druckabhängigkeit der Löslichkeit für CO_2 in Wasser gerade im untersuchten Bereich bis 50 bar besonders groß ist (siehe Abbildung 2).

Als Stoffaustauschapparat wird ein Membrankontaktor verwendet, der aus gasdurchlässigen Kapillarmembranen aufgebaut ist. Diese sind in einem Rohrreaktor aus Edelstahl (V<0,3 I) fest vergossen, so dass das Modellgas an der einen Stirnseite zu-, und auf der gegenüberliegenden Stirnseite abgeführt werden kann. Das unter Druck stehende Gasgemisch wird dabei über einen Massflowcontroller (max. 100 I_N/h) innen durch die Kapillarmembranen (Lumen) geleitet. Das Wasser wird seitlich über eine Membranpumpe (max. 30 I_N/h @ 1 bar) in den Rohrreaktor eingeleitet und strömt unter Druck um die Kapillarmembranen herum. Zur Druckregelung des Wasserkreislaufs ist nach dem Membrankontaktor ein Vordruckregelventil installiert. Zur

Absicherung des Wasserkreislaufs gegen Überdruck ist nach der Membranpumpe ein Überströmventil mit einem Öffnungsdruck von 110 bar eingebaut. Nach Auslösung strömt das unter Druck stehende Wasser wieder in den Vorlagebehälter zurück.

Im Membrankontaktor nimmt das Wasser das durch die Membranen durchtretende Gas (vor allem CO₂) durch physikalische Absorption auf. Das mit Gas angereicherte Wasser wird anschließend seitlich aus dem Rohrreaktor in einen Behälter (V=3 I) geleitet und entspannt. Der Flash-Behälter kann durch Verschließen des Wasserablaufs unter Druck (bis zu 10 bar_{abs}) betrieben werden. Beim Entspannen vom Anlagendruck auf den Druck im Flash-Behälter wird das absorbierte Gas (hier CO₂) wieder frei und über eine Rohrleitung DN 10 aus der Halle abgeleitet. Das den Membrankontaktor verlassende Gas wird nach einer Entspannung auf 2 bar_{abs} ebenfalls über eine Rohrleitung DN10 aus der Halle abgeführt. Zur Absicherung ist in den Gaskreislauf ein Sicherheitsventil mit Anschluss an diese Abblaseleitung (Einstelldruck 150 bar) installiert.

Zur Kontrolle der Gaszusammensetzung im gereinigten Gas nach Membrankontaktor sowie des im Flash-Desorber freigesetzten CO₂ stehen verschiedene Multigasanalysatoren zur Verfügung

Die Versuchsanlage ist unter Verwendung von Klemmringverschraubungen dauerhaft dicht ausgeführt. Vor dem Versuchsbeginn werden die Gaswege mit Stickstoff gespült und damit inertisiert. Anschließend erfolgt vor der Erstinbetriebnahme sowie nach jedem Umbau einschließlich Flaschenwechsel eine Dichtigkeitsprüfung durch Absprühen der unter Druck (0,5 sowie 5 bar mit N₂ bzw. Wasser) stehenden Anlage. Innerhalb der Anlage kann sich wegen fehlendem Sauerstoff keine zündfähige Atmosphäre einstellen. Als zusätzliche Absicherung zur Anzeige des Austretens brennbarer Gase z.B. beim Flaschenwechsel ist in unmittelbarer Nähe des Membrankontaktors der Sensor einer Gaswarnanlage installiert. Die eingestellte Alarmschwelle zum Schließen der Gaszufuhr über den MFC beträgt 50 % der unteren Explosionsgrenze von H₂. Bei Erreichen einer ersten Alarmstufe wird zunächst ein akustisches und optisches Signal gegeben. Die Temperaturen aller berührbaren Anlagenteile liegen bei der Versuchsdurchführung zwischen 10 und 50 °C.

Im Sinne der Druckgeräterichtlinie (DGRL) Anhang II stellt der Rohrreaktor bei der Verwendung von brennbaren Gasgemischen (Fluidgruppe 1) einen Behälter der Kategorie I dar (V< 0,3 L, p<100 bar). Aus diesem Grund kann ein Konformitätsbewertungsverfahren entfallen, der Druckbehälter ist nach guter Ingenieurpraxis auszulegen und herzustellen.

Das Qualitätssicherheitssystem des Herstellers der Klemmringverschraubungen, die HY-LOK Corporation, ist nach Richtlinie 97/23/EC (DGRL) zertifiziert. Damit sind die Klemmringverschraubungen mit CE 0035 gekennzeichnet. Darüber hinaus liegt für die eingesetzten Klemmringverschraubungen ein DVGW-Baumusterprüfzertifikat vor. Die Dichtheitsprüfung erfolgte nach DIN 3387-1 "Lösbare Rohrverbindungen für metallene Gasleitungen – Teil 1: Glattrohrverbindungen".

An der Versuchsanlage soll der Einfluss der Fluidvolumenströme (Modellgas bzw. Wasser) auf die Abscheidung von CO_2 in verschiedenen Membrankontaktoren untersucht werden. Die Anlage soll dabei unter Druck betrieben werden, wobei zu jedem Betriebszustand ein leichter Überdruck (Δ p = 0,1 bis 0, 3 bar) auf der Wasserseite (Modulmantelraum) gegenüber der Gasphase im Lumen der Hohlfasermembranen eingehalten werden soll. Realisiert wurde eine Regelung des Anlagendrucks, in dem der Gasdruck durch Erhöhen oder Erniedrigen der zugeführten Gasmenge am MFC variiert wird. Über einen Schwebekörper-Durchflussmesser mit Nadelventil lässt sich zusätzlich der Gasdruck beeinflussen. Der Gasdruck zuzüglich eines wählbaren wasserseitigen Überdrucks (0 bis 0,5 bar) ergeben den zu regelnden Wasserdruck, der durch den Öffnungsgrad des elektropneumatischen Regelventils eingestellt wird. Der Fördervolumenstrom (Wasser) der Membranpumpe wird über einen Frequenzumrichter variiert und beeinflusst wesentlich die Stabilität der Druckregelung.

Die Anlagensteuerung wurde unter Verwendung der Software LabView 2014 von National Instruments realisiert. Die Signalverarbeitung der Sensoren (Druck, Temperatur, Durchfluss) sowie die Ansteuerung der Pumpe sowie des Massflowcontrollers erfolgte über CompactFieldPoint Controller von National Instruments in Verbindung mit analogen Input- und Outputschnittstellen.

Die Regelung des Wasserdrucks wurde als PI-Regler realisiert, wobei die Reglerverstärkung K_c und die Nachstellzeit T_I empirisch für unterschiedliche Anlagendrücke ermittelt wurden. Die Tabelle 4 fasst die gefundenen Regelparameter zusammen.

Druck	Kc	TI [min]
bis 16 bar	19,936	0,673
16 bis 43 bar	4,34	1,633

 Tabelle 4:
 Regelparameter PI-Regler Druckwasserwäsche mit Membrankontaktoren

Aufgrund des großen Druckbereichs, der beim Anfahren des Betriebsdruckes durchfahren werden muss, stellt die realisierte Regelung einen Kompromiss dar (siehe Abbildung 13). Ein optimales Regelverhalten kann immer nur in einem Betriebspunkt erreicht werden, der wesentlich vom Druck, aber auch von den Fluidvolumenströmen abhängt. Der Aufwand zur Bestimmung der optimalen Regelparameter des PI-Reglers ist beträchtlich.



Abbildung 13: Verlauf des Drucks sowie des Differenzdrucks

Die Regelung des Wasserdrucks ist mit den gefundenen Regelparametern stabil, wenn es auch nur bei höheren Wasservolumenströmen (> 2 I/h) gelingt, den Sollwert des wasserseitigen Überdrucks exakt einzuhalten (Messungen 1000 bis 1300). Die Abweichungen des transmembranen Drucks vom Sollwert liegen beim Anfahren des Betriebspunktes (hier 30 bar) im Bereich von ± 0.2 bar. Nachfolgende Abbildung 14 zeigt die Bedienoberfläche der Anlagensteuerung.


Abbildung 14: Bedienoberfläche der Anlagensteuerung realisiert mit LabViewg 2014

Bezeichnung	Hersteller	Artikelnummer	Bereich (Messgenauigkeit)	Bemerkung
Membranpumpe	LEWA	LDC-M-9XXV1	0 … 30 l/h @ 1 bar, Hublänge und Drehzahl	0 … 15 l/h @ 350 bar
Pulsationsdämpfer 1	HYDAC	SBO 500-0,25A6	9 30 bar	8 bar
Pulsationsdämpfer 2	HYDAC	SBO 500-0,25A6	28 100 bar	25 bar
	Micro-Motion		0 30 l/h (± 0,3 %)	Einstellung
Massedurchfluss- und Dichtesensor	Emerson Process Management	CMF010	0 100 °C (± 2 %)	mittels HART- Modem
Differenzdruck- Messumformer	ABB	611ED	0 …400 mbar (± 0,15 %)	
Druckmessumformer	WIKA	A-10	0 … 160 bar _{rel} (± 0,25 %)	
Regelventil	Baumann	51000	0 30 l/h	bis 207 bar _ü
Leitungs- Druckminderer	Gastech	1BCLH-1-00003 1BCLL-1-00010	0 3 bar _ü	Vordruck 210 bzw. 70 bar
Schwebekörper- Durchflussmesser	Krohne	DK800/R	10 100 I _N /h CO ₂ bzw. 25 250 I _N /h N ₂ /CO ₂ (± 2,5 %)	@ 2 bar _{abs} , 20 °C
Flaschen- Druckminderer	Hornung	34-111110 bzw. 34-111114	5 200 bar	Vordruck 200 bar
Massflowcontroller	Brooks	SLA 5850	0 … 100 I _N /h CO ₂ @ 40 bar (± 2 %)	6 weitere Kalibrationen
Sicherheitsventil	Goetze	492tGO	150 bar	Ableiten an Umgebung
Messgaskühler	Rosemount	49461902/1	t = 10 °C	20 60 l _N /h
Mehrkanalanalysator	Rosemount	MLT 4	0 - 100 % CO ₂ (±1 %) 0 - 100 % CH ₄ (±1 %) 0 - 100 % H ₂ (±1 %)	0 - 21 % O ₂
Gasmess- und Warnsystem	Bieler+Lang	ExDetector HC150- M	50 % UEG H ₂	Alarm

Materialien

Das eingesetzte VE-Wasser wird vor den Absorptionsversuchen mit N2 gestrippt.

Die Modellgase werden aus Druckgasflaschen (Air Liquide) bereitgestellt. Nachfolgende Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die eingesetzten Modellgase:

Bezeichnung	Zusammensetzung	Reinheit
Kohlendioxid	100 Vol - %	99,995 Vol-% CO ₂
Stickstoff	100 Vol - %	99,995 Vol-% N ₂
CO_2 in N_2	50 Vol - % CO ₂ , Rest N ₂	50 ± 1 Vol-% CO ₂
CO ₂ in CH ₄	35 Vol - % CO ₂ , Rest CH ₄	34,75 ± 0,7 Vol-% CO ₂
CO ₂ in H ₂	40 Vol - % CO ₂ , Rest H ₂	40,51 ± 0,81 Vol-% CO ₂

 Tabelle 6:
 Zusammensetzung der eingesetzten Modellgase (@ 0 °C, 1013 mbar)

Die Modellgase werden mit einem Massflowcontroller (MFC) mit mehreren hinterlegten Kalibrationen dem Membrankontaktor zugeführt. Die Kalibrationen berücksichtigen dabei die unterschiedlichen Gaszusammensetzungen der Modellgase und die Betriebsdrücke des Membrankontaktors. Die Modellgase weisen einen CO_2 -Partialdruck zwischen 15 und 40 bar auf und befinden sich damit in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze vom gasförmigen zum flüssigen Aggregatzustand des CO_2 (siehe Abbildung 15).



Abbildung 15: Phasendiagramm von CO₂

Dies führt zu großen Variationen der Stoffdaten von CO_2 und damit zu einer relativ geringen Genauigkeit der Gasdosierung. Die Genauigkeit wird vom Hersteller des MFC für reines Kohlendioxid mit ± 2 % vom Messbereichsendwert (100 I_N/ h CO₂) angegeben. Für die anderen Gasgemische beträgt die angegebene Genauigkeit ± 1 % vom Messbereichsendwert.

Die Messgenauigkeit der eingesetzten Multigasanalysatoren sowie der Mess-, Steuer- und Regelungstechnik kann Tabelle 5 entnommen werden.

Die Skalen der eingesetzten der Schwebekörpermessgeräte können mit Hilfe der Software KROVACAL des Herstellers Krohne Messtechnik GmbH auf abweichende Gaszusammensetzung umgerechnet werden. In Tabelle 7 sind die Durchflusswerte für die Modellgasgemische dargestellt.

	Referenzdurchfluss [L _N /h]				
Betriebsdurchfluss [L _N /h]	N ₂	CO₂	50 % CO ₂ in N ₂	35 % CO₂ in CH₄	40 % CO ₂ in H ₂
250	254,8	214,3	235,1	283,1	309,8
200	198	171,9	184,8	223,7	240,60
150	141,5	126,5	134,5	164,4	171,8
100	87,53	81,7	85,35	105,9	106,1
50	39,29	38,69	39,31	49,97	47,6
25	19,2	18,92	19,15	24,43	23,28

 Tabelle 7:
 Durchflusstabelle Schwebekörperdurchflussmessgerät nach

 VDI/VDE-Richtlinie 3513 Blatt 1

Messungenauigkeit

Bei der Bestimmung des L/G-Verhältnisses ergibt sich aus den Fehlergrenzen der Durchflussmesser für das Wasser (± 0,3 % vom Messwert) sowie für den Gasvolumenstrom (± 1 % vom Messbereichsendwert bei Modellgasen) eine Messunsicherheit von ± 1,04 %.

Die Bestimmung der CO₂-Abscheiderate erfolgte über eine Massenbilanz um den Absorber. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen des eingesetzten Massendurchflussreglers für die Gas-Zufuhr (± 1 %), der Fehlergrenze des Durchflussmessers für den Gasvolumenstrom (± 2,5 % vom Messbereichsendwert) sowie des CO₂-Analysators (± 1 % vom Messbereichsendwert) ergibt sich eine Messunsicherheit bei der Bestimmung der CO₂-Abscheiderate von ± 3,7 %. Die Messunsicherheit für den CO₂-Gehalt im Reingas beträgt 2,7 %. Diese Fehlergrenzen geben die maximale Abweichung bei den Untersuchungen an der Versuchsanlage wieder.

Bei den vorgesehenen Gas- und Wasservolumenströmen kann bei allen Kontaktormodulen von einer laminaren Strömung sowohl im Lumen als auch im Modulmantelraum ausgegangen werden.

2.3 Membranauswahl

Es wurden von verschiedenen Anbietern Kapillar- bzw. Rohrmembranen aus unterschiedlichen porösen Polymeren (PTFE, PVDF und PP) zur Verfügung gestellt. Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Membraneigenschaften.

Membran	Durchmesser außen [µm]	Durchmesser innen [µm]	mittlere (maximale) Porengröße [µm]	Porosität [%]	Material
Accurel PP S6/2	2700	1800	0,2 (0,5)	73*	PP
Accurel PP V8/2 HF	8600	5500	0,2 (0,5)	71*	PP
Berghof 66.06 I5	6200	5200	0,05	44*	PVDF
MAR-101014-014	1850	1460	0,56 (0,74)	51	PTFE
MAR-081314-002	1860	1470	0,57 (1,09)	53	PTFE
MAR-101014-028	2010	1580	0,67 (1,20)	57	PTFE
MAR-040915-019	1980	1530	1,39 (1,73)	54	PTFE

 Tabelle 8:
 Eigenschaften unterschiedlicher Kapillar- bzw. Rohrmembranen

* eigene Messung

Die Porosität ϵ gibt das Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen einer Membran an und kann mittels der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{\left(m_{\text{Mem,Iso}} - m_{\text{Mem,trocken}}\right) / \rho_{\text{Iso}}}{\left(m_{\text{Mem,Iso}} - m_{\text{Mem,trocken}}\right) / \rho_{\text{Iso}} + m_{\text{Mem,trocken}} / \rho_{\text{Polymer}}}$$
(23)

berechnet werden. Dabei werden die Masse der trockenen Membran $m_{Mem,trocken}$ sowie der vollständig mit Isopropanol getränkten Membran $m_{Mem,tso}$ durch Wiegen bestimmt. Isopropanol dringt dabei auch bei hydrophoben Membranen vollständig in die Poren ein.

Benötigt werden ferner die Dichte des Isopropanols ρ_{Iso} (780 kg/m³) sowie des Polymers $\rho_{Polymer}$, aus dem die Membran gefertigt ist (siehe Tabelle 9).

 Tabelle 9:
 Dichten verschiedener Polymere [www.chemie.de]

Polymer	Dichte [kg/m³]
Polypropylen (PP)	900 - 920
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	1.780
Polytetrafluorethylen (PTFE)	2.160

Die Versuche zur Druckwasserwäsche in Membrankontaktoren werden mit einem geringen wasserseitigen Überdruck durchgeführt. Durch die Hydrophobie der Membranen sowie die Begrenzung des Überdrucks auf die maximal zulässige transmembrane Druckdifferenz zwischen

der Wasserphase (Modulmantelraum) und der Gasphase (Lumen) soll das Eindringen von Wasser in den Gasraum verhindert werden. Der Grenzwert der transmembranen Druckdifferenz ist ein wichtiger Regelparameter für den späteren Versuchsbetrieb und fließt in die Membranauswahl ein.

2.3.1 Bestimmung der transmembranen Druckdifferenz

Zur Auswahl der Membranen wurde für die in Tabelle 8 aufgeführten Membranen mittels der Young-Laplace-Gleichung

$$\Delta p_{\max} = \left| \frac{4 \cdot \sigma_{l} \cdot \cos \theta}{d_{p,\max}} \right|$$
(24)

 Δp_{max} max. transmembrane Druckdifferenz [mN/m²]

θ Kontaktwinkel zwischen Membran und Wasser [-]

σ_I Oberflächenspannung[mN/m]

d_{p,max} Porendurchmesser [m]

jeweils die maximal zulässige transmembrane Druckdifferenz ermittelt.

Da der Wasserdurchtritt zunächst an den größten Poren einer Membran auftritt, wird die maximale Porengröße $d_{p,max}$ der Membran berücksichtigt. Die Oberflächenspannung des Wassers σ_{I} ist in Tabelle 10 für verschiedene Temperaturen angegeben.

Tabelle 10:	Oberflächenspannung σ_{I} v	on Wasser [Vargaftik 1983]
	obernaenenspannung of	

Oberflächenspannung [N/m] x 10⁻³				
10 °C 20 °C 30 °C				
74,23	72,75	71,20		

Der Kontaktwinkel θ zwischen Wasser und den verschiedenen Polymeren ist in Tabelle 11 aufgeführt.

n

Kontaktwinkel [-]				
PP PVDF PTFE				
102	89	109		

Beim Unterschreiten der maximal zulässigen transmembranen Druckdifferenz soll gewährleistet sein, dass es weder zum Übertritt von Gas in die Wasserphase noch zum vollständigen Benetzen des Porenraumes (Wetting) und dem Eindringen von Wasser in die Gasphase kommt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in nachfolgender Tabelle 12 zusammengefasst:

Membran	maximale Porengröße [m]x10 ⁻⁶	Material	zulässige Druckdifferenz [bar]
Accurel PP S6/2 bzw. Accurel PP V8/2 HF	0,5	PP	1,21
Berghof 66.06 I5	0,05	PVDF	1,02
MAR-101014-014	0,74	PTFE	1,28
MAR-081314-002	1,09	PTFE	0,87
MAR-101014-028	1,20	PTFE	0,79
MAR-040915-019	1,73	PTFE	0,55

 Tabelle 12:
 Maximal zulässige transmembrane Druckdifferenz bei 20 °C

Die berechneten Werte geben allerding nur eine Orientierung, da es aufgrund von Inhomogenitäten der Membran, dem Einfluss der porösen Struktur auf den Kontaktwinkel sowie abweichender Oberflächenspannung des Wassers durch Verunreinigungen, höhere Temperaturen bzw. die absorbierten Gase bereits bei Differenzdrücken deutlich unterhalb der theoretisch maximal zulässigen transmembranen Druckdifferenz zu einem Durchbruch von Wasser kommen kann. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung von Wasser ist außerdem mit einer Vergrößerung des wirksamen Porendurchmessers zu rechnen, da der Meniskus der Flüssigkeit weit in die Poren hineinragt [Kumar 2002].

Über den gesamten Betriebsbereich des Membrankontaktors muss die Druckdifferenz zwischen Wasser- und Gasseite unterhalb der maximal zulässigen transmembranen Druckdifferenz liegen. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, lässt sich beim Betrieb der Versuchsanlage die Druckdifferenz zwischen Wasser- und Gasseite durch Nachführen des Wasserdrucks mittels des Regelventils auf Werte von \pm 0,2 bar begrenzen.

Auf Grundlage der maximal zulässigen transmembranen Druckdifferenz erscheinen daher für die Anwendung insbesondere die beiden Membranen aus Polypropylen (Accurel PP S6/2 bzw. Accurel PP V8/2 HF) und die PTFE-Membran MAR-101014-014 geeignet. Mit Einschränkungen gilt dies auch für die PVDF-Membran (Berghof 66.06 I5).

Die Membranen Accurel PP S6/2, Accurel PP V8/2 HF, MAR-101014-014 (PTFE) sowie Berghof 66.06 I5 (PVDF) wurden in Einzelmodulen eingegossen und nachfolgend hinsichtlich des Permeatflusses für CO₂ untersucht.

2.3.2 Fouling und chemische Beständigkeit

Unter Fouling wird die leistungsmindernde Verschmutzung der Membranoberfläche beispielsweise durch Biofilme verstanden.

In aquatischen Systemen ist mit der Bildung von Biofilmen zu rechnen. Diese lassen sich mit alkalischen oder enzymatischen Reinigern entfernen. Möglich ist bei den Betriebsbedingungen im Membrankontaktor (25 bis 40 °C) die Besiedlung mit Legionellen. Als Gegenmaßnahme bieten sich Spülen mit Wasser bei höheren Temperaturen (>60 °C) oder Desinfektion z.B. mit Calciumhypochlorit (Ca(OCI)₂ an. Ferner verhindert eine totzonenarme Konstruktion des Kontaktors in Verbindung mit gelegentlichem Spülen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten die mikrobielle Besiedlung.

Sowohl die Zusammensetzung des Rohbiogases als auch verschiedener Reformatgase wurde hinsichtlich eines möglichen chemischen Angriffs der Membranmaterialien betrachtet. Kritische Gasbestandteile, die auch eine relativ hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, sind z.B. NH₃ sowie H₂S. Die drei ausgewählten Membranwerkstoffe PP, PVDF und PTFE weisen gegenüber den Gasbestandteilen von Reformat- und Biogas eine hohe chemische Stabilität auf, so dass bei den zu erwartenden Konzentrationen sowohl auf der Gas- als auch der Wasserseite keine signifikante Beeinträchtigung der Standzeit der Membranen zu erwarten ist.

Beständigkeit gegenüber @ 25 °C	PP	PVDF	PTFE
NH ₃ (5 % in H ₂ O)	+++	(++)	+++
H ₂ S	+++	+++	+++

 Tabelle 13:
 chemische Beständigkeit verschiedener Polymere (Quelle: Bürkle GmbH 2015)

2.4 CFD-Simulation

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden strömungstechnische Untersuchungen Kontaktorbauformen durchgeführt. die Charakterisierung verschiedener Ziel war der Strömungsverhältnisse im Modulmantelraum sowie eine Abschätzung der Verweilzeiten des Wassers (Waschflüssigkeit).

Aus der Literatur sind nur wenige Arbeiten zur CFD-Simulation des Stoffdurchgangs in Membrankonktoren bekannt [Shirazian 2009, Rezakazemi 2011, Reza-Sohrabi 2011]. Diese Simulationen zeigten in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, dass die CO₂-Abscheidung mit steigendem Wasservolumenstrom verbessert wurde. Angestrebt werden sollte nach weiteren Simulationsergebnissen eine möglichst kurze Kontakt- und damit Verweilzeit des Wassers im Modulmantelraum, da dadurch die Diffusion und die Penetration des gebundenen CO₂ in den Kern der Flüssigphase begünstigt wird [Hoff 2014]. Einen gegenläufigen Einfluss haben steigende Temperaturen sowie Gasgeschwindigkeiten im Lumen der Hohlfasermembranen.

Die CFD-Simulationen fokussierten sich auf die Untersuchung des Strömungsfeldes des Wassers im Modulmantelraum für unterschiedliche Kontaktorbauformen.

Für je einen Kontaktor mit und ohne Zentralrohrzuführung des Wassers wurden virtuelle Modelle erstellt. Nach Festlegung der Betriebsbedingungen (Druck, Volumenströme Wasser) wurden Simulationen zur Berechnung des Strömungsfeldes (Geschwindigkeit, Druck) des Wassers im Modulmantelraum durchgeführt. Zusätzlich wurden auch die lokalen Verweilzeiten des Wassers durch Verwendung einer User-Defined-Function (UDF) für beide Bauformen abgeschätzt. Eine hohe lokale Verweilzeit des Wassers weist auf eine Totzone hin.

Mit Hilfe der UDF wurde für die Zentralrohrzuführung von Wasser festgestellt, dass sich das hohe Totvolumen dieser Kontaktorbauform durch Veränderung der Position und Geometrie der Strömungsumlenkung nicht reduzieren lässt. Die über das Modulvolumen gemittelte Verweilzeit des Wassers im Modulmantelraum veränderte sich durch die modifizierte Strömungsumlenkung ebenfalls nicht signifikant.

Für eine Kontaktorbauform ohne Zentralrohrzuführung wurden Variationen des Längen-Durchmesserverhältnisses sowie der Position der Wassereinleitung simuliert.

2.4.1 Membrankontaktoren mit Zentralrohr

Zu Projektbeginn wurde die Strömung in einem von der Firma CUT membranes gefertigten Prototypen eines Membrankontaktors mit Zentralrohrzu- und –abführung der Wassers untersucht. Dabei ging es neben der grundsätzlichen Charakterisierung der Strömung im Modulmantelraum und der Abschätzung der Verweilzeit auch um die Untersuchung des Einflusses von Veränderungen in Position und Größe der Strömungsumlenkung. Die Untersuchungen zum Einfluss von Veränderungen der Strömungsumlenkung wurden ohne Berücksichtigung der Membranen durchgeführt. Im Falle der Berücksichtigung von Membranen im Modulmantelraum wurden die Membranen als undurchlässige Wände abgebildet.

Virtuelles Modell und Randbedingungen

Da die Bohrungen im Zentralrohr symmetrisch über den Umfang verteilt sind, war es ausreichend, ein 1/8-Segment des Moduls zu betrachten. In Abbildung 16 ist das virtuelle Modell schematisch dargestellt. Der Kontaktor hat eine Gesamtlänge von 1150 mm und einen Außendurchmesser von 202,3 mm. Das Zentralrohr hat einen Durchmesser von 21 mm und ist durch die Strömungsumlenkung in zwei Segmente unterteilt. Das Wasser wird dem Kontaktor über das einströmseitige Zentralrohrsegment zugeführt, tritt durch die Bohrungen in den Modulmantelraum und passiert die Strömungsumlenkung. Auf der Abströmseite tritt das Wasser durch die dortigen Bohrungen vom Modulmantelraum in das abströmseitige Zentralrohrsegment und verlässt den Kontaktor.

Für die Untersuchungen wurde ein Volumenstrom von 2000 L/h angesetzt. Bei einem Druck von 100 bar und einer Wassertemperatur von 20 °C ergibt sich für die Massendichte des Wassers ein Wert von $\rho = 1002,7$ kg/m³ und für die dynamische Viskosität ein Wert von $\eta = 1001,3$ µPa*s. Damit ergeben sich für den Einlass des Zentralrohrs turbulente Randbedingungen. Es wurde stationär gerechnet.



Abbildung 16: a) Schematische Darstellung des Kontaktormodells mit Zentralrohr b) Stromlinien im Basismodell Zentralrohr (Kontaktormodell ohne Membranen)

Simulationsergebnisse

Abbildung 16 b) zeigt die Verteilung ausgewählter Stromlinien im Kontaktormodul ohne Membranen (Basismodell Zentralrohrkontaktor). Stromlinien kennzeichnen das aktuelle Strömungsfeld und stehen tangential zur momentanen lokalen Strömungsgeschwindigkeit. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Strömungsverhältnisse im Modul sehr inhomogen sind und sich einzelne Wirbelzonen ausbilden. Aufgrund der Wirbelzonen können sich Bereiche ausbilden, in denen lokal erhöhte Verweilzeiten auftreten. Demzufolge ist bei einer Abschätzung einer mittleren Verweilzeit ohne Berücksichtigung des Strömungsfeldes mit Unsicherheiten zu rechnen. Zudem führt die Kenntnis der Verteilung der Verweilzeiten zu einer verbesserten Charakterisierung des Membrankontaktors. Um im Rahmen der Berechnungen die Verteilung der Verweilzeiten zu ermitteln, bedarf es einer weiteren Transportgleichung für eine skalare Größe, die die lokale Verweilzeit repräsentiert. In der verwendeten Simulationssoftware Ansys Fluent lassen sich weitere Transportgleichungen über sogenannte User-Defined-Functions (UDF) an der vorhandenen Schnittstelle einbinden. Nähere Informationen zur verwendeten Transportgleichung für die Approximation der Verteilung der Verweilzeiten (Residence time distribution – RTD) finden sich u.a. in [Liu 2010].

In Abbildung 17 sind die Verteilung der Geschwindigkeit in Hauptströmungsrichtung (Anm.: Hauptströmungsrichtung = Strömung parallel zur Kontaktorachse, z-Koordinate) (obere Grafik) sowie die mittels der UDF ermittelten lokalen Verweilzeiten (untere Grafik) in einem Längsschnitt durch das Kontaktormodell dargestellt.



Abbildung 17: Geschwindigkeitsprofil in Hauptströmungsrichtung (oben) sowie die Verteilung der lokalen Fluidverweilzeiten (unten) im Längsschnitt durch den Kontaktor (Basismodell)

In den Bereichen, in denen die Geschwindigkeit negativ ist, findet eine Rückströmung statt. Aus der unteren Grafik wird deutlich, das besonders in den Bereichen des Modulmantelraums vor der ersten und hinter der letzten Bohrung mit erhöhten Verweilzeiten zu rechnen ist. Mittelt man die lokalen Verweilzeiten im betrachteten Volumen, ergibt sich ein Wert von 53,3 s für die Basiskonfiguration.

Abbildung 18 zeigt die mittels der UDF ermittelten Verweilzeit in einem Längsschnitt durch ein Kontaktormodell, bei dem die Strömungsumlenkung um 170 mm in Richtung Auslass verschoben wurde.



Abbildung 18: Verteilung der lokalen Verweilzeiten im Längsschnitt durch den Kontaktor (Umlenkung Richtung Auslass verschoben)

Man erkennt, dass im Falle der verschobenen Strömungsumlenkung vor allem auslassseitig nicht so hohe lokale Verweilzeiten auftreten wie im Falle der Basiskonfiguration. Zudem fällt der globale Maximalwert geringer aus. Allerdings erkennt man bei der Betrachtung des einlassseitigen Bereiches, dass die lokalen Verweilzeiten zum Teil höher sind als für die Basiskonfiguration. Die volumengemittelte Verweilzeit weist daher nur eine geringfügige Verringerung gegenüber dem Basismodul auf. Sie beträgt 52,8 s.

Der Einfluss einer Verkleinerung der Strömungsumlenkung auf die Verweilzeit wurde für den Fall einer Verkleinerung um 4 mm in radialer Richtung untersucht. In Abbildung 19 ist die Schnittdarstellung der lokalen Verweilzeiten dargestellt.



Abbildung 19: Verteilung der lokalen Verweilzeiten im Längsschnitt durch den Membrankontaktor (Umlenkung verkleinert)

Die Schnittdarstellung der lokalen Verweilzeiten im modifizierten Kontaktormodell zeigt eine qualitativ vergleichbare Struktur gegenüber dem Basismodell. Jedoch treten bei dieser Konfiguration sowohl ein höherer globaler Maximalwert als auch ein höherer volumengemittelter Wert auf. Die volumengemittelte Verweilzeit beträgt für diese Konfiguration 55,5 s.

Für die Basiskonfiguration mit der ursprünglichen Position und Größe der Strömungsumlenkung wurde noch der Einfluss von Membranen auf das Strömungsfeld im Modulmantelraum und damit auch auf die Verweilzeit des Wassers untersucht. Exemplarisch wurde eine Anzahl von 21 Membranen in dem betrachteten 1/8-Segment des Kontaktors berücksichtigt. Die Membranen haben einen Außendurchmesser von 2,7 mm.

Abbildung **20** zeigt das entsprechende virtuelle Modell.



Abbildung 20: Basismodell mit 21 Membranen

Der Verlauf der Geschwindigkeit in Hauptströmungsrichtung (obere Grafik) sowie die mittels UDF ermittelten lokalen Verweilzeiten (untere Grafik) sind in Abbildung 21 in einem Längsschnitt durch das Kontaktormodell dargestellt. Um die jeweiligen Konturen besser erkennen zu können, wurden die Membranen in dieser Darstellung ausgeblendet.



Abbildung 21: Geschwindigkeitsprofil in Hauptströmungsrichtung (oben) sowie die Verteilung der lokalen Fluidverweilzeiten (unten) im Längsschnitt durch den Kontaktor (Basismodell mit 21 Membranen)

Beim Vergleich der Geschwindigkeitsfelder (Basismodell mit und ohne Membran) fällt auf, dass im Modell mit Membranen auslassseitig größere Geschwindigkeitsgradienten in Längsrichtung auftreten, was zur vermehrten Bildung von Wirbelzonen führt. Vergleicht man die entsprechenden Darstellungen der lokalen Verweilzeiten, fällt vor allem der größere Bereich erhöhter Verweilzeit auf der Auslassseite im Modell mit Membranen auf. Obwohl der globale Maximalwert der Verweilzeit für den Fall mit Membranen geringer ausfällt, hat die volumengemittelte Verweilzeit einen höheren Wert. Sie beträgt 57 s.

2.4.2 Membrankontaktoren mit seitlicher Zu- und Abführung der Waschflüssigkeit

In einem weiteren Schritt sollten Untersuchungen an Kontaktoren in der klassischen Bauform mit seitlicher Zu- und Abführung der Waschflüssigkeit durchgeführt werden. Vorteil dieses Kontaktortyps ist die fertigungstechnisch einfachere Herstellung. Es wurden Simulationen für Kontaktoren mit variierenden Längen-/Durchmesserverhältnissen sowie für ausgewählte Volumenströmen durchgeführt.

Virtuelles Modell und Randbedingungen

Der Durchmesser des Hauptkanals beträgt jeweils 27,9 mm, die Durchmesser der Seitenkanäle jeweils 4,8 mm. Die Membranen haben einen Durchmesser von 2,7 mm. Es wurden drei Kontaktorlängen, L = 213,8 mm (Modell 1), L = 243,8 mm (Modell 2) und L = 413,8 mm (Modell 3) mit jeweils 5 Membranen untersucht. Die Membranen wurden hier wieder als undurchlässige



Wände abgebildet. In Abbildung 22 sind die Modelle schematisch dargestellt.

Abbildung 22: Schematische Darstellung der untersuchten Kontaktormodelle mit seitlicher Zu- und Abführung des Wassers

Es wurde wieder ein Druck von 100 bar und einer Wassertemperatur von 20 °C angenommen. Dichte und Viskosität betragen demnach ρ = 1002,7 kg/m³ und η = 1001,3 µPa*s. Für jedes Modell wurden Simulationen mit drei Volumenströmen (0,1 L/h, 0,5 L/h, 1,0 L/h) durchgeführt. Neben der Untersuchung der Auswirkungen der Veränderung des Längen-/Durchmesserverhältnisses ging es bei Modell 2 auch um die Untersuchung des Einflusses von Rückströmgebieten. Aufgrund der Randbedingungen ergab sich eine laminare Strömung. Es wurde stationär gerechnet.

Simulationsergebnisse

Zur Bewertung der Strömungsverhältnisse in den Kontaktoren wurden u. a. die Geschwindigkeitsverläufe in Hauptströmungsrichtung (x-Koordinate) an ausgewählten Positionen (Linienplots), jeweils mit einem Abstand von 0,0035 m bzw. 0.01 m in positiver bzw. negativer yund z- Richtung zur Kontaktorachse, ausgewertet. In Abbildung 22 sind exemplarisch die jeweils in negativen Koordinatenrichtungen ausgewerteten Positionen durch ein rotes Kreuz markiert. Abbildung 23 zeigt die entsprechenden Kurvenverläufe exemplarisch für Modell 2 bei einem Volumenstrom von 0.5 L/h für variierende y-Koordinaten und Abbildung 24 für variierende z-Koordinaten.



Abbildung 23: Geschwindigkeitsverläufe an ausgewählten y-Positionen (Linienplots)



Abbildung 24: Geschwindigkeitsverläufe an ausgewählten z-Positionen (Linienplots)

Die negativen Geschwindigkeiten weisen auf lokale Rückströmgebiete hin. Für alle untersuchten Konfigurationen dieses Bautyps zeigt sich, dass die Geschwindigkeit in Hauptströmungsrichtung über einen weiten Bereich einen nahezu konstanten Wert annimmt. Daher scheint es zur Charakterisierung der Strömungen im Hinblick auf die Verweilzeit der Wassers im Membrankontaktor als ausreichend, die anhand der volumengemittelten Geschwindigkeiten aus der Simulation errechneten mittleren Verweilzeiten anzugeben. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 14 aufgeführt.

	L[m]					
	0,2138		0,2438		0,4138	
♡ [L/h]	v _m [m/s]	t _{V,m} [s]	v _m [m/s]	t _{V,m} [s]	v _m [m/s]	t _{V,m} [s]
0,1	4,38668 E-05	4873,85	3,85920 E-05	6317,38	4,54684 E-05	9100,83
0,5	2,1933 E-04	974,78	1,92959 E-04	1263,48	2,27346 E-04	1820,13
1	4,38619 E-04	487,44	3,85909 E-04	631,76	4,54674 E-04	910,10

Tabelle 14:Mittlere Verweilzeiten auf Basis der volumengemittelten Geschwindigkeiten aus
Simulation

Eine rein analytische Abschätzung der mittleren Verweilzeiten, bei der die mittleren Geschwindigkeiten durch Division des jeweiligen Volumenstroms durch die Querschnittsfläche des Hauptkanals ermittelt wurden, d.h. die Leerrohrgeschwindigkeit, ergibt die in Tabelle 15 aufgeführten Werte. Dabei wurde die von den Membranen eingenommene Querschnittsfläche (2,863 *10⁻⁵ m²) nicht berücksichtigt.

Tabelle 15:	Mittlere Verweilzeiten auf Basis analytisch ermittelter mittlerer Geschwindigkeiten
-------------	---

			L[m]	
		0,2138	0,2438	0,4138
♡ [L/h]	v _m [m/s]		t _{V,m} [s]	
0,1	4,54359 E-05	4.705,53	5.365,8	9.107,33
0,5	2,27180 E-04	941,11	1073,16	1821,47
1	4,54359 E-04	470,55	536,58	910,73

Die mittleren Verweilzeiten ergeben sich jeweils aus der Division der Länge des Modells durch die jeweiligen mittleren Geschwindigkeiten.

$$t_{\rm m} = \frac{L}{v_{\rm m}}$$
(25)

Vergleicht man die ermittelten mittleren Verweilzeiten aus Tabelle 14 und Tabelle 15, zeigen sich für Modell 2 (Kontaktorlänge L = 243,8 mm) deutliche Abweichungen, wohingegen die Abweichungen bei den anderen Modellen geringer ausfallen. Der Einfluss der Rückvermischung ist bei Modell 2 besonders hoch und führt zu einer signifikanten Erhöhung der mittleren Verweilzeit des Wassers. Bei Modell 3 bildet sich aufgrund der höheren Kontaktorlänge ein längerer Bereich mit parallelen Strömungslinien und konstanter Strömungsgeschwindigkeit aus, so dass der Einfluss der Rückvermischung im Bereich der Wasserzu- und –ableitung kaum ins Gewicht fällt.

Die mittleren Verweilzeiten auf Basis der Leerrohrgeschwindigkeiten (Tabelle 15) fallen mit Ausnahme der Simulationen von Modell 3 (Kontaktorlänge L = 413,8 mm) jeweils zu gering aus, da die analytisch ermittelten mittleren Geschwindigkeiten überschätzt werden. Tabelle 16 zeigt die sich ergebenden prozentualen Abweichungen.

	L[m]				
ൎⅤ [L/h]	0,2138	0,2438	0,4138		
0,1	3,45354 %	15,06285 %	- 0,07151 %		
0,5	3,45499 %	15,06324 %	-0,07327 %		
1	3,46430 %	15,06528 %	-0,06925 %		

Taballa 4Ci	Duanantuala Abusaiahungan dar mittlaran Varusil-aitan
Tabelle 16.	Prozentuale Abweichungen der mittleren verweilzeiten

Die Werte wurden über folgenden Zusammenhang ermittelt:

$$\Delta t = \frac{t_{m,\text{Simulation}} - t_{m,\text{analytisch}}}{t_{m,\text{Simulation}}} \cdot 100 \, [\%]$$
(26)

Schlussfolgerung:

Mittels der CFD-Simulation konnte gezeigt werden, dass sich bei der Wasserzu- und -abfuhr über ein Zentralrohr und einer Strömungsumlenkung über ein Wehr gegenüber der Modulbauform mit seitlicher Wasserzu- und -abfuhr vermehrt Totzonen ausbilden. Diese lassen sich anhand hoher lokaler Verweilzeiten des Wassers identifizieren. Aus diesem Grund erscheint die Modulbauform mit seitlicher Wasserzu- und –abfuhr bei den hier betrachteten kurzen Modulbaulängen vorteilhaft.

Die Wasserzufuhr in den Modulmantelraum konnte basierend auf den CFD-Simulationen optimiert und damit die Rückvermischung bzw. das Totvolumen reduziert werden. Bei der Herstellung der Kontaktormodule für die Untersuchung der CO₂-Absorption wurde darauf geachtet, dass das Potting möglichst bündig mit dem Wasserein- und –auslass abschloss.

Die in der Simulation ermittelten volumengemittelten Geschwindigkeiten des Wassers wurden für die ursprünglich eingesetzten HPLC-Pumpen bestimmt und können ohne Einschränkung der Genauigkeit auf die höheren Fördervolumenströme der Membranpumpe extrapoliert werden. Auch bei dem im Versuchsverlauf maximal eingestelltem Volumenstrom (5 l/h @ 30 bar) herrschen im Modulmantelraum des Kontaktors laminare Strömungsverhältnisse. Nachfolgend sind die aus Tabelle 14 extrapolierten Werte für die Betriebsvolumenströme des realisierten Kontaktors (Kontaktorlänge L = 243,8 mm) für die mittlere Verweilzeiten auf Basis der volumengemittelten Geschwindigkeiten dargestellt.

Ÿ [L∕h]	v _m [m/s]	t _{v,m} [s]	
2	7,72 E-04	316	
3	1,16 E-03	210	
4	1,54 E-03	158	
5	5 1,93 E-03		

 Tabelle 17:
 extrapolierte Werte f
 ür die mittlere Verweilzeit bei h
 öheren Volumenstr
 ömen

Die Literaturrecherche ergab, dass bei den üblicherweise bei Umgebungsdruck durchgeführten Experimenten deutlich höhere Strömungsgeschwindigkeiten des Wassers erreicht wurden. Nachfolgende Tabelle 18 fasst einige Ergebnisse aus [Shirazian 2009] zusammen:

Geschwindigkeit [m/s]	CO ₂ -Absorption [mol/m ² s]
0,1	0,0003
0,2	0,0005
0,3	0,00065
0,45	0,0008
0,55	0,0009

 Tabelle 18:
 Strömungsgeschwindigkeiten und erreichte CO₂-Abscheidung [Shirazian 2009]

Aus Simulationen von [Hoff 2014] werden optimale Verweilzeiten des Wassers von ca. 1 s abgeleitet. Die deutlich höheren Verweilzeiten und damit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten des Wassers im Modulmantelraum resultieren aus der geringen Anzahl an Membranen, die bei der Simulation berücksichtigt wurden. Bei der höheren Packungsdichte bei den untersuchten Kontaktoren ergeben sich auch höhere Strömungsgeschwindigkeiten bzw. niedrigere Verweil- und Kontaktzeiten (siehe Tabelle 19).

Der Stoffaustausch wird darüber hinaus durch die größere Partialdruckdifferenz von CO₂ zwischen Gas- und Wasserseite gegenüber drucklosen Absorptionsprozessen intensiviert.

2.5 Untersuchungen zur CO₂-Abscheidung

Es wurde ein Versuchsprogramm für die Abscheidung von CO₂ aus Modellgasen mit den typischen Zusammensetzungen von Rohbiogas sowie den Produktgasen eines Reformers erstellt. Die Versuche richten sich dabei auf die Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeiten von Modellgas und Wasser auf die CO₂-Absorption.

Zur Kontrolle der Gaszusammensetzung im gereinigten Gas nach Membrankontaktor sowie des im Flash-Desorber freigesetzten CO_2 stehen verschiedene Multigasanalysatoren zur Verfügung. Der Desorptionsdruck kann zwischen 1 und 10 bar_{abs.} variiert und so die desorbierte CO_2 -Menge beeinflusst werden.

Membrankolbenpumpen weisen starke Volumenstromschwankungen auf, die in der nachfolgenden Rohrleitung zu Pulsationen führen. Aus diesem Grund wurden druckseitig zwei passive Pulsationsdämpfer (8 bzw. 25 bar) installiert, die die Pulsationen bis zu einem Wasserdruck von 30 bar zuverlässig dämpfen, so dass der wasserseitige Überdruck im gewünschten Bereich von 0,1 bis 0,3 bar geregelt werden kann. Allerdings ließen sich oberhalb von 30 bar bis ca. 40 bar größere Druckschwankungen nur durch einen höheren Wasservolumenstrom vermeiden, so dass der Einfluss des Wasservolumenstroms (L/G-Verhältnis, Verweilzeit im Kontaktor) auf die CO₂-Abscheidung nur mit Einschränkungen untersucht werden konnte. Vereinzelt konnten auch Untersuchungen zur CO₂-Abscheidung bei Drücken von ca. 48 bar durchgeführt werden.

Für die Herstellung von Kontaktoren mit mehreren Hohlfasermembranen stand nur von den Membranen Accurel PP S6/2 ausreichend Material zur Verfügung. Daher und wegen der Zeitverzögerung durch den notwendigen Umbau der Versuchsanlage (Austausch Regelventil und Pumpe) wurden alle Untersuchungen an Kontaktoren mit Einzelmembranen durchgeführt. Die Dimensionen und Kenngrößen der Kontaktormodule sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

	Kontaktor A	Kontaktor B	Kontaktor C	Kontaktor D
Membran	PP V 8/2HF	PP S6/2	PVDF	PTFE
D _{i,Modul} [mm]	27,9	8	10	8
d _{a,Membran} [mm]	8,6	2,7	6,2	1,86
Länge Modul innen [mm]	244	170	160	105
volumenspez. Austauschfläche [m²/m³]	92	384	1717	197
Packungsdichte [%]	10%	11%	38%	5%
max. Verweilzeit Wasser [s] @ 1 l/h	486	27	28	18
min. Verweilzeit Wasser [s] @ 4 l/h	121	7	7	4

Tabelle 19:	Eigenschaften der Kontaktormodule (Einzelmembranen)
	Ligenoonation act Rental Children (Linzonion Branch)

Die Verweilzeiten des Wassers beim Kontaktor A sind vergleichsweise hoch. Damit verbunden ist die Gefahr, dass sich in der Bulkphase eine laminare Pfropfenströmung ausbildet und kein effektiver Stoffaustausch an der Grenzfläche zur Membran erfolgt. Eine Erhöhung des Wasservolumenstroms sowie der Packungsdichte würden zu einer höheren Strömungsgeschwindigkeit und damit zu einem besseren Stoffaustausch führen.

Bei den Kontaktoren B bis D ergaben sich unter den Versuchsbedingungen niedrigere Verweilzeiten des Wassers im Modulmantelraum und damit günstigere Bedingungen für den Stoffaustausch.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der empirisch mit den unterschiedlichen Kontaktoren ermittelten CO_2 -Abscheidung zu erreichen, werden die Messergebnisse zur CO_2 -Absorption an den Einzelmembranen als Flux F_{CO2} [m³/m²h] ausgedrückt und in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers durch den Modulmantelraum dargestellt. Damit sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung der strömungsmechanischen Ähnlichkeit auch auf Kontaktoren mit mehreren Hohlfasermembranen möglich.

Dies wird durch eine Normierung auf je einen Referenzkontaktor basierend auf den Dimensionen des vorhandenen Druckgehäuses gezeigt. Die Anzahl der Membranen im Kontaktor wird hierfür erhöht, so dass sich jeweils eine vergleichbare Packungsdichte von ca. 50 % ergibt.

Dabei wird angenommen, dass sich um jede Membran aufgrund der laminaren Strömungsverhältnisse in den Kontaktoren mit den einzelnen Membranen mit niedrigen Reynoldszahlen (Re_{max} ca. 72 bei 4 l/h Wasser und einer Packungsdichte von 50 %) eine wasserseitige Grenzschicht mit der Dicke δ_{L} von 100 µm ausbildet. Die Strömung ist für die Kontaktoren mit den einzelnen Membranen sowohl im Lumen als auch im Modulmantelraum in allen betrachteten Betriebszuständen laminar.

Um bei der Normierung auf den Referenzkontaktor ungefähr vergleichbare Strömungsverhältnisse im Modulmantelraum zu erhalten, wie sie während der Versuche herrschten, wird neben der Packungsdichte auch der maximale Wasservolumenstrom von 4 l/h auf 100 l/h erhöht (Faktor 25). Damit ergibt sich eine minimale Verweilzeit des Wassers im Modulmantelraum von 3 Sekunden für alle Kontaktoren. Bis auf die Messungen am Kontaktor A wurden alle Ergebnisse an den Einzelmembranen bei ähnlichen Strömungsgeschwindigkeiten erzielt. Um die Untersuchungen an den Kontaktoren mit den Einzelmembranen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeiten auf die CO₂-Absorption jeweils auf den Referenzkontaktor übertragen zu können, ist auch der Gasvolumenstrom um den Faktor 25 zu erhöhen. Damit ergeben sich die in Tabelle 20 zusammengestellten Fluidvolumenströme, Verweilzeiten und Reynoldszahlen. Auch bei den resultierenden Volumenströmen herrschen bei den Referenzkontaktoren (RK) B bis D sowohl im Lumen (Gas) als auch im Modulmantelraum (Wasser) jeweils laminare Strömungsbedingungen. Beim RK A stellt sich gasseitig eine Strömung im Übergangsbereich zwischen laminar und turbulent ein. Die Reynoldszahlen sind bei allen Referenzkontaktoren signifikant höher als bei den Experimenten mit den Einzelmembranen, so dass die wasserseitige Grenzschicht $\delta_{L \text{ geringer}}$ sein wird. Es ist zu erwarten, dass damit die CO₂-Absorption und damit der Flux in den Referenzkontaktoren höher wäre, als experimentell an den einzelnen Membranen ermittelt.

Parameter	RK A	RK B	RK C	RK D	
Ϋmin, L [L/h]	1,1	22	40	30	
max. Verweilzeit Wasser [s]	256	14	7	11	
Re _{min,L}	20	393	715	536	
່Vmax, L [L/h]	100				
Re _{max,L}	1788				
min. Verweilzeit Wasser [s]	3				
[॑] Vmax, G [L/h]	2500				
Re _{max,G} 100 % CO ₂	2637	895	1395	556	

Tabelle 20:Volumenströme, Verweilzeiten und Reynoldszahlen der Referenzkontaktoren (RK)
@ 20 bar

2.5.1 Bestimmung des Permeatflusses für CO₂

Zur Beurteilung der CO₂-Durchlässigkeit der unterschiedlichen Membranen, die sich durch die Porosität, Wandstärke sowie den Labyrinthfaktor (Tortuosität) unterscheiden, wird der sogenannte Permeatfluss bzw. der Flux experimentell bestimmt. Er charakterisiert den Widerstand der Membran beim Stoffdurchgang von CO₂ von der gasseitigen zur wasserseitigen Grenzschicht (siehe Abbildung 5). Der Flux F_{CO2} der Membranen wurde an einem Versuchsaufbau wie in Abbildung 25 dargestellt ermittelt. Als Messzellen dienten die Kontaktoren mit je einer eingegossenen Membran. Ein definierter Volumenstrom an Kohlendioxid wird aus einer Druckgasflasche durch das Lumen der jeweiligen Hohlfasermembran geleitet. Durch den Mantelraum des Kontaktors wird im Gegenstrom Stickstoff geleitet. Über eine Gasanalytik (Multigasanalysator) sowie eine Volumensstrommessung lassen sich die Veränderungen des den Mantelraum verlassenden N₂-CO₂-Gemisches detektieren und damit der Flux F_{CO2} bestimmen. Die Permeabilität P_{CO2} kann daraus mit Hilfe nachfolgender Formel berechnet werden:

$$\begin{split} \mathsf{P}_{i} &= \frac{\mathsf{q}_{\mathsf{p},i}}{\mathsf{A} \cdot \Delta \mathsf{p}_{i}} = \frac{\mathsf{F}_{i}}{\Delta \mathsf{p}_{i}} \\ i & \text{Gaskomponente i} \\ \mathsf{P}_{i} & \text{Permeabilität } [m^{3}/m^{2}\text{hbar}] \\ \mathsf{q}_{\mathsf{p},i} & \text{Permeat-Volumenstrom } [m^{3} / h] \\ \mathsf{A} & \text{effektive Membranfläche } [m^{2}] \\ \Delta \mathsf{p}_{i} & \text{partielle transmembrane Druckdifferenz [bar]} \end{split}$$

F_i Flux [m³/h m²]

Die partielle transmembrane Druckdifferenz ergibt sich bei der Messung im Gegenstrom analog zur Berechnung der mittleren Temperaturdifferenz von Gegenstromwärmetauschern zu

(27)

$$\Delta p = \frac{\left(p_{\text{Lumen,ein}} - p_{\text{Mantel,aus}} - p_{\text{Lumen,aus}}\right)}{\ln\left(\frac{p_{\text{Lumen,ein}} - p_{\text{Mantel,aus}}}{p_{\text{Lumen,aus}}}\right)}$$
(28)

Aufgezeichnet wurden während der Experimente zur Bestimmung des Permeatflusses bei den Membranen Accurel PP S6/2, Accurel PP V8/2 und PVDF neben dem Druck im Gaseingang ($p_{Lumen,ein} = 2 \text{ bar}_{abs}$) und im Spülgaseintritt ($p_{Mantel,ein} = 1,4 \text{ bar}_{abs}$) auch die Druckdifferenzen zwischen Lumen und Mantelraum an beiden Enden des Kontaktors. Daraus lassen sich der Druckgradient über der Kontaktorlänge sowohl im Lumen als auch im Modulmantelraum und damit auch $p_{Lumen,aus}$ sowie $p_{Mantel,aus}$ bestimmen. Für die PTFE-Membran liegen jedoch keine Messungen zum Differenzdruck zwischen Lumen und Mantelraum über der Kontaktorlänge vor, da die Membran erst nach dem Rückbau des Versuchsstandes zur Differenzdruckmessung zur Verfügung gestellt wurde.



Abbildung 25: Versuchsaufbau zur Bestimmung der CO₂-Permeabilität

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefasst und zeigen, dass der Flux in der Reihenfolge PTFE > PP S6/2 > PVDF > PP V8/2 HF abnimmt. Ein hoher Permeatfluss wird bei geringen Wandstärken bzw. großen Porendurchmessern erreicht.

Tabelle	21 · Flux	und	Permeabilität	der	verschiedenen	Membranen	für	CO ₂
Tabelle	2 1.110/	unu	i cimcabintat	uu	Versemedenen	membranen	Tur	002

Membran	Flux [m³/h m²]	Permeabilität [m³/h m² bar]	
PVDF	66	86	
PP S6/2	97	114	
PP V 8/2HF	22	27	
PTFE	119	-	

2.5.2 Abscheidung von CO_2 aus Modellgas 50 % CO_2 in N_2

Zur Ermittlung des Gesamtwiderstandes für den Stoffübergang bezogen auf die flüssige Phase wurden Untersuchungen bei einem Anlagendruck von 30 bar durchgeführt. Das Modellgas enthielt 50 Vol.-% CO_2 in N₂. Die Experimente wurden für die Kontaktoren mit den Membranen PP V8/2, PTFE (MAR-101014-014) und PVDF durchgeführt. Für die Membran PP S6/2 wurde für die Bestimmung des Gesamtwiderstandes das Modellgas 35 Vol.-% CO_2 in CH₄ verwendet.

Untersucht wurde der Einfluss der Verweilzeiten (bzw. Volumenströme) vor allem des Wassers auf die CO₂-Absorption und damit den Flux. Der Flux gibt den über die Membran abgetrennten CO₂-Volumenstrom bezogen auf die Membranfläche an. Damit kann die CO₂-Konzentration des Wassers am Kontaktorausgang über eine Massenbilanz berechnet werden. Unter Verwendung der Formeln (14) bis (16) lässt sich der auf das Wasser bezogene Gesamtwiderstand für den Stoffübergang bei der CO₂-Absorption in den Membrankontaktoren berechnen. Bei der Berechnung des Gesamttransportwiderstandes bezogen auf die Flüssigphase $1/K_{OL}$ wird für die Henry-Konstante K_H der in [Atchariyawut 2006] genannte Wert von 0,813 verwendet. Da alle Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, kann auf eine Temperaturkorrektur verzichtet werden. Für den Flux F_{CO2} wurde eine Messunsicherheit von ± 3,8 % ermittelt.

Das Wetting der Membranporen wird nach [El-Naas 2010] maßgeblich durch die Volumenströme von Gas und Waschmittel (Wasser) beeinflusst. Dabei ergab sich, dass Wetting bei hohen Wasservolumenströmen und niedrigem Gasvolumenstrom vor allen bei Membranen mit großen Poren auch bereits bei transmembranen Druckdifferenzen unterhalb der zulässigen Grenzen auftreten kann.

Aufgrund der relative großen Porengröße der PTFE-Membran MAR-101014-014 (siehe Tabelle 8) wurden die Experimente an dieser Membran zunächst nur bei maximalen Wasservolumenströmen von 2 l/h durchgeführt. Wetting konnte damit zuverlässig verhindert werden. Bei den Untersuchungen zur Abscheidung von CO_2 aus den anderen Modellgasgemischen (35 Vol.-% CO_2 in CH_4 bzw. 40 Vol.-% CO_2 in H_2) wurden dann auch Untersuchungen bei höheren Wasservolumenströmen durchgeführt.

Wetting bis zum Wasserübertritt auf die Gasseite trat bei dem Kontaktor mit der Membran PP V 8/2HF während der Optimierung der Regelparameter bei höheren Wasservolumenströmen auf. Allerdings konnte durch Trocknen die volle Funktionsfähigkeit wieder erreicht werden, so dass die Untersuchungen zur CO₂-Abscheidung in der Regel mit wasserfreien Poren durchgeführt wurden.

Darüber hinaus erwies sich die PVDF-Membran Berghof 66.06 I5 trotz der geringen Porengröße (0,05 μ m) aufgrund des kleinen Kontaktwinkels θ mit Wasser als nicht geeignet. Bereits beim Anfahren des Betriebsdrucks trat Wasser durch die Membranporen auf die Gasseite über, obwohl die transmembrane Druckdifferenz jederzeit deutlich (Δp_{max} 0,4 bar) unterhalb der berechneten zulässigen Druckdifferenz (1,02 bar) lag.

Bei der Reinigung realer Gase ist zusätzlich der Einfluss des Wassergehaltes im Rohgas auf das Membranwetting zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wird die Abscheideleistung realer Membrankontaktoren vom Grad der Benetzung abhängig sein und unter den experimentellen Ergebnissen der hier vorgestellten Untersuchungen liegen. Eine Orientierung zum Einfluss des partiellen Wettings gibt die Arbeit von [Favre 2012]. Für flache Membranen lässt sich unter Berücksichtigung des Labyrinthfaktors (Tortuosität) der Einfluss der partiellen Benetzung der Membran auf den Stoffdurchgangskoeffizient $k_{M,i}$ der Membran für das Gas i mit folgender Beziehung bestimmen:

$$k_{M,i} = \frac{\epsilon}{\tau \cdot z} \cdot \frac{D_{G,i} \cdot D_{L,i}}{(1 - \theta) \cdot D_{L,i} + \theta \cdot D_{G,i} / K_{H_i}}$$

mit

- ε Porosität Membran [%]
- z Dicke der Membran [m]
- τ Tortuosität, Labyrinthfaktor [-]
- D_{G,i} Diffusionskoeffizient des Gases i in der Gasphase
- $D_{L,i}$ Diffusionskoeffizient des Gases i in der Flüssigphase
- θ Benetzungsgrad/Wetting der Poren mit Flüssigkeit [%]

Nach [Boributh 2011] wird die Neigung zur Benetzung der Poren vor allem von einem hohen Porendurchmesser sowie einer hohen Porengrößenverteilung und Porosität begünstigt. Im trockenen Zustand weisen solche Membranen allerdings auch einen besonders hohen CO₂-Flux auf. Die Dicke der Membran beeinflusst dabei zwar den Stoffdurchgang durch die Membran, zeigt aber keinen Einfluss auf die Benetzung.

(28)

Kontaktor mit PP-Membran (V8/2)

Die Bestimmung der CO_2 -Abscheidung an der PP-Membran V8/2 erfolgte bei einem Gasvolumenstrom von 65 und 40 l_N/h. Der Wasservolumenstrom wurde zwischen 0,9 und 3,2 l_N/h variiert, der wasserseitige Überdruck auf 0,2 bar eingestellt.

Die Membran weist eine sehr große Wandstärke auf. Neben dem Vorteil einer hohen mechanischen Belastbarkeit ist damit auch ein höherer Widerstand beim Stoffdurchgang durch die Membranporen verbunden. Dies wird deutlich an dem relativ niedrigen CO_2 -Flux. Darüber hinaus ergaben sich sehr hohe Verweilzeiten des Wassers im Modulmantelraum. Bei niedrigen Volumenströmen bildet sich in der Bulkphase eine laminare Pfropfenströmung mit einer verringerten CO_2 -Diffusion von der wasserseitigen Grenzschicht in die Kernströmung aus. Mit zunehmender Verweilzeit nahm der Flux weiter leicht ab (siehe Abbildung 26), was auf einen zunehmend schlechten Stoffaustausch an der wasserseitigen Grenzfläche zur Membran zurückgeführt wird. Unter Berücksichtigung der erreichten Messgenauigkeit (± 4 %) ist die CO_2 -Abscheidung bei diesen hohen Verweilzeiten nahezu konstant.

In den Abbildungen sind in der Regel Trendlinien eingezeichnet. Dargestellt sind in der Abbildung 26 die Ergebnisse der Untersuchungen mit den beiden Gasvolumenströmen, woraus sich die relativ hohen Abweichungen einzelner Werte von der Trendlinie ergeben.



PP V8 50 % CO₂ in N₂

Abbildung 26: PPV8/2 - CO₂-Flux in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Wasser)

In Abbildung 27 ist für der Gesamtwiderstand für die CO₂-Absorption bezogen auf die Wasserphase für die Membran dargestellt. Auch hier ist nur ein geringer Einfluss der Verweilzeit des Wassers erkennbar. Durch den schlechteren Stoffaustausch an der wasserseitigen Grenzfläche (s.o.) nimmt der Gesamtwiderstand mit zunehmender Verweilzeit des Wassers (niedriger Volumenstrom) zu.

Im Vergleich zu den Membranen mit einer geringeren Wandstärke ist der Gesamtwiderstand $1/K_{OL}$ zumindest um den Faktor 10 höher.



Abbildung 27: PP V8/2 - Gesamtwiderstand für die CO₂-Abscheidung (Wasserseite)

Kontaktor mit PTFE-Membran

Die Bestimmung der CO₂-Abscheidung an der PTFE-Membran erfolgte bei einem konstanten Gasvolumenstrom von 50 I_N/h. Der Wasservolumenstrom wurde zwischen 0,2 und 1,5 I_N/h variiert. Der wasserseitige Überdruck konnte auch bei diesen niedrigen Volumenströmen auf Werte von 0,1 bis 0,3 bar eingestellt werden. Allerdings machte sich der Einfluss der Pulsationen durch die Membranpumpe gerade bei niedrigen Volumenströmen stärker bemerkbar.

In Abbildung 28 ist der Einfluss der Verweilzeit des Wassers im Modulmantelraum auf den Flux dargestellt. Erkennbar ist ein nahezu konstanter Verlauf der CO₂-Abscheidung über der Verweilzeit. Auch hier ist die Verweilzeit vergleichsweise hoch, so dass es voraussichtlich ebenfalls zu einer Pfropfenströmung kommt.

Im Vergleich mit der Membran PP V8/2 (siehe Abbildung 26) zeigt die PTFE-Membran eine signifikant höhere Abscheidung für CO₂. Dies ist auf die geringere Wandstärke sowie die höhere Porengröße zurückzuführen.



PTFE: 50 % CO₂ in N₂

Abbildung 28:

PTFE - CO₂-Flux in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Wasser)

Wie in Abbildung 29 zu sehen, nimmt für die PTFE-Membran der Gesamttransportwiderstand $1/K_{OL}$ mit zunehmender Verweilzeit ab. Aufgrund der hohen CO₂-Abscheidung sinkt der CO₂-Partialdruck im Lumen deutlich ab. Damit nehmen auch der Konzentrationsgradient zwischen Gasund Wasserseite der Membran und damit die Triebkraft für den Stofftransfer ab. Eine höhere Verweilzeit des Wassers wirkt dem teilweise entgegen, da sich damit mehr Zeit für die Diffusion des CO₂ von der wasserseitigen Grenzschicht in die Kernströmung bietet und so die CO₂-Konzentration in der wasserseitigen Grenzschicht sinkt. Der Gesamttransportwiderstand ist deutlich niedriger (mehr als Faktor 10), als der des Kontaktors mit der Membran PP V8/2.



PTFE: 50 % CO₂ in N₂

Abbildung 29: PTFE- Gesamtwiderstand für die CO₂-Abscheidung (Wasserseite)

Kontaktor mit PP-Membran (S6/2)

Für den Kontaktor mit der PP-Membran S6/2 wurde der auf die Wasserseite bezogene Gesamtwiderstand $1/K_{OL}$ aus den Messungen zur CO₂-Abscheidung aus dem Modellgas 35 Vol.-% CO₂ in CH₄ ermittelt. Wie man der Abbildung 30 entnehmen kann, ist der Gesamtwiderstand nahezu unabhängig von der Verweilzeit des Wassers und liegt bei ca. 2,5 * 10⁴ s/m.





Abbildung 30: PP S6/2 - Gesamtwiderstand für die CO₂-Abscheidung (Wasserseite)

2.5.3 Abscheidung von CO₂ aus Modellgas CO₂-CH₄

Bei den Untersuchungen zur CO₂-Abscheidung aus einem Modellgas mit einem hohen Anteil an Methan stand die Frage nach der Co-Absorption von Methan im Vordergrund. Ermittelt wurde jeweils der Einfluss der Verweilzeit des Wassers auf den CO₂-Flux sowie die Co-Absorption. Alle hier dargestellten Versuche wurden bei einem Anlagendruck von 30 bar durchgeführt.

Mit der Aufbereitung von Biogas in einem Membrankontaktor beschäftigt sich auch [McLeod 2013]. Im Fokus der geschilderten experimentellen Arbeiten war vor allem der Methanschlupf bei der CO₂-Abscheidung unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Moduls (Liqui-Cel 1.7 x 5.5 Mini-Modul mit PP Membranen, Membranfläche 0.58m², Packungsdichte 0.369). Das Modellgas durch den Modulmantelraum geleitet, das Wasser durch das Lumen der wurde Kapillarmembranen. Bei der gleichzeitigen Absorption von CO₂ und CH₄ in Wasser wurde bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Wassers (geringe Verweilzeit) die höchste CO2-Abscheidung erzielt. Allerdings nahm auch die Selektivität aufgrund der geringen Verweilzeit und des nachlassenden CO₂-Partialdrucks auf der Gasseite ab, so dass ein Schlupf von ca. 5,2 % des im Modellgas enthaltenen Methans auftrat. Durch die hohe CO₂-Abscheidung nimmt der Partialdruck an Methan zu und durch die hohe Wassergeschwindigkeit wird gleichzeitig der Konzentrationsgradient auf einem konstant hohen Niveau gehalten. Dies fördert die Co-Absorption von CH₄. Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten wird hingegen auf der Wasserseite rasch die Gleichgewichtsbeladung des Wassers mit Methan erreicht, so dass der Stoffaustausch für Methan gehemmt wird.

[Marzouk 2012] beschreibt die gleichzeitige Abscheidung von CO₂ und H₂S aus einem Gasgemisch mit CH₄ in einem Membrankontaktor. Die Untersuchungen wurden unter anderem mit Wasser bei Drücken bis zu 50 bar durchgeführt. Die Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten ergab, dass mit steigendem Druck der gasseitige Stoffübergangswiderstand an Bedeutung gewinnt. Bei geringeren Drücken dominiert hingegen der Stoffübergang auf der Wasserseite den Stoffdurchgangskoeffizienten.

Kontaktor mit PP-Membran (V8/2)

Die Experimente mit dem Kontaktor mit der PP-Membran V8/2 wurden bei zwei Gasvolumenströmen (80 bzw. 65 I_N/h) durchgeführt. Der Wasservolumenstrom variierte zwischen 1 und 3,2 I_N/h . Wie bereits in Kapitel 2.5.2 dargestellt, ist der Flux durch diese Membran generell niedriger als durch dünnwandigere Membranen. Wie jedoch in Abbildung 31 erkennbar ist, ist der Flux bei dieser Versuchsreihe nochmals deutlich reduziert. Auffällig ist die Gruppierung des Fluxes abhängig vom Gasvolumenstrom, ein Einfluss der Verweilzeit des Wassers ist hingegen nicht feststellbar.

Beim Anfahren des Anlagendruckes ist es kurzzeitig zu einem Überschreiten der zulässigen transmembranen Druckdifferenz gekommen. Aus diesem Grund ist Wasser in die Poren eingetreten. Die Versuchsreihe wurde demnach mit partiell oder vollständig gefluteten Membranporen durchgeführt. Dadurch findet der Stoffaustausch an der gasseitigen Grenzfläche der Membran statt.

Die CO_2 -Absorption ist in diesem Fall geprägt durch die Diffusion des CO_2 durch die wassergefüllten Membranporen. Nach dem Erreichen der Gleichgewichtsbeladung des Porenwassers mit CO_2 ist keine Steigerung des CO_2 -Flux mehr möglich. Ein höherer Gasvolumenstrom erhöht hingegen den Konzentrationsgradienten an der gasseitigen Grenzfläche der Membran, da absorbiertes und durch Diffusion im Wasser entferntes CO_2 rascher ersetzt wird.





Abbildung 31: PP V8/2 – Flux bei Modellgas 35 % CO₂ in CH₄


Abbildung 32: Co-Absorption von CH₄ (PP V8/2)

Durch den vornehmlich diffusiven Stofftransport durch die wassergefüllten Poren wird auch CH₄ bis zum Erreichen der Gleichgewichtsbeladung des Porenwassers absorbiert. Dies ist in Abbildung 32 erkennbar. Die Co-Absorption beträgt dabei zwischen 6,3 % des im Modellgas (roh) enthaltenen Methans bei einem Gasvolumenstrom von 80 l/h bzw. 5,7 % bei einem Gasvolumenstrom von 65 l/h. Damit ergibt sich ein Methananteil von 4,1 bzw. 3,7 Vol.-% im gereinigten Gas.

Kontaktor mit PP-Membran (S6/2)

Am Kontaktor mit der PP-Membran S6/2 wurde keine Co-Absorption beobachtet. Die Membran wurde erstmals für die Versuche mit 35 Vol.-% CO_2 in CH_4 eingesetzt, so dass von einer vollständig trockenen Membran auszugehen ist. Der Gasvolumenstrom betrug 85 I_N /h, der Wasservolumenstrom wurde zwischen 1 und 3,3 l/h variiert.

Wie in Abbildung 33 dargestellt ist, nimmt der CO_2 -Flux mit zunehmender Verweilzeit ab. Erreicht wird eine maximale CO_2 -Abscheidung von 4,4 m³/m² h aus dem Modellgas.



PP S6 35 % CO₂ in CH₄

Abbildung 33: CO₂-Flux an Kontaktor mit Membran PP S6/2 (35 % CO₂ in CH₄)

Kontaktor mit PTFE-Membran

Die höchste CO₂-Abscheidung aus diesem Modellgas weist der Kontaktor mit der PTFE-Membran auf. Der maximalen Flux von 12,5 m³ CO₂/m²h wird bei einer Verweilzeit von etwas über 5 Sekunden erreicht und nimmt mit zunehmender Verweilzeit deutlich ab (siehe Abbildung 34).





Zu einer nennenswerten Co-Absorption ist es trotz der hohen CO_2 -Abscheidung und der damit verbundenen Erhöhung des CH_4 -Partialdrucks im Lumen nicht gekommen (siehe Abbildung 35). Die Co-Absorption fällt mit maximal 0,25 % des im Modellgas (roh) enthaltenen Methans relativ gering aus. Damit enthält das gereinigte Gas maximal 0,0016 Vol.-% Methan, so dass der Methanschlupf bei der PTFE-Membran vernachlässigt werden kann.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Untersuchungen an einer sehr kurzen Membran durchgeführt wurden, so dass die absolute Zunahme des CH₄-Partialdrucks auf der Gasseite gering ausfällt. Mit zunehmender Kontaktorlänge nehmen der Methananteil im Lumen und damit eventuell die Co-Absorption zu.



Abbildung 35: Co-Absorption von CH₄ (PTFE)

2.5.4 Abscheidung von CO₂ aus Modellgas CO₂-H₂

Für die Anwendung der Druckwasserwäsche mit Membrankontaktoren zur Abscheidung von CO₂ aus Reformatgas sind an zwei Kontaktoren Versuche mit einem Modellgas mit 40 Vol.-% CO₂ in H₂ durchgeführt worden. Die Untersuchungen erfolgten bei 30 bar Anlagendruck.

In Abbildung 36 ist der CO_2 -Flux über der Verweilzeit des Wassers im Modulmantelraum des Kontaktors mit der PTFE-Membran dargestellt. Der Gasvolumenstrom betrug 100 I_N/h , der Wasservolumenstrom wurde von 1 bis 3,2 I/h variiert.

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen mit der PTFE-Membran nahm der CO_2 -Flux mit der Verweilzeit deutlich zu und lag insgesamt beträchtlich unterhalb der Werte für die CO_2 -Absorption aus dem Gasgemisch mit CH₄. Durch die CO₂-Abscheidung nimmt im Gasraum die Konzentration an H₂ signifikant zu. Der Stoffdurchgang durch die gasgefüllten Membranporen ist ein diffusiver Vorgang. Mit einem höheren H₂-Anteil im Gas verringert sich auch die Diffusionsgeschwindigkeit des CO₂ durch die Membranporen. Damit wird bei hohen H₂-Partialdrücken der diffusive Stofftransfer durch die Poren bestimmend.



Abbildung 36: CO₂-Flux PTFE-Membran (40 % CO₂ in H₂)

Ein anderes Verhalten zeigt die PP-Membran (S6/2). Bei den Versuchen mit einem konstanten Gasvolumenstrom von 100 I_N /h und einem variablen Wasservolumenstrom (1 bis 2,8 l/h) ergab sich der in Abbildung 37 dargestellte Verlauf. Die CO₂-Abscheidung nimmt hier mit zunehmender Verweilzeit ab. Im Gegensatz zur PTFE-Membran ist der CO₂-Flux bei dieser Membran deutlich niedriger, so dass der CO₂-Partialdruck im Lumen nicht so deutlich absinkt.





Abbildung 37: CO₂-Flux PP S6/2 (40 % CO₂ in H₂) Die Co-Absorption von H₂ wurde bei beiden Membranen nicht beobachtet.

2.6 Scale-up des Membrankontaktors

Für die Aufbereitung von Rohbiogas auf Erdgasqualität zur Einspeisung wird für einen Gasvolumenstrom von 100 m_N^3/h Rohbiogas mit einem CO₂-Anteil von 35 Vol-% eine Druckwasserwäsche mit Membrankontaktor dimensioniert. Die Abbildung 38 zeigt das Prozessschema einer Druckwasserwäsche mit Membrankontaktoren zur Reinigung von Rohbiogas auf Erdgasqualität.



Abbildung 38:. Prozessschema einer MK DWW zur Reinigung von Rohbiogas

Unter Verwendung der experimentell ermittelten CO_2 -Abscheidung (Flux) ergibt sich die notwendige Austauschfläche des Kontaktors. Für die angestrebte Restkonzentration an CO_2 von 2 Vol % sind 33,67 m³ CO₂/h abzuscheiden. Bei Verwendung der PP-Membran S6/2 ergibt sich die notwendige Austauschfläche des Kontaktors zu 8,4 m² (Flux 4 m³/m²h). Bei Verwendung der PTFE-Membran beträgt die notwendige Austauschfläche 3,4 m² (Flux 10 m³ CO₂/m²h).

Es ergeben sich unmittelbar aus dem Stoffdurchgang von CO₂ durch die Membran von der Gasphase in die Wasserphase Limitierungen der Membran-und damit Kontaktorlänge. Über die Kontaktorlänge nimmt der Gasdruck entsprechend der absorbierten CO₂-Menge ab. In dem im Gegenstrom fließenden Wasser kommt es gleichzeitig zu einem Druckanstieg, der zusätzlich noch durch die geodätische Höhendifferenz zwischen Wasserein- und –austritt gesteigert wird.

Bei dem realisierten Gegenstrombetrieb mit einem nach unten strömenden Gasvolumenstrom mit einem leichten Überdruck der Wasserseite, nimmt der Druck auf der Wasserseite von unten nach oben zu. Gleichzeitig reduziert sich der Gasdruck mit zunehmender CO₂-Absorption von oben nach unten, so dass die transmembrane Druckdifferenz mit der Kontaktorhöhe abnimmt. Der qualitative Verlauf des gas- bzw. wasserseitigen Drucks und damit der transmembranen Druckdifferenz über der Länge des Kontaktormoduls ist in Abbildung 7 dargestellt. Aus Druckverlustmessungen an verschiedenen Membrankontaktoren [Vogt 2010] ist der gas- und wasserseitige Druckverlust bekannt. An einem Kontaktor mit nur einer Membran (PP S6/2) ergab sich der gasseitige Druckverlust zu ca. 3 mbar/m, der Druckverlust auf der Flüssigkeitsseite betrug hingegen 60 mbar/m. Der wasserseitige Druckverlust an einem Kontaktormodul mit einer Austauschfläche von 12,15 m² (2000 Kapillarmembranen PP S6/2, Kontaktorlänge 2300 mm, Kontaktordurchmesser 210 mm) wurde mit 0,2 bar bestimmt.

Um ein Übertreten der Phasen durch die Membran sicher zu verhindern, muss die transmembrane Druckdifferenz über die gesamte Kontaktorlänge unterhalb eines Grenzwertes gehalten werden. Diese zulässige transmembrane Druckdifferenz ist für die untersuchten Membranen ermittelt worden (siehe Kapitel 2.3.1). Damit ist die zulässige Kontaktorlänge begrenzt.

Für das Scale-up auf einen MK DWW zur Reinigung eines Rohbiogasstroms von 100 Nm²/h wird von einer Kontaktorlänge von 0,8 m ausgegangen. Damit ist bei einem senkrecht stehenden Kontaktor wasserseitig mit einem Druckverlust über der Kontaktorhöhe von unter 0,1 bar zu rechnen.

Damit sind bei Verwendung der PTFE-Membran insgesamt 580 Membranen notwendig, um die berechnete Austauschfläche zur realisieren. Bei Verwendung der PP-Membran (S6/2) werden hingegen 1240 Membranen benötigt.

Bei einer Packungsdichte von 50 % ergibt sich damit der Durchmesser des Kontaktors zu 0,08 m (PTFE-Membran) bzw. 0,2 m (PP-Membran).

3 Gegenüberstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens ist die Weiterentwicklung der CO₂-Abtrennung aus Reformat- und Biogas mit Hilfe der Druckwasserwäsche (DWW) in einem kompakten Membrankontaktor. Dabei soll das Druckniveau in der DWW an den jeweiligen Prozess angepasst und damit gegenüber bisherigen Untersuchungen [Marzouk 2010] auf Drücke oberhalb von 50 bar gesteigert werden.

Durch die Kopplung einer Membrankontaktor-Druckwasserwäsche (MK-DWW) mit einer Gasstation soll die Anwendbarkeit für verschiedene Reformat- sowie Biogas gezeigt werden. Die erwarteten Vorteile der Membrankontaktoren wie eine geringere Co-Absorption von Gaskomponenten, eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Betriebsparameter zur Anpassung an veränderliche CO₂-Partialdrücke und Gasvolumenströme sowie die höhere CO₂-Abscheidung im Vergleich zu einem dispersiven Stoffübergang in Packungskolonnen sind zu demonstrieren. Der Vergleich mit Packungskolonnen erfolgt unter Verwendung vorhandener Simulationstools.

Ursprünglich war es vorgesehen, einen bei IUTA vorhandenen SCW-Reformer kleiner Leistung (SCWR-Miniplant) zu verwenden, um unterschiedliche Zusammensetzungen an Reformatgas zu erzeugen und dieses unmittelbar der MK-DWW zuzuführen.

Vor der Planung der Technikumsanlage wurde das Sicherheitskonzept mit dem TÜV abgestimmt. Dabei ergab sich, dass aufgrund der vorgesehenen Gaszusammensetzung (zündfähiges Gemisch mit H₂ bzw. CH₄, Zündtemperatur 560 bzw. 600 °C), die SCWR-Anlage wegen der Trägheit der Betriebsführung sowie der Reaktortemperatur von 950 °C nicht betrieben werden sollte. Zwar ist von einer dauerhaft dichten Anlage auszugehen, so dass auf die Ex-Schutz-Ausführung der MSR-Technik verzichtet werden kann. Dies schließt allerdings nicht das kurzfristige Austreten von Gas aus. In diesem Fall ist eine Sicherheitsabschaltung der Gaszufuhr bei Ansprechen der Gassensoren vorgesehen. Dies ließe sich bei Betrieb der SCWR-Anlage nicht umsetzen, da das Abschalten der Reformeranlage und damit die Beendigung der Gasproduktion mehr als eine Stunde dauert, so dass im worst-case über diesen Zeitraum zündfähiges Gas austritt. Die hohe Reaktortemperatur der SCWR-Anlage stellt dabei gegebenenfalls selber eine Zündquelle dar. Daher werden zur Versuchsdurchführung Modellgase aus Druckgasflaschen verwendet, die über einen Massflowcontroller (MFC) mit stromfrei geschlossenem Ventil in die MK-DWW dosiert werden.

Entwickelt werden soll ein für die CO₂-Abscheidung in der DWW geeigneter Membrankontaktor. Dies umfasst die Evaluation unterschiedlicher Membranmaterialien sowie Modulbauformen des Membrankontaktor-Absorbers. Grundlage sind Untersuchungen zum Stoffdurchgang von CO₂ sowie eine strömungstechnische Optimierung der Module. Bestimmt wird auch das optimale Verhältnis der Fluidströme (L/G-Verhältnis) im Hinblick auf eine optimale Gasqualität und zur sicheren Einhaltung des zulässigen transmembranen Druckes.

AS	Teilziel It. Antrag Erwartete Ergebnisse Erzielte Ergebnisse		Erzielte Ergebnisse
1	Auslegung des Membranmoduls auf Grundlage von Laboruntersuchungen und Strömungssimulationen	Auswahl geeigneter Membranen	Es wurden verschiedene kommerziell erhältliche Kapillar- bzw. Rohrmembranen aus unterschiedlichen porösen Polymeren angefordert. Die Vorauswahl für die weiteren Untersuchungen richtete sich nach der chemischen Stabilität, der Porosität und der volumenspezifischen Membranfläche sowie der zulässigen transmembranen Druckdifferenz. Die zulässige transmembrane Druckdifferenz wurde mittels der Young-Laplace-Gleichung ermittelt. Die ausgewählten drei Membranen aus PTFE, PVDF und PP wurden in Einzelmodulen eingegossen und nachfolgend hinsichtlich der CO ₂ -Absorption sowie der Co-Absorption untersucht.
		Empirische Ermittlung des wasserseitigen Stoffdurchgangs für CO ₂	Bestimmt wurde der wasserseitige Stoffdurchgang für CO_2 an den drei Kapillar- bzw. Rohrmembranen bei einem CO_2 - Partialdruck von 15, 25 und 40 bar. Die Untersuchungen wurden mit reinem CO_2 sowie mit verschiedenen Gasgemischen von CO_2 mit N_2 , CH_4 und H_2 durchgeführt.

AS	Teilziel It. Antrag	Erwartete Ergebnisse	Erzielte Ergebnisse
1	Auslegung des Membranmoduls auf Grundlage von Laboruntersuchungen und Strömungssimulationen	Ergebnisse zur Co-Absorption weiterer Gasbestandteile wie CH ₄ und H ₂	Unter Verwendung verschiedener Gasgemische von CH_4 und H_2 in CO_2 wurde empirisch bestimmt, welche Zusammensetzung das gereinigte Gas nach dem Membrankontaktor hat. Eingesetzt wird hierfür ein Multigasanalysator. Über eine Massenbilanz um den Membrankontaktor lässt sich die im Wasser absorbierte Menge der verschiedenen Gase ermitteln.
		Aussagen zum Fouling sowie zur chemischen Stabilität der Membranen	In aquatischen Systemen ist mit der Bildung von Biofilmen zu rechnen. Diese lassen sich mit alkalischen oder enzymatischen Reinigern entfernen. Eine mögliche Besiedlung mit Legionellen kann durch Spülen mit Wasser bei höheren Temperaturen oder Desinfektion z.B. mit Calciumhypochlorit (Ca(Ocl) ₂ entfernt werden.
			Die drei ausgewählten Membranwerkstoffe PP, PVDF und PTFE weisen gegenüber den Gasbestandteilen von Reformat- und Biogas eine hohe chemische Stabilität auf, so dass bei den zu erwartenden Konzentrationen sowohl auf der Gas- als auch der Wasserseite keine signifikante Beeinträchtigung der Standzeit der Membranen zu erwarten ist.

AS	Teilziel It. Antrag Erwartete Ergebnisse Erzielte Ergebnisse		Erzielte Ergebnisse
1	AuslegungdesMembranmodulsaufGrundlagevonLaboruntersuchungenundStrömungssimulationen	Strömungsmodell zur strömungs- technischen Optimierung von Membrankontaktoren	Für je einen Kontaktor mit und ohne Zentralrohrzuführung des Wassers wurden virtuelle Modelle erstellt und für typische Betriebsbedingungen Berechnungen des Strömungsfeldes und der lokalen Verweilzeiten des Wassers im Modulmantelraum durchgeführt.
			Die Zentralrohrzuführung weist einen hohen Anteil von Totzonen am gesamten Volumen im Modulmantelraum auf. Auch die Variation der Position von Strömungsumlenkungen führte zu keiner signifikanten Reduzierung von Totzonen.
			Hingegen ließ sich mit der seitlichen Wasserzufuhr ohne Zentralrohrzuführung eine zügige Ausbildung paralleler Strömungslinien mit einer geringen Anzahl an Totzonen feststellen. Variiert wurden das Längen- Durchmesserverhältnis und die Position der Wassereinleitung. Die Erkenntnisse sind in die Konstruktion des Kontaktors eingeflossen.
		Auslegung von Membranmodulen für die Anwendungen "SCWR" und "Biogas"	Für die Reinigung von Rohbiogas bzw. dem Produktgas aus einer Reformierung wurde ein Crossflow-Kontaktormodul mit seitlicher Wasserzufuhr in den Modulmantelraum dimensioniert. Die Kontaktorlänge ist limitiert durch den gasseitigen Druckverlust durch die CO ₂ -Absorption (Wetting).
			Aus strömungsmechanischen Berechnungen lässt sich für beide Anwendungen jeweils die maximal zulässige Packungsdichte ermitteln. Unter Berücksichtigung der Membraneigenschaften ergeben sich daraus die Anzahl der Membranen und der Kontaktordurchmesser.

AS	Teilziel It. Antrag	Erwartete Ergebnisse	Erzielte Ergebnisse
2	Errichtung, Programmierung und Inbetriebnahme der Technikumsanlage	Errichtung einer Miniplant mit Kopplung an eine Gasmischstation und die MK- DWW	Unter weitgehender Nutzung der SCWR-Anlage wurde der Versuchstand errichtet. Ergänzt wurden der Druckbehälter für die MK DWW, eine Gasstation sowie weitere MSR-Technik (Massflowcontroller, Coriolis-Messgerät, Druckminderer, - regler und –messumformer).
		Prozessleitsystem mit Integration der gesamten MSR-Technik	Die Steuerung des Versuchsstandes und die Messwertaufzeichnung erfolgen über LabView mittels PC. Bereits vorhandene Hardware zur Datenerfassung kann verwendet werden, um die Signale der Differenzdruckmessung zur Kontrolle des transmembranen Drucks, zur Massenstromregelung (Einstellung L/G- Verhältnis) sowie für die Sicherheitsabschaltungen zu verarbeiten.
		Installation der Online-Analytik für die Gasphase sowie ergänzende Probenahmestellen für Gas und Wasser	Zur Kontrolle der Gaszusammensetzung im gereinigten Gas nach Membrankontaktor sowie des im Flash-Desorber freigesetzten CO ₂ sowie von Begleitgasen werden Multigasanalysatoren eingesetzt. Gas- und Wasserproben können aus dem Flash sowie unmittelbar über eine Schnellkupplung aus dem Wasserkreislauf nach Kontaktor entnommen werden. Verwendet werden hierfür druckfeste Probenahmezylinder.

AS	Teilziel It. Antrag	Erwartete Ergebnisse	Erzielte Ergebnisse
3	Versuchsbetrieb der Technikumsanlage	Aussagen über die Eignung der MK DWW zur Reinigung von Produkt- und Biogas	Es wurde nachgewiesen, dass eine Druckwasserwäsche in einem Membrankontaktor realisierbar ist. Es wurden für die beiden Anwendungsfälle Biogas sowie Reformatgas die CO ₂ - Abscheidung ermittelt. Die mittlere volumenspezifische Abscheideleistung einer strukturierten Packung von 1 mol CO ₂ / m ³ s wurde jeweils überschritten [Favre 2012].
			Im Versuchsverlauf wurde teilweise eine Abnahme der Abscheideleistung festgestellt, die auf eine partielle Benetzung der Membranporen zurückzuführen ist.
		Aussagen über die erreichbare Gasqualität	Die geforderte Reinheit für den Einsatz von CO_2 in der Lebensmittelindustrie (99,9 Vol-%), von H ₂ als Brenngas oder Reduktionsmittel (99,9 Vol-%) sowie von CH ₄ für chemische Synthesen (99,5 Vol-% mit < 500 ppmv CO ₂) können bei vollständig trockenen Membranen erreicht werden. Da jedoch im Betrieb der Membrankontaktoren zumindest mit einer partiellen Benetzung des Porenraums zu rechnen ist, sollte eine weitere Feinreinigung vorgesehen werden.
			Für die Biogasreinigung kann der Methanschlupf auf < 0,2 % begrenzt werden.

Abschätzung zum Scale up einer MK DWW für einen Gasvolumenstrom vor 100 m _N ³/h	Für die Abtrennung von CO ₂ aus einem Rohbiogas wurden die notwendige Austauschfläche eines Membrankontaktors für eine Druckwasserwäsche sowie die Dimensionen eines Absorbers unter Verwendung von Membrankontaktoren bestimmt.
--	---

4 Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle 1

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
 Die Arbeiten an der Forschungsstelle 1 wurden von insgesamt fünf wissenschaftlichen Mitarbeitern HPA A/HPA B über 32,4 Monate durchgeführt.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
 entfällt

4.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Für das Projekt wurde eine ausgabenneutrale Verlängerung um insgesamt 15 Monate beantragt.

Das Projektende hat sich damit vom 31.08.2014 auf den 30.11.2015 verschoben.

Die durchgeführten Arbeiten und der Personaleinsatz waren zur Erreichung des Projektzieles notwendig. Der Einsatz des Personals war bei der inhaltlichen Komplexität und dem zeitlichen Aufwand notwendig und angemessen.

4.2 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Die Ergebnisse des IGF-Vorhabens sind für Unternehmen verschiedener Wirtschaftszweige von großer Bedeutung (Energie- und Wasserversorgung, Chemische Industrie, Kokereien, Mineralölverarbeitung, Spalt- und Brutstoffe, Maschinenbau sowie Erbringen von Dienstleistungen für Unternehmen).

In diesen Wirtschaftszweigen sind zahlreiche KMU tätig und sehr an der Erweiterung ihres Portfolios um neue Verfahrenstechniken interessiert. So konnten auch Unternehmen außerhalb des bestehenden Projektbegleitenden Ausschusses gewonnen werden, Materialien für den Demonstrator eines Membrankontaktorapparates bereitzustellen. Seit der Antragstellung hat sich zudem die Nachfrage nach Gasreinigungsverfahren z.B. für die Aufbereitung von Rohbiogas zu Biomethan für die Einspeisung in das Erdgasnetz noch deutlich erhöht (Steigerung der Einspeisekapazität von ca. 60.000 Nm³/h im Jahr 2011 auf 100.000 Nm³/h im Jahr 2014). Zukünftig ist vor allem in Europa mit einem weiteren Ausbau der Kapazitäten zu rechnen, wobei hier deutsche KMU gut aufgestellt sind. Die Anforderungen an Anlagenbetreiber, die unbeabsichtige Freisetzung von CH_4 und weiteren Emissionen wie Formaldehyd aus Gasreinigungsanlagen zu vermeiden, sind ebenfalls gestiegen.

Das Innovationspotenzial wird darin gesehen, dass mit den Projektergebnissen eine Druckwasserwäsche basierend auf Membrankontaktoren entwickelt und das Angebot von Planern, Anlagenbauern und Betreibern von Gasreinigungsanlagen zur Abscheidung von CO_2 aus unterschiedlichen Gasströmen erweitert werden kann. Die spezifischen Vorteile von Membrankontaktoren erlauben die Errichtung von kompakten, modular erweiterbaren Gasreinigungsanlagen, die beispielsweise bei der zu erwartenden Kapazitätssteigerung von bestehenden Biogasanlagen zusätzlich installiert werden oder bestehende Gasreinigungsanlagen ersetzen können. Aufgrund der erwarteten hohen Reinheit des abgetrennten CO_2 können einerseits die aktuellen Emissionsanforderungen (z.B. CH_4 -Schlupf bei der Reinigung von Rohbiogas) eingehalten werden und andererseits das CO_2 für Syntheseprozesse verwendet werden. Die stoffliche Verwertung von CO_2 im Sinn einer "grünen Chemie" bzw. der Power-to-Gas-Technologie gewinnt in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung. In diesen Bereichen sind vor allem innovative Unternehmen der Umwelttechnik aktiv, wobei hier der Anteil an KMU besonders hoch ist.

Zu den wissenschaftlich-technischen Nutzen für kmU zählen

- Charakterisierung und Auswahl geeigneter Membranen f
 ür die CO₂-Absorption in Wasser aus verschiedenen Produktgasströmen
- strömungstechnische Optimierung des Membranmoduls
- Entwicklung und Demonstration eines kompakten Membrankontaktors, der aufgrund der hohen Löslichkeit des Kohlendioxides im Wasser bei höherem Druck eine selektive CO₂-Abtrennung aus Produktgasen (Reformatgas) und Rohbiogas gewährleisten soll.
- Optimierung der CO₂-Abtrennung durch Anpassung des L/G-Verhältnisses an Veränderungen der Gasmenge und –zusammensetzung sowie die gewünschte Reingasqualität

Zu den wichtigsten wirtschaftlichen Nutzen für kmU zählen:

- Durch eine höhere Produktgasqualität nimmt die Effizienz bei der Energieerzeugung bzw. bei Syntheseprozessen unter Verwendung von Reformiergasen zu. Aufgrund der Abtrennung von CO₂ aus dem Produktgas reduzieren sich auch die Kosten für den Transport zum Verbraucher des gereinigten Produktgases (Pipeline, Tankwagen, …).
- Der Ausbau der H₂-Wirtschaft sowie der Biogaseinspeisung in das Erdgasnetz wird gefördert. Gleichzeitig entstehen neue Produktionswege durch den Ausbau der stofflichen Verwertung von CO₂, aber auch der Reformierverfahren.
- Eine höhere CO₂-Reinheit vermeidet zusätzliche Kosten für die Gasreinigung vor einer Einspeisung in eine Pipeline für die Versorgung von Anlagen zur Verwertung von CO₂ oder zur unterirdischen Speicherung.
- Für die Umsetzung des Konzeptes muss eine neue Anlagentechnik entwickelt werden, wobei ein beträchtlicher Markt für Anlagen- und Komponentenhersteller auch für den Export entsteht.
- Die empirischen Daten aus dem Versuchsbetrieb können im Hinblick auf den spezifischen Ressourcen- und Energieeinsatz ausgewertet und auf größere Anlagen sowie andere Branchen übertragen werden. Bei einer erfolgreichen Übertragung des Verfahrenskonzepts auf den technischen Maßstab steht ein Verfahren zur ressourcenschonenden Abtrennung von CO₂ aus zahlreichen Ab- und Produktgasen zur Verfügung.

5 Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
A: Internet	Info über Bearbeitungs- stand; Kurzbeschrei- bung des Projekts	A1 Präsentation auf Internetseiten der FS/FVA2 Aktualisierung mit Erstellung Zwischenbericht	Projektbeginn Aktualisierung im 2. Quartal 2015
B: Information PA	Informationsaustausch	B1 mehrere Einzelgespräche mit Mitgliedern des PA	fortlaufend
		B2 PA-Sitzung: Präsentation von Zwischenergebnissen	24. Juni 2015
		B2 Fachgespräche (Sicherheitstechnische Aspekte, Umsetzbarkeit Anlagenkonzept, Konstruktion MK-DWW)	fortlaufend
C: Vorträge /Poster		C2: Posterpräsentation beim Jahrestreffen der Fach- gemeinschaft Fluiddynamik und Trenntechnik ProcessNet	9. bis 12. September 2015, Bamberg

Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Projektes

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
B: Information PA	Informationsaustausch und Verbreitung	B1 PA-Sitzung: Präsentation von Ergebnissen	PA Sitzung im 3. Quartal 2016
		B3 Angebot von Beratungsgesprächen und Versuchen	im 1. Jahr nach dem Projektende
		B4 Bilaterale Gespräche zur Anforderungsanalyse für Übertragung der entwickelten MK DWW in die industrielle Praxis	
C: Vorträge/	Ergebnispräsentation auf Konferenzen,	C1: Vorstellung in Gremien von DGMT und/oder VIK	im 2. Halbjahr 2016
Poster	Messen, Verbandsveranstaltung en und Fachtagungen.	C2: Vortrag/Poster: DGMT-Tagung 2017 (in Vorbereitung)	im 1. Halbjahr 2017
D: wissen-	Anwendungsorientierte	D1: Projektergebnisse in	im 2. Halbjahr

schaftliche Publika-	Veröffentlichung i Fachzeitschriften	in	anwendungsorientierter Zeitschrift (z.B. CITplus, Energie&Innovation	2016
tionen	Veröffentlichung i wissenschaftlicher Zeitschrift	in). D2: Publikation in referierter Fachzeitschrift (z.B. CIT, Journal of Membrane Science,)	1. Jahr nach Projektende

6 Literatur

Ahmed, S., Krumpelt, M., Kumar, R., Lee, S. H. D., Carter, J. D., Wilkenhoener, R. und Marshall, C.: Catalytic Partial Oxidation Reforming of Hydrocarbon Fuels, presented at the 1998 Fuel Cell Seminar Palm Springs, CA, USA

Ansys Fluent 14.5.7 Handbücher

Atchariyawut, S. et al.: Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers. Journal of Membrane Science 285 (2006) 272-281

Baerns, M., Falbe, J., Fetting, F., Hofmann, H. und Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie Bd. 1, Wiley-VCH; Auflage: 3 (1999)

Barbe, A. M., Hogan, P. A. und Johnson, R. A.: Surface morphology changes during initial usage of hydrophobic, microporous polypropylene membranes. Journal of Membrane Science, 172 (2000), 149-156.

Berstad, D., Nekså, P. und Gjøvåg, G. A.: Low-temperature syngas separation and CO₂ capture for enhanced efficiency of IGCC power plants, preprint of conference proceedings GHGT-10, 19.-23.September 2010, Amsterdam, <u>www.ghgt.info</u>

BINE Informationsdienst – Energieforschung für die Praxis: Gas- und Dampfkraftwerk mit integrierter Vergasung – Flexibel bei Input und Output, 26.02.2013, <u>www.bine.de</u>, zuletzt gesehen 29.02.2016

BINE Informationsdienst – Projektinfo 09/06: Kraftwerke mit Kohlevergasung, <u>www.bine.de</u>, zuletzt gesehen 29.02.2016

BMU 2009: Umwelttechnik-Dienstleistungen – Treiber für ökologische Modernisierung und Beschäftigung; Herausgeber Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, November 2009

BMU 2010: RECCS plus: Regenerative Energien (RE) im Vergleich mit CO₂-Abtrennung und – Ablagerung (CCS), Update und Erweiterung der RECCS – Studie, Herausgeber Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, April 2010

BMWI 2007: 1. Paket des Integrierten Energie- und Klimaprogramms (IEKP) vom 5. Dezember 2007, <u>http://www.bmwi.de/DE/Service/gesetze,did=254040.html</u> zuletzt gesehen am 27.02.2016

Boributh, S. et al.: A modelling study on the effects of membrane characteristics and operating parameters on physical absorption of CO_2 by hollow fiber membrane contactor. Journal of Membrane Science 380 (2011) 21 - 33

Boributh, S. et al.: Mathematical modeling and cascade design of hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption by monoethanolamine. Journal of Membrane Science 401-402 (2012) 175–189

Bouallou, C., Chabanon, E., Remigy, J.C., Lasseuguette, E., Medina, Y., Favre, E., Nguyen, P.T., Roizard, D.: Study of an innovative gas-liquid contactor for CO_2 absorption, preprint of conference proceedings GHGT 10, 19. – 23. September 2010, Amsterdam, NL, <u>www.ghgt.info</u>

Boukis, N. Galla, U., D'Jesus, P., Müller H. and Dinjus, E.: Gasification of wet biomass in water. Results of pilot plant experiments, proceedings of 14th European Biomass Conference, 17-21 October 2005, Paris, France, Seite 964 – 967 Boukis, N., Diem, V., Galla, U. und Dinjus, E.: Methanol reforming in supercritical water for hydrogen reforming, Combust. Sci. and Tech., 2006, 178: 467 – 485

Brehm, A.: Stofftransport und Makrokinetik, Praktikum der Technischen Chemie, Universität Oldenburg. <u>http://www.tchemie.uni-oldenburg.de</u> zuletzt gesehen am 17.04.2016

Chabanon, E. et al.: Hollow Fiber Membrane Contactors for Post-Combustion CO₂ Capture: A Scale-Up Study from Laboratory to Pilot Plant. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Copyright © 2013, IFP Energies nouvelles, DOI: 10.2516/ogst/2012046

Damen, K., van Troost, M., Faaij, A., Turkenburg, W.: A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies, Progress in Energy and Combustion Science 32 (2006) 215–246

Damen, K., Gnutek, R., Kaptein, J., Nannan, N. R., Oyarzun, B., Trapp, C., Colonna, P., van Dijk, E., Gross, J. und Bardow, A.: Developments in pre-combustion CO₂ capture pilot plant at the Buggenum IGCC, preprint of conference proceedings GHGT-10, 19.-23. September 2010, Amsterdam, <u>www.ghgt.info</u>

Diamond, L. W. und Akinfiev, N. N.: Solubility of CO_2 in water from 1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 Mpa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. Fluid Phase Equilibria 208 (2003) 265 - 290

Dinjus, E. and Kruse, A.: Hot compressed water—a suitable and sustainable solvent and reaction medium? J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S 1161–1169

El-Naas, M.H. et al.: Evaluation of the removal of CO_2 using membrane contactors: Membrane wettability. Journal of Membrane Science 350 (2010) 410–416

Epp, B., Stankewitz, C., Fahlenkamp, H., Goldschmidt, R., Vogt M. und Bathen, D.: Kohlendioxidwäsche für Kraftwerke durch Einsatz von Membrankontaktoren, Publikation Chemie Ingenieur Technik 2008, 80, No. 9

Farajzadeh, R., Zitha, P. L. J. und Bruining, J.: Enhanced Mass Transfer of CO₂ into Water: Experiment and Modeling. Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 6423 – 6431

Favre, E. und Svendsen, H.F.: Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas–liquid absorption processes. Journal of Membrane Science 407– 408 (2012) 1– 7

Feron, P. H. M.; Jansen, A. E.: CO₂ Separation with Polyolefin Membrane Contactors and Dedicated Absorption Liquids; Performances and Prospects Separation and Purification Technology; Vol. 27, 2002

Franck, H.-G., Knop, A.: Kohleveredlung Chemie und Technologie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979

Gabelman, A. und Hwang, S. T.: Hollow Fiber Membrane Contactors. Journal of Membrane Science, 159, 61-106, 1999

Gryta, M., Grzechulska-Damszel, J., Markowska, A., Karakulska, K.: The influence of polypropylene degradation on the membrane wettability during membrane distillation. Journal of Membrane Science, 326, 493-502, 2009

Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 21. Juli 2014 (BGBI. I S. 1066), zuletzt geändert durch Artikel 2 Absatz 10 des Gesetzes vom 21. Dezember 2015 (BGBI. I S. 2498), EEG 2014

Herzog, H.; Falk-Pedersen, O.: The Kvaerner Membrane Contactor: Lessons from a Case Study in How to Reduce Capture Costs; Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies; Cairns, Australia 2000

Hoff, K.A., Juliussen, O., Falk-Pedersen, O. und Svendsen, H. F.: Modeling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Alkanolamine Solutions Using a Membrane Contactor. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 4908-4921, 2004

Hoff, K. A. und Svendsen, H. F.: CO₂ absorption with membrane contactors vs. packed absorbers – Challenges and opportunities in post combustion capture and natural gas sweetening. Energy Procedia 37 (2013) 952 – 960

Hoff, K. A. und Svendsen, H. F.: Membrane contactors for CO_2 absorption – Application, modeling and mass transfer effects. Chemical Engineering Science 116 (2014) 331 – 341

IÖW (Petschow, U.; Pade, C.; Sprenger, R.-U.; Steinfeldt, M., von Gleich, A. und Ammon, U.): Umweltschutz, Umwelttechnik und Marktpotenziale – Chancen der Nanotechnologie für NRW, Schriftenreihe des Instituts für Ökologische Wirtschaftsforschung 195/10, Berlin, März 2009

Kammermaier, F.: Neuartige Einbauten zur Unterdrückung der Maldistribution in Packungskolonnen; Dissertation, Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik der Technischen Universität München, 2008

Kimball, E. et al.: Hollow Fiber Membrane Contactors for CO_2 Capture: Modeling and Up-Scaling to CO_2 Capture for an 800 Mwe Coal Power Station. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Copyright © 2013, IFP Energies nouvelles, DOI: 10.2516/ogst/2013165

King, M. B. et al.: The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide. The Journal of Supercritical Fluids, 1992, 5, 296 – 302

Klaassen R, Feron P H M, Jansen A E (2005): Membrane contactors in industrial applications. Trans IchemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, 83(A3): 234-246

Klinski, S.: Studie Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, 2. Auflage, Leipzig 2006

Kohl, A.L., Nielsen, R.B.: Gas Purfication; Gulf Publ. Co.; Houston, TX; 5th ed., 1997.

Kruse, A.: Supercritical water gasification. Biofuels, Bioprod. Rioref. 2: 415-437 (2008); DOI: 10.1002/bbb, Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd.

Kumar, P.S.: Development and Design of Membrane Gas Absorption Processes, Ph.D. thesis University of Twente, 2002

List, K., Boukis, N. und Ackermann, R.: Hydrothermal Gasification of Biomass vs. Anaerobic Fermentation – Technological Assessment under Ecological Aspects, 15th European Biomass Conference & Exhibition, 7-11 May 2007, Berlin, Germany

Liu, M. and Tilton, J.N., 2010: Spatial Distributions of Mean Age and Higher Moments in Steady Continuous Flows, AIChE Journal, Vol. 56, No. 10, pp. 2561-2572

Luis, P., van Gerven, T. und van der Bruggen, B.: Recent developments in membrane-based technologies for CO_2 capture. Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) 419 – 448

Majer, V., Sedlbauer, J. und Bergin, G.: Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons, CO_2 and H_2S over a wide range of temperature and pressure. Fluid Phase Equilibria 272 (2008) 65 – 74

Marzouk, S.A.M. et al.: Removal of carbon dioxide from pressurized CO₂-CH₄ gas mixtures using hollow fiber membrane contactors, Journal of Membrane Science 351 (2010) Seite 21-27

Marzouk, S.A.M. et al.: Removal of percentile level of H_2S from pressurized H_2S – CH_4 gas mixture using hollow fiber membrane contactors and absorption solvents. Journal of Membrane Science 360 (2010) 436–441

Marzouk, S.A.M. et al.: Simultaneous removal of CO_2 and H_2S from pressurized CO_2 – H_2S – CH_4 gas mixture using hollow fiber membrane contactors. Separation and Purification Technology 86 (2012) 88–97

McLeod, A., Jefferson, B. und McAdam E.J.: Quantifying the loss of methane through secondary gas mass transport (or 'slip') from a micro-porous membrane contactor applied to biogas upgrading. water research 47 (2013) 3688 – 3695

Melin, T., Rautenbach, R.: Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer, 2007

Notz, R.: CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption, Dissertation Universität Stuttgart, Logos-Verlag Berlin GmbH, 2. Auflage 2013

Ofori-Boateng, C. und Kwofie, E.M.: Water Scrubbing: A Better Option for Biogas Purification for Effective Storage, World Applied Sciences Journal 5 (Special Issue for Environment): 122 – 125, 2009, ISSN 1818-4952

Ohlrogge, K. und Ebert, K. (Hrsg.): Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KgaA, Weinheim (2006)

Palo, D. R., Dagle R. A. and Holladay, J. D.: Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production, Chem. Rev. 2007, 107, 3992-4021

Porcheron, F., et al.: Hollow fiber membrane contactors für CO_2 capture: from lab-scale screening to pilot plant module conception, preprint of conference proceedings GHGT 10, 19. – 23. September 2010, Amsterdam, NL, <u>www.ghgt.info</u>

Rangwala, H. A.: Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors. Journal of Membrane Science 112 (1996) 229 – 240

Rongwong, W. et al.: Simultaneous absorption of CO_2 and H_2S from biogas by capillary membrane contactor. Journal of Membrane Science 392– 393 (2012) 38– 47

Rongwong, W., Jiraratananon, R. und Atchariyawut, S.: Experimental study on membrane wetting in gas–liquid membrane contacting process for CO_2 absorption by single and mixed absorbents. Separation and Purification Technology 69 (2009) 118–125

Reza Sohrabi, M. et al.: Mathematical modeling and numerical simulation of CO₂ transport through hollow-fiber membranes. Applied Mathematical Modelling 35 (2011) 174 – 188

Rezakazemi, M. et al.: CFD simulation of natural gas sweetening in a gas-liquid hollow-fiber membrane contactor. Chemical Engineering Journal 168 (2011) 1217 – 1226

Sea, B., Park, Y. und Lee, K.: Comparison of Porous Hollow Fibers as a Membrane Contactor for Carbon Dioxid Absorption. J. Ind. Eng. Chem., Vol. 8, No. 3, (2002) 290 – 296

Seibt, A., Naumann, D. und Hoth, P.: Lösung und Entlösung von Gasen in Thermalwässern – Konsequenzen für den Anlagenbetrieb, GFZ Potzdam, STR99/04, Geothermie Report 99-1

Shirazian, S., Moghadassi, A., and Moradi, S.: Numerical simulation of mass transfer in gas-liquid hollow fiber membrane contactors for laminar flow conditions. Simulation Modelling Practice and Theory 17 (2009) 708 – 718

Sohrabi, M. R. et al.: Mathematical modeling and numerical simulation of CO₂ transport through

hollow-fiber membranes. Applied Mathematical Modelling 35 (2011) 174 – 188

Umweltbundesamt 2008: Politikszenarien für den Klimaschutz IV Szenarien bis 2030, Forschungsbericht 205 46 434 UBA-FB 001097, 2008 URL http://www.umweltbundesamt.de, zuletzt gesehen 13.01.2010

Umweltbundesamt 2010: Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen, Dessau-Roßlau, Juli 2010

Vargaftik, N.B., Volkov, B. N. und Voljak, L. D.: International Tables of the Surface Tension of Water. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 12, No. 3, 1983

VDI 3896: 2015-10 "Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität". Berlin, Beuth-Verlag

Vogt, M., et al.: Verbesserung der Druckgaswäsche für CO₂ aus Rauchgasen durch Membrankontaktoren und Simulation von Wirkungsgrad optimierten Kraftwerksprozessen mit postcombustion decarbonisation, gemeinsamer Schlussbericht IGF 15234, Juli 2010

Wang R., et al.: Impact of DEA solutions with and without CO_2 loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors, Journal of Membrane Science 229 (2004) 147–157

Wolf, K.-J.: RWE's IGCC Project with CO_2 capture and –deposition, Workshop CO_2 -Capture, - Utilization and Sequestration –Status and Perspectives, Frankfurt, January 21. / 22. 2008.

York, A.P.E., Xiao, T., Green, M.L.H. and Claridge, J.B.: Methane Oxyforming for Synthesis Gas Production, Catalysis Reviews, 49:511–560, 2007