



(10) **DE 10 2018 109 104 A1** 2019.10.17

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2018 109 104.4**

(22) Anmeldetag: **17.04.2018**

(43) Offenlegungstag: **17.10.2019**

(51) Int Cl.: **B01D 53/22 (2006.01)**

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

C10L 3/10 (2006.01)

(71) Anmelder:
**Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der
Universität Rostock, 18059 Rostock, DE**

(74) Vertreter:
**Gulde & Partner Patent- und
Rechtsanwaltskanzlei mbB, 10179 Berlin, DE**

(72) Erfinder:
**Wohlrab, Sebastian, Dr., 18311 Ribnitz-
Damgarten, DE; Stöhr, Marion, 18059 Rostock,
DE; Wotzka, Alexander, 18069 Rostock, DE; Erich,
Egon, 47475 Kamp-Lintfort, DE; Boback, Ralf, Dr.,
13055 Berlin, DE**

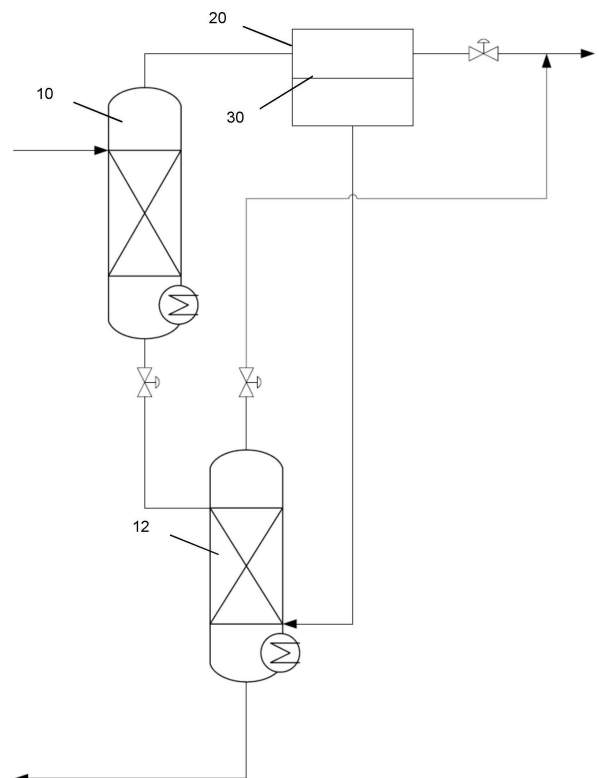
(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	11 2005 001 084	B4
AT	57 848	E
US	2018 / 0 071 692	A1
EP	2 818 232	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Gasaufbereitungsanlage zur Trennung von Wasserdampf aus einem Gasgemisch**



(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Gas-
aufbereitungsanlage zur Trennung von Wasserdampf aus
einem Gasgemisch. Die Gasaufbereitungsanlage zeichnet
sich dadurch aus, dass sie ein Membranmodul mit einer
mikro- oder mesoporösen Trennmembran umfasst, die für
Wasserdampf permeabel ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Gasaufbereitungsanlage zur Trennung von Wasserdampf aus einem Gasgemisch.

Technologischer Hintergrund

[0002] Die Auftrennung von gasförmigen und flüssigen Gemischen gehört zu zentralen Aufgabenstellungen der chemischen Industrie. Bekannte industrielle Reinigungsprozesse umfassen zum Beispiel Destillation, Rektifikation, Kristallisation oder Ad- bzw. Absorption. Solche Verfahren erfordern teilweise einen großen apparativen Aufwand und sehr hohe Energiekosten. Eine Alternative sind Membrantrennverfahren, da sie häufig energiesparender und damit günstiger als konventionelle thermische Trennverfahren sind. Membrantrennverfahren lassen sich mit konventionellen Verfahrensweisen kombinieren (Hybridprozesse) oder können diese in vielen Fällen vollständig ersetzen. Die dazu notwendigen Membranmodule sind in der Regel kompakte, leicht zu transportierende Einheiten, die zumeist einfach und wartungsarm zu bedienen sind.

[0003] In einem Membrantrennverfahren wird das aufzutrennende Stoffgemisch (Feed), welches gasförmig, dampfförmig oder flüssig sein kann, über eine semipermeable Membran geleitet und dabei in zwei Teilströme aufgetrennt. Das Permeat, das auf der Membranrückseite anfällt, enthält überwiegend die bevorzugt permeierende Komponente, während das so genannte Retentat nur noch eine geringe Menge dieser Komponente enthält, d.h. abgereichert wurde. Grundsätzlich können alle Materialien als Membranen eingesetzt werden, die in hinreichend dünnen Schichten hergestellt werden können. Bekannte Membranmaterialien sind Gläser, Keramiken, Metalle, Polymere und Hybridmaterialien, die z. B. aus anorganischen Nanopartikeln, die in eine organische Polymermatrix eingebracht sind, bestehen.

[0004] Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen porösen und so genannten Lösungs-Diffusions-Membranen. Poröse Membranen arbeiten bei der Trennung von Stoffgemischen

i) nach dem Größenausschlussprinzip, das heißt die Komponenten des Stoffgemischs werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Molekülgrößen getrennt: die Moleküle mit einem größeren Durchmesser als die Porendurchmesser der Membran werden zurückgehalten, während die Moleküle mit einem kleineren Durchmesser durch die Membran permeieren können oder

ii) nach der Membran inhärenten Adsorptionskapazität, bei der die Komponenten in einem Gas in unterschiedlichem Maße adsorbieren, was mit der Trennselektivität einhergeht.

[0005] Membranverfahren auf Basis von porösen Membranen sind in vielen Bereichen des täglichen Lebens aber auch in industriellen Prozessen präsent, zum Beispiel in der medizinischen Dialyse, der Wasseraufbereitung, der Meerwasserentsalzung und bei der Aufkonzentrierung von Lösungen und Suspensionen in der Getränkeindustrie, der Entsalzung und Aufkonzentrierung von Farbstofflösungen zur Herstellung leicht löslicher granulierter Farbstoffe und salzfreier Farbstofflösungen.

[0006] Nach der IUPAC-Definition versteht man unter einer Membran eine selektive Struktur mit seitlichen Abmessungen viel größer als ihre Dicke, wodurch der Stofftransport als Resultat verschiedener Triebkräfte stattfindet. Weiterhin kann eine Membran als selektive Barriere zwischen zwei Phasen definiert werden, wobei die Membran für eine der Komponenten permeabel und für die andere undurchlässig ist. Nach ihrer Struktureigenschaften werden die Membranen in porös und nichtporös (dicht) eingeteilt. Gemäß IUPAC-Richtlinien lassen sich die porösen Materialien anhand des Porendurchmessers in mikro- ($d_{\text{Pore}} < 2\text{nm}$), meso- ($2\text{nm} < d_{\text{Pore}} < 50\text{nm}$) und makroporös ($d_{\text{Pore}} > 50\text{nm}$) unterteilen. Vorliegend sind mikro- und mesoporöse Membranen von Bedeutung. Diese Membranen sind asymmetrisch aufgebaut, d.h. eine dünne, selektive Trennschicht ist auf einem makro- oder mesoporösen Träger aufgebracht, welcher der Membran die mechanische Stabilität verleiht.

[0007] Das zu reinigende Zulaufgemisch (Feed, Zulauf) wird demnach durch die eingesetzte Membran „sortiert“ und in zwei Produktströme, dem Retentat und dem Permeat, aufgeteilt. Die von der Membran zurückgehaltene Komponente (Retentat) verlässt das Modul mit einem Druck nahezu identisch mit dem der Feedseite. Die durch die Membran permeierende Komponente (Permeat) verlässt hingegen das Modul mit einem reduzierten (Partial-) Druck. Sowohl das Permeat als auch das Retentat können als gewünschtes Produkt anfallen. Partialdruck- bzw. Konzentrationsgradienten stellen die Triebkräfte dar, die die Permeation der Komponenten durch die Membran ermöglichen. Der Transport durch eine poröse Membran kann vom Porendurchmesser oder von der Porengeometrie, von den Prozessbedingungen wie Druck oder Temperatur und von den beteiligten Komponenten abhängig sein.

[0008] Die Gaspermeation durch eine meso- oder makroporöse Membran ist generell durch den viskosen Fluss oder der molekularen/freien Diffusion gesteuert. Die Oberflächendiffusion und die Kapillarkondensation kommen in engen Meso- und Mikroporen bei starken Wechselwirkungen zwischen Molekülen und der Membranoberfläche vor. Die Oberflächendiffusion findet dann statt, wenn eine der Gas-komponente selektiv auf der Membranoberfläche ad-

sorbiert wird und sich entlang der Pore über einen Sprungmechanismus von einer Adsorptionsstelle (engl.: hopping) zu einer anderen bewegt. Bei sehr starken Wechselwirkungen mit der Membranoberfläche und bei geringen Temperaturen kann eine der Komponenten in den Poren kondensieren und somit die Poren für die anderen Komponenten vollständig blockieren und deren Transport durch die Poren verhindern. Der dominierende Stofftransportmechanismus bei engen mikroporösen Membranen beruht auf dem gröÙenselektiven Siebeffekt. Dabei lässt die Membran nur die Moleküle mit Durchmesser kleiner als die Porenabmessungen permeieren. Mit diesem für zum Beispiel Zeolith- bzw. Kohlenstoffmembranen typischen Transportmechanismus können sehr hohe Selektivitäten bei moderaten Permeatflüssen erreicht werden. Enthält jedoch die mikroporöse Membran Defektstellen bzw. Risse, dann werden die Trenn- und Permeationseigenschaften dieser Membran sowohl von mikroporösen als auch von makro- bzw. mesoporösen Transportmechanismen bestimmt.

[0009] Prozesse mit hohem thermischem Energieverbrauch könnten durch den Einsatz von Membranen verbessert werden. Die Aminwäsche beispielsweise ist ein häufig benutzter chemischer Prozess zur Abtrennung von Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und anderen sauren Gasen aus Gasgemischen. Der Begriff Aminwäsche wird benutzt, weil leicht alkalische wässrige Lösungen von Aminen (zumeist Ethanolamin-Derivate) eingesetzt werden, die die sauren Gase reversibel chemisch absorbieren. In einem nachgeordneten Verfahrensschritt wird das saure Gas in einem Desorber thermisch (durch Erhitzen) wieder vom Amin getrennt und das zurückgewonnene Amin erneut zur Wäsche eingesetzt. Verwendet wird dieses Verfahren u. a. in Raffinerien, petrochemischen Anlagen, in der Erdgas- und Biogasaufbereitung und in der Rauchgasentschwefelung.

[0010] Um beispielsweise Rohbiogas (Methan 40-75 Vol.-%, Kohlendioxid 25-55 Vol.-%) ins Erdgasnetz einspeisen zu können, ist es notwendig, den Methangehalt zu erhöhen und gleichzeitig CO₂ sowie andere unerwünschte Begleitstoffe zu entfernen. Eines der üblichen Verfahren für diese Trennaufgabe ist die wässrige Alkanolaminwäsche. Im Allgemeinen zeichnen sich Aminwaschverfahren durch eine hohe Trennschärfe bezüglich des Systems Methan/CO₂ aus, d.h. der Methanverlust (der Methananteil im abgetrennten CO₂) ist sehr klein (< 0,1%). Bei der im Anschluss an die CO₂-Absorption an verschiedenen Alkanolaminen durchzuführenden Regeneration der Waschlösung durch thermische Desorption von CO₂ fällt ein heißes CO₂-Wasserdampfgemisch an, welches bislang über Kondensationsprozesse und damit sehr energieintensiv getrennt wird.

[0011] Ein besonderer Bedarf besteht folglich an Membrantrennverfahren, die eine Abtrennung von Wasserdampf aus solchen und vergleichbaren Gasströmen auf einem hohen Temperaturniveau gewährleisten. Die Membran sollte gegenüber den Komponenten des Gasgemisches stabil sein und eine ausreichende Thermostabilität aufweisen. Insbesondere sollte der als Permeat anfallende Wasserdampf noch eine hohe Temperatur aufweisen, um eine Wärmerückgewinnung oder weitere Nutzung des heißen Wasserdampfes zu ermöglichen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Die geschilderten Nachteile des Standes der Technik lassen sich mit Hilfe der erfindungsgemäÙen Gasaufbereitungsanlage zur Trennung von Wasserdampf aus einem Gasgemisch beheben oder zumindest mindern. Die Gasaufbereitungsanlage zeichnet sich dadurch aus, dass sie ein Membranmodul mit einer mikro- oder mesoporösen anorganischen Trennmembran umfasst, die für Wasserdampf permeabel ist.

[0013] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass sich Wasserdampf aus einem Gasgemisch mittels eines Membranmoduls mit einer mikro- oder mesoporösen, bevorzugt anorganischen Trennmembran auf einem sehr hohen Temperaturniveau abtrennen lässt. Der Wasserdampf kann dadurch als Dampfphase/Gasphase in weiterführenden Prozessen zum Beispiel im Kreislauf geführt oder zur Wärmerückgewinnung genutzt werden, was zu einer deutlichen Gesamtenergieeinsparung gegenüber etablierten thermischen Trennverfahren führt. Vorzugsweise ist daher dem Membranmodul eine Wärmerückgewinnung nachgeordnet, in die der als Permeat in der Membrantrennstufe anfallende Wasserdampf einleitbar ist.

[0014] Die erfindungsgemäÙe Gasaufbereitungsanlage lässt sich beispielsweise mit einer Aminwäsche zur CO₂-Abtrennung koppeln, die dann gegenüber einer einfachen Kondensationseinheit um eine wesentlich effektiveren Wärme- und Wasserrückgewinnung aus dem Offgas erweitert ist. Damit einher geht eine wesentliche Energieeinsparung, so dass die Kosten zur CO₂-Abtrennung minimiert werden. Anwendungsfelder für Aminwäschen sind Biogasaufbereitungsanlagen zur Netzeinspeisung von Methan in das Gasnetz bzw. die Acidgasaufbereitung (z. B. CO₂-Abtrennung aus Erdgas). Eine Vielzahl weiterer technischer Prozesse, bei denen Wasserdampf in Gasströmen anfällt kann ebenfalls von einer Kreislaufführung des Dampfes im Prozess profitieren. Denkbar ist die Trennung von Luft-Wassergemischen wie feuchte Abdämpfe der Lebensmittelindustrie und Wäschereien, Wärmerückgewinnung bei heißen Trocknungsprozessen (u. a. in der Baustoffindustrie oder keramischen Industrie), Wasserdampf-

strippung in der chemischen Industrie oder Wasserdampf-Regeneration von Aktivkohle. Das Wasserdampf-Permeat kann als Dampf auch außerhalb der Gasaufbereitungsanlage genutzt werden.

[0015] Die (anorganische) Trennmembran ist eine amin-, wasserdampf-, kohlendioxid- und temperaturresistente Membran, so dass sie sich daher insbesondere auch für den Einsatz in einer Gasaufbereitungsanlage mit integrierter Aminwäsche eignet.

[0016] Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäße Gasaufbereitungsanlage für Biogasaufbereitungsanlagen. Die erfindungsgemäße Gasaufbereitungsanlage beinhaltet daher vorzugsweise ein Modul zur Aminwäsche, das einen Desorber zur Rückgewinnung eines zur Aminwäsche eingesetzten Amins umfasst, wobei die Gasaufbereitungsanlage derart ausgestaltet ist, dass sie als Permeat in dem Membranmodul anfallenden Wasserdampf (direkt) in eine Einheit zur Erzeugung von Wasserdampf für den Desorber der Aminwäsche einleiten kann. Damit ergibt sich bei Einsatz der erfindungsgemäßen Gasaufbereitungsanlage eine energieeffiziente Alternative zu den Kondensationsprozessen. Der Desorber ist dabei vorzugsweise eine kaskadische Desorberanordnung mit fallendem Druckstufen. Eine Rückführung des Wasserdampf-Permeats erfolgt dabei auf jeweilige Desorberstufen mit geringerem Druck und ggf. auf weitere Folgestufen mit noch geringerem Druck, so dass der Dampf für die jeweilige Desorberstufe nicht verdichtet werden muss.

[0017] Wesentlich für das Verständnis ist, dass das in der Alkanolaminlösung chemisch gebundene CO_2 klassisch per Wasserdampfstrippung thermisch entfernt wird. Wasserdampf übernimmt eine doppelte Funktion. Als Wärmeträger führt Dampf der wässrigen Alkanolaminlösung Wärme zur chemischen Desorption gebundener Sauer-/Acidgase zu, als Strippmedium senkt es den Sauer-/Acidgas-Partialdruck über der Lösung ab. Der Referenzmaßstab ist die Desorption von CO_2 aus MEA (Monoethanolamin) ist der gesamte Energiebedarf von 0,9-1,1 kWh_{th} je kg CO_2 . Der erforderliche Wasserdampf wird durch Erhitzen eines Teils der Waschmittellösung bereitgestellt. Abhängig vom Druck im Desorber erfolgt die Desorption bei Temperaturen zwischen 115 bis 130°C. Dabei wird das CO_2 aus der Aminlösung desorbiert; am Kopf der Kolonne wird ein heißes, feuchtes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O(g)}$ -Gemisch (das sog. Offgas) abgegeben. Der Wasserdampfgehalt im Offgas wird dabei maßgeblich von der Betriebsweise und der Temperatur im Kopfbereich der Desorberkolonne beeinflusst. Für die Verwertung des CO_2 ist bislang eine weitere Aufarbeitung (Trocknung) notwendig. Dabei kommen üblicherweise die bereits erwähnten klassischen Kondensatoren zum Einsatz. Ein Kondensator kann nur Wärme oberhalb der Kondensationstemperatur abführen. Die Wärme noch nicht konden-

sierter Offgas-Bestandteile ist damit nicht im System nutzbar. Dies spielt eine Rolle, da in Aminsyste men Wärmequellen mit Temperaturen unterhalb von ca. 80...90°C kaum nutzbar sind.

[0018] Die Entfernung dieser H_2O -Dampf fraktion unter Verzicht des Kondensators mittels des erfindungsgemäß verwendeten Membranmoduls hat demgegenüber mehrere Vorteile. Der Wasserdampf und das CO_2 werden auf einem hohen Temperaturniveau durch eine Membran in zwei gasförmige Stoffströme getrennt. Grundprinzip der Trennung ist dabei die Kondensation von Wasser im Porensystem der Membran, die Permeation des kondensierten Wassers über die Membran, die Desorption und Verdampfung des Wassers im Permeatraum sowie die Rückhaltung des CO_2 im Retentat. Der resultierende vorgetrocknete CO_2 -Stoffstrom weist nach vereinfachter Nach Trocknung eine sehr hohe Reinheit auf, was eine unmittelbare stoffliche Verwertung ermöglicht. Trockenes CO_2 kann bei Vorliegen eines hohen Druck- und Temperaturniveaus direkt über eine Turbine entspannt und energetisch genutzt werden. Der ebenfalls resultierende heiße Wasserdampf kann aufgrund des hohen Temperaturniveaus energetisch genutzt werden, z. B. durch weitere Verwendung im Desorptionsprozess ggf. nach einer Nacherhitzung. Durch Verzicht des Kondensators ist mit einer Absenkung der zu installierenden Kühlleistung im Gesamtsystem zu rechnen sowie mit Einsparungen bei der Erhitzung des Desorbers.

[0019] Die Erfindung setzt unter anderem mit einer Wasserdampf- CO_2 -Trennmembran genau an dieser Stelle an, um die Nachteile bisheriger Kondensator-Kühler zu überwinden und die Energieeffizienz industrieller Aminanlagen als auch die Reinheit des bereitgestellten CO_2 spürbar zu verbessern. Das Grundprinzip ist, den Wärmeträger „Wasserdampf“ bei möglichst hoher Temperatur aus dem Offgas abzutrennen und damit die systematische Limitierung eines Kondensators - es wird nicht die gesamte Wärmemenge ausgenutzt (d.h. diejenige unterhalb der Kondensationstemperatur) - zu überwinden. Von Vorteil ist, dass entsprechend aufgebaute Aminwäschen Wasserdampf unter Druck abgeben können, so dass eine Triebkraft für einen technisch sinnvollen und ökonomischen Membranbetrieb bereits vorliegt.

[0020] An die Wasserdampfabtrennung mittels Membranen sind in der Regel folgende Anforderungen zu stellen:

- geringer Energieaufwand für die H_2O -Abtrennung
- hoher Fluss, geringe Wärmeverluste
- chemische Resistenz der Membran (und des Anlagenmaterials) gegenüber einem heißen

CO₂-Nassdampfgemisch und gasförmigen Verunreinigungen, wie z.B. Amin

- einfache Systemausführung, robustes und wartungsarmes Betriebsverhalten.

[0021] Die erfindungsgemäße Gasaufbereitungsanlage erfüllt diese Anforderungen.

[0022] In alternativer oder ergänzender Ausgestaltung zur vorab beschriebenen Integration in eine Gasaufbereitungsanlage mit Aminwäsche kann dem Membranmodul eine Wärmerückgewinnung nachgeordnet sein, in die der als Permeat in der Membrantrennstufe anfallende Wasserdampf einleitbar ist. Auch diese Ausgestaltung erniedrigt demnach den Gesamtenergieverbrauch durch Nutzung des heißen Wasserdampfes.

[0023] Mit der effektiven Abtrennung bzw. Regenerierung von Wasser aus Gasströmen ist es möglich, den Bedarf an Frischwasser zu reduzieren. Derzeit sind die drei wichtigsten Technologien zum Abtrennen von Wasserdampf aus Gasströmen a) die Kühlung und Kondensation (<70 % des Wassers kann zurückgeführt werden), b) die Flüssig- und Festsorption (<60 % des Wassers kann zurückgeführt werden) und c) die kryogene Abtrennung. Membranprozesse spielen aufgrund ihrer physikalischen und selektiven Trenneigenschaften eine Schlüsselrolle, wenn es um Separationsprozesse geht (A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *Encycl. Membr. Sci. Technol.* 2013, 3, 1886-1915), sodass sie auch Anwendung in der Wasserabtrennung aus Gasströmen finden. Bisherige Membransysteme zur Wasserabtrennung basieren auf Kondensation in (siehe beispielsweise D. Wang, A. Bao, W. Kunc, W. Liss, *Appl. Energ.* 2012, 91, 341-348). Bei solchen Kondensationsmembranen liegt die Wasserrückgewinnung aber bei maximal 40 %. Weiterhin nachteilig ist auch die Anwendung von hohen Differenzdrücken bzw. niedrige Drücke auf der Permeatseite, um die Wasserpermeation durch die Membran zu fördern und/oder um eine Kondensation des Wassers z. B. in Hohlfaser(polymer)membranen zu unterdrücken. In porösen hydrophilen Polymermembranen kommen in der Regel Polyethersulfone, Celluloseester und modifiziertem PVC zum Einsatz. Der Vorteil dieser Materialien ist weitgehend in ihrer starken Affinität zu Wassermolekülen zu finden. Weiterhin können auch mikroporöse Polymermembranen zum Einsatz kommen, die eine Wasserrückgewinnung von >60 % erreichen (siehe beispielsweise F. Macedonio, A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 1160-1167). Hierbei wird so gearbeitet, dass das Wasser im Membranmodul kondensiert und permeiert, wobei der Gasstrom entlang der Membran getrocknet wird. Von Nachteil beim Einsatz von Polymermembranen mit hydrophilen oder hydrophoben Charakter ist deren reduzierte Langzeitstabilität. So muss darauf geachtet werden, dass vor allem bei Abgasströ-

men eine Vorbehandlung zur Entfernung von Verunreinigungen durchgeführt wird, sodass die Membran keinen Schaden nimmt. Beispielsweise lassen organische Komponenten (Amine) aber auch CO₂ Polymere quellen, so dass diese über die Zeit an Trennschärfe verlieren und altern.

[0024] Zur Überwindung der im Stand der Technik vorhandenen und bekannten Probleme wurde ein Membranmodul für eine Gasaufbereitungsanlage entwickelt, das eine mikroporöse (bis 2 nm) oder mesoporöse (2-50 nm, insbesondere 2-30 nm) anorganische Membran umfasst, die Wasser gegenüber Kohlendioxid bevorzugt durch Adsorption oder Kondensation aufnimmt und gasförmig auf der Permeatseite abgibt, so dass Wasserdampf mit hoher Temperatur im Kreislauf geführt werden kann.

[0025] Die erfindungsgemäß eingesetzte Trennmembran ist vorzugsweise eine Zeolithmembran, eine Kohlenstoffmembran, eine Polymermembran, eine Silicamembran, eine Membran auf Basis eines Metalloxids, eine Membran auf Basis eines Metallcarbids oder eine Membran auf Basis eines Metallnitrids. Die Trennmembran ist derart beschaffen, dass Wasserdampf in den Poren kondensieren kann und durch das kondensierte Wasser die Poren für andere Gase blockiert sind. Die Trennmembran weist daher eine hohe Trennselektivität für Wasserdampf auf.

[0026] Bevorzugt ist die Trennmembran eine anorganische Trennmembran, also keine Polymermembran. Besonders bevorzugt ist die Trennmembran eine Zeolithmembran oder Silicamembran, insbesondere eine Zeolithmembran des MFI Typs. Die genannten Membrantypen eignen sich aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber organischen Basen (insbesondere Aminen), CO₂ und heißem Wasserdampf besonders für die Aminwäsche. Die Trennmembran besteht üblicherweise aus einer porösen Stützschiicht (Träger) mit einer dichten Trennschiicht, die die Poren aufweist. Membranmodule können beispielsweise in Form von Schlauch-, Kapillar-, Hohlfaser-, Platten- oder Wickelmodulen realisiert werden.

[0027] Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung lassen sich den Unteransprüchen und der nachfolgenden Beschreibung entnehmen.

Figurenliste

[0028] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und dazugehöriger Zeichnungen näher erläutert. Die Figuren zeigen:

Fig. 1 einen Ausschnitt aus dem Verfahrensbild einer Aminwäsche nach Stand der Technik mit Temperaturangaben und Daten zum kalkulierten Energieaufwand bei der Regeneration;

Fig. 2 einen Ausschnitt aus dem Verfahrensbild einer Aminwäsche nach der vorliegenden Erfindung in einer zweistufigen Desorberausführung, wobei die erste Desorberstufe einen höheren Druck als die zweite Desorberstufe aufweist;

Fig. 3 einen Ausschnitt aus dem Verfahrensbild einer Aminwäsche nach der vorliegenden Erfindung in einer kaskadischen Desorberausführung, wobei die Desorberstufen nach abfallenden Druckstufen angeordnet sind;

Fig. 4 eine Darstellung des Trennprinzips einer Membran;

Fig. 5 den Einfluss des Feedflusses auf das minimale H_2O/CO_2 -Verhältnis für ein Ausführungsbeispiel der Aminwäsche;

Fig. 6 Permeanzen zur Ermittlung der Anreicherung für ein Ausführungsbeispiel der Aminwäsche;

Fig. 7 ein Temperaturprofil für die Kalzinierung einer MFI-Keimschicht gemäß einem Ausführungsbeispiel; und

Fig. 8 ein Temperaturprofil für die Kalzinierung einer MFI-Membran gemäß einem Ausführungsbeispiel.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0029] Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Gasaufbereitungsanlage für Biogas näher erläutert, die ein Modul für die Aminwäsche umfasst. Der **Fig. 1** ist ein schematisches Verfahrensbild der herkömmlichen Aminwäsche zu entnehmen.

[0030] In dem kontinuierlich betriebenen Verfahren erfolgt die Absorption in Kolonnen, bei denen Gas und Waschlösung im Gegenstrom zur Reaktion gebracht werden. Die exotherm verlaufende Absorption wird in der Regel unter Druck durchgeführt. Die Regeneration des Waschmittels erfolgt in Desorberkolonnen unter Temperaturerhöhung, wobei durch diese Energiezufuhr die chemischen Bindungen zwischen CO_2 und Absorptionsmittel wieder gelöst und das Gas wieder freigesetzt wird. Die Desorption erfolgt technisch i.d.R. bei moderatem Druck. Der Gesamtenergieaufwand für den Aminwaschprozess liegt in Abhängigkeit der eingesetzten Waschmittel und der Fahrweise des Systems bei 3,0 (absolut optimierte Aminwäschen) bis 3,9 GJ/t CO_2 .

[0031] In **Fig. 1** ist der Desorptionsprozess der Aminwäsche wiedergegeben. Mehr als 50% des notwendigen Energiebedarfs sind für die rein chemische Abtrennung des im Waschmittel gebundenen CO_2 (1,9 GJ/t CO_2) anzusetzen. Erfindungsgemäße Energieeinsparungspotentiale sind demnach bei der Waschmittelerwärmung, der Dampferzeugung oder der Offgasaufbereitung zu finden. Beispielsweise, für die

Kondensation des Offgases (Wasser/ CO_2) inklusive Wasserrückfluss sind ungefähr 0,2 GJ/t CO_2 aufzuwenden, d. h. ca. 5% des notwendigen Gesamtenergieaufwandes (kalkuliert für die o. g. Bedingungen an der Aminwäsche $-85^\circ C$ Offgastemperatur, wasserdampfgesättigt). Diesen Teil der Aminwäsche ersetzt erfindungsgemäß ein Membranmodul und damit kann die bisher notwendige Energie zur Kondensation eingespart werden.

[0032] Wird das Wasser auf einem hohen Temperaturniveau aus dem Offgas abgetrennt, kann es nach Verdichtung bzw. vorzugsweise durch die Zugabe am Kolonnenkopf eines Desorbers, der auf niedrigerem Druckniveau betrieben wird auch direkt zur Vorwärmung des Waschmittels genutzt werden und hier ebenfalls einen Teil der dazu notwendigen Energie ersetzen. Wird das durch den Trennprozess erhaltene Permeat als Wasserdampf erhalten, wird zudem der Energieaufwand für die Dampferzeugung reduziert.

[0033] Zur verbesserten Desorption kann mit Sweepgas gearbeitet werden. Ein Sweepgas ist ein Spülgas, das permanent durch den Permeatraum strömt und die Desorption von der Permeatseite der Membran fördert. Dieses kann Bestandteile des Feedgases enthalten. Bevorzugt ist jedoch die Permeation und Desorption durch Wahl geeigneter Druckstufen. Diese können durch Kompression, Entspannung oder durch Anlegen eines Unterdrucks erfolgen. Es kann mit einer oder mehreren Desorberkolonnen gearbeitet werden. Werden Desorberkolonnen nacheinander, mit abnehmenden Druckstufen geschaltet, besteht die Möglichkeit den über die Membran erhaltenen Dampf in die nachfolgende Desorberkolonne ohne Verdichtungsschritt zu führen.

[0034] **Fig. 2** ist ein Ausschnitt aus dem Verfahrensbild einer Aminwäsche nach einer Variante der vorliegenden Erfindung zu entnehmen. Die Aminwäsche umfasst einen Desorber mit einer ersten Desorberstufe **10**, in die das zum Beispiel aus einer Biogasanlage aufzubereitende Gasgemisch mit einem hohem Druck eingeleitet wird. Die erste Desorberstufe **10** ist ferner mit einer zweiten Desorberstufe **12** verbunden, die bei einem niedrigeren Druck arbeitet. Das wasserdampfhaltige Gasgemisch wird von der ersten Desorberstufe **10** in ein Membranmodul **20** mit einer Trennmembran **30** geleitet. Das Membranmodul **20** ist ferner permeatseitig mit der zweiten Desorberstufe **12** verbunden, so dass der als Permeat anfallende Wasserdampf in die zweite Desorberstufe **12** einleitbar ist.

[0035] **Fig. 3** zeigt einen Ausschnitt aus dem Verfahrensbild einer Aminwäsche nach der weiteren Variante der Erfindung mit in einer kaskadischen Desorberausführung. Der Desorber umfasst hier eine erste Desorberstufe **10**, eine zweite Desorberstufe **12** und

eine dritte Desorberstufe **14**, wobei die Desorberstufen **10**, **12** und **14** nach abfallenden Druckstufen angeordnet sind. Die Aminwäsche beinhaltet ferner ein erstes Membranmodul **20** und ein zweites Membranmodul **22**.

[0036] Bei der erfindungsgemäßen Membrantrennung entsprechend dem Ausführungsbeispiel wird das aus der Aminwäsche stammende Offgas über eine mikro- oder mesoporöse anorganische Trennmembran geleitet und die Poren mit Wasser blockiert. Das Kohlendioxid kann nicht mehr permeieren und das Wasser reichert sich im Permeat an (**Fig. 4**). Idealerweise permeiert nur Wasser. Das Retentat ist angereichert mit CO_2 .

[0037] Wie im nachfolgenden beispielhaften Versuchsaufbau beschrieben, konnte im Temperaturbereich von 60 bis 150°C eine Abreicherung von Wasser aus dem Off-Gas (**20-70 %** Wasser in CO_2) von über 80 % bei unterschiedlichen Flüssen ermittelt werden. Dabei gilt es stets, über die gesamte Membranlänge die Porenblockierung durch Wasser zu gewährleisten. Die CO_2 -Konzentration liegt im beanspruchten Prozess idealerweise bei der Löslichkeit von CO_2 in Wasser beim Temperaturniveau der durchgeführten Membrantrennung. Die anorganischen Membranmaterialien sind dabei prozessstabil.

[0038] In Versuchen wurden unter anderem Zeolithmembranen des MFI Typs (Porengröße 0,5 nm) sowie SiO_2 -Membranen (Porengrößen zwischen 1 nm und 6 nm) erfolgreich getestet. Denkbar sind auch Membranen aus chemisch resistenten Oxiden wie Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Carbiden, Nitriden sowie Kohlenstoffmembranen mit Porengröße bis vorzugsweise 30 nm. Voraussetzung für die industrielle Prozesseinbindung ist

- i) ein Feeddruck, bei dem die Adsorption/Kondensation von Wasser auf der Feedseite stattfindet,
- ii) ein Wasseranteil oberhalb der kritischen Konzentration entlang der Membran, besonders nahe am Ausgang; die kritische Konzentration ist die minimal notwendige Konzentration von Wasser im Gasgemisch, bei der Adsorption/Kondensation in den Poren stattfindet, durch Unterschreitung Gasdurchbruch erfolgt, und
- iii) ein Permeatdruck bei dem eine Verdampfung des in den Poren befindlichen Wassers im Permeat stattfindet, das heißt der Druck auf der Permeatseite niedriger als auf der Feedseite ist.
- iv) Membranen die allein auf Größenausschluss basieren haben typischerweise Porengrößen kleiner als die Molekülgrößen aller Komponenten außer Wasser.

[0039] Über die Pilotversuche wurde ein sinnvoller Arbeitsbereich hinsichtlich Temperatur und Druck definiert, der den Bedingungen einer Aminwäsche entspricht. Im Temperaturbereich zwischen 70 und 110°C erfolgt bei einem Feeddruck von 1,2 bis 10 bar die Kapillarkondensation. Dabei ist das minimal notwendige $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis abhängig von Porengröße und Feedfluss. Das $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis, bei dem eine Kapillarkondensation über die gesamte Membran stattfinden kann, lässt sich mit zunehmendem Feedfluss absenken, wie am Beispiel der MFI-Membran in **Fig. 5** gezeigt wird. Die **Fig. 5** zeigt den Einfluss des Feedflusses auf das minimale $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis, bei der die erfindungsgemäße Trennung im Ausführungsbeispiel möglich wird. **Fig. 6** zeigt die zugehörigen Permeanzen zur Ermittlung der Anreicherung.

[0040] So wird bei der getesteten Membran bei Arbeitstemperatur und bei einem bestimmten Gesamtfluss und einem definierten $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis die Trennung möglich, wohingegen sie bei einem höheren Gesamtfluss schon bei einem niedrigerem $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis einsetzt. Aus den Permeanzen lässt sich die Anreicherung herleiten.

[0041] Daraus ergaben sich für das Ausführungsbeispiel folgende Bedingungen:

- 1) Mittels unterschiedlicher Membranmaterialien mit unterschiedlicher Porengröße (0,5 - 6 nm) war die H_2O -Abreicherung aus dem Feed optimal bei ca. 80 %. Dies ist i) begründet in der Funktionsweise der Membran (eine gewisse Porensättigung entlang der Membran muss gegeben sein) bei ii) maximaler Trenneffizienz (CO_2 -Permeation ist nur noch abhängig von der CO_2 -Löslichkeit in Wasser). Aus diesem Ansatz ergibt sich ein minimal notwendiger Fluss in Abhängigkeit von Membranlänge, Porengröße und Wassertransport entlang der Membran. Denkbar ist durch weitere Flusserhöhung der Einsatz größerporiger Membranen.

[0042] Weiterhin müssen

- 2) Druck auf Permeat- und Retentatseite bei konstanter Temperatur bzw.
- 3) Temperatur bei vorgegebenen Druckstufen auf Permeat und Retentatseite so angepasst werden, dass die Kondensation auf der Feedseite erfolgt und die Verdampfung auf der Retentatseite. Dies ist wiederum abhängig von der Porengröße des Membranmaterials.
- 4) Der Fluss kann weiterhin auch zusätzlich durch das Anlegen eines geeigneten Sweepgases auf der Permeatseite erhöht werden. Für Aminwäschen bietet sich die Verwendung von CO_2 oder Inertgasen an.

[0043] Die für eine konkrete Anwendung notwendigen Anpassungen kann der Fachmann analog zu den Pilotversuchen ermitteln.

Herstellung der MFI-Membran

[0044] Die verwendete MFI-Membran wurde nach adaptierter Synthesevorschrift von Wohlrab et al. in einem zweistufigen Verfahren hergestellt (S. Wohlrab, T. Meyer, M. Stöhr, C. Hecker, U. Lubenau, A. Oßmann, On the performance of customized MFI membranes for the separation of n-butane from methane, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 96-104). Als Träger diente ein kommerziell erhältlicher, asymmetrischer Korundträger (Korund, Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Hermsdorf, Deutschland) mit Einkanalgeometrie mit den Maßen $l = 12,5$ cm, $d_{\text{innen}} = 0,7$ cm, $d_{\text{außen}} = 1,0$ cm und mit einer Fläche von 22 cm². Die Korundträger wurden durch Sol/Gel-Verfahren hergestellt und verfügen über Mikrofiltrationsschichten (MF-Schicht) mit Porendurchmessern von 2-200 nm. Die Membran hat eine Porengröße von ca. 0,5 nm.

[0045] Der erste Schritt der Synthese ist das Aufbringen einer Keimschicht, im zweiten Schritt wächst die eigentliche Membran unter hydrothermalen Bedingungen auf dieser Schicht. Nachfolgend wird die Synthese im Detail beschrieben.

[0046] Der Membranträger wurde vor der Beschichtung über Nacht im Trockenschrank bei 130°C getrocknet. Die Beschichtung erfolgte mit einer Suspension aus Binderlösung und Silikalithpartikeln bei Raumtemperatur. Für das Aufbringen der Keimschicht wurde die getrocknete Membran in die Beschichtungsapparatur montiert, die Lösung durch Anlegen eines Vakuums in der Innenseite der Membran hochgezogen und fünf Minuten einwirken gelassen. Anschließend wurde ein Druckausgleich hergestellt und der Träger mit Stickstoff gespült. Die Membran wurde über Nacht getrocknet und nach einem festgelegten Programm kalziniert, siehe **Fig. 7**.

[0047] Der zweite Schritt der Membranherstellung ist die eigentliche Synthese der Zeolithmembranschicht unter hydrothermalen Bedingungen. Die Zusammensetzung der Syntheselösung ist: 9,34 g Tetrapropylammoniumbromid (TPABr), 35,64 g Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH, 20%ige wässrige Lösung), 1,24 g NaOH, 221,18 g Levasil (300, 30%), und 196,86 g entionisiertes Wasser.

[0048] Es wurden Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH), Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) und Natriumhydroxid (NaOH) jeweils in 20 ml Wasser vorgelegt und anschließend in einem 500 ml inerten Rundkolben gefüllt. Mit dem noch verbliebenen Wasser wurde die Lösung bei Raumtemperatur für fünf Minuten gerührt. Anschließend wurde das Leva-

sil unter starkem Rühren langsam hinzugetropft. Danach wurde die Lösung weitere 30 Minuten lang stark gerührt und anschließend weitere 90 Minuten ruhen gelassen.

[0049] Um ungewünschte Kristallisation an der Außenseite des Trägers zu verhindern, wurde diese mit einem Teflonband umwickelt. Die Träger wurden senkrecht in einen 280 ml Edelstahlautoklaven mit Teflonaufsatz gestellt; anschließend wurde die Syntheselösung hinzugefügt. Die hydrothermale Synthese wurde für 48 h bei 453 K unter autogenem Druck durchgeführt.

[0050] Die entstandene Zeolithmembran wurde anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen und unter Atmosphärenbedingungen (1 bar und Raumtemperatur) getrocknet. Die anschließende Kalzinierung erfolgte unter den in **Fig. 8** angegebenen Bedingungen.

Silica-Membranen

[0051] Es wurden u.a. kommerziell erhältliche asymmetrische Silica-Membranen des Fraunhofer Instituts für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) verwendet. Diese Silica-Membranen sind Rohrmembranen mit 1 Kanalgeometrie mit den Maßen $l = 12,5$ cm, $d_{\text{innen}} = 0,7$ cm, $d_{\text{außen}} = 1,0$ cm und einer Membranfläche von $22,0$ cm². Die beiden Stirnseiten wurden vom Hersteller ebenfalls 1,5 cm verglast, um Leckagen an den Membranenden zu verhindern.

Versuchsdurchführung H₂O/CO₂-Trennung

[0052] Die Membranen wurden in einem temperierten Modul getestet. Es wurden Feedvolumenströme von 3-21 l/h für die Experimente verwendet, die Dosierung erfolgte mit Massendurchflussreglern (ausgelegt für einen Gesamtfluss von 1000 ml/min, MKS Instruments). Zum Einstellen der benötigten Feed- und Permeatdrücke wurden Back-Pressure-Ventile verwendet. Das Membranmodul wurde während der Tests in einem Ofen temperiert und der H₂O-Verdampfer wurde bei 120°C betrieben, um ein vollständiges Verdampfen zu gewährleisten. Zum Schutz vor Kondensation wurden alle Leitungen vom Verdampfer bis zum Massenspektrometer bei 130°C konstant beheizt. Die Volumenströme von Feed und Sweep wurden mittels ADM-Durchflussmesser (ADM3000, Agilent Technologies) zu Beginn der Experimente kontrolliert. Während der Versuche wurden die Permeat- und Retentatströme ebenfalls mittels Durchflussmesser kontrolliert. Bei geringen Wassermengen wurde ein ADM3000 der Firma Agilent Technologies, bei hohen Wassermengen ein Optiflow 570 der Firma Carl Stuart Limited, verwendet. Die Zusammensetzung des Permeats beziehungsweise des Retentats wurde online mit einem Quadrupol-Massenspektrometer GSD 320 O2C, OmniStar un-

tersucht. Als Detektoren standen zwei yttriierte Iridium-Filamente samt Sekundärelektronenvervielfacher C-SEM (Nachweisgrenze 1 ppm) und Faraday-Detektor (Nachweisgrenze 40 ppm) zur Verfügung, der mögliche Massenbereich des verwendeten Gerätes liegt im Bereich von 1-200 amu. Die Trennung wurde bevorzugt bei 80 % H₂O-Abreicherung aus dem H₂O/CO₂-Gemisch, Feeddruck > 1 bar sowie mit Sweepgas oder Unterdruck durch ein Gebläse auf der Permeatseite betrieben. Der Wasserdampf kann dem Prozess zurückgeführt werden.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *Encycl. Membr. Sci. Technol.* 2013, 3, 1886-1915 [0023]
- D. Wang, A. Bao, W. Kunc, W. Liss, *Appl. Energ.* 2012, 91, 341-348 [0023]
- F. Macedonio, A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 1160-1167 [0023]
- S. Wohlrab, T. Meyer, M. Stöhr, C. Hecker, U. Lubenau, A. Oßmann, *On the performance of customized MFI membranes for the separation of n-butane from methane*, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 96-104 [0044]

Patentansprüche

1. Gasaufbereitungsanlage zur Trennung von Wasserdampf aus einem Gasgemisch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasaufbereitungsanlage ein Membranmodul mit einer mikro- oder mesoporösen Trennmembran umfasst, die für Wasserdampf permeabel ist.

2. Gasaufbereitungsanlage nach Anspruch 1, bei der die Trennmembran eine Zeolithmembran, eine Kohlenstoffmembran, eine Silicamembran, eine Membran auf Basis eines Metalloxids, eine Membran auf Basis eines Metallcarbids, eines Polymers oder eine Membran auf Basis eines Metallnitrids ist.

3. Gasaufbereitungsanlage nach Anspruch 2, bei der die Trennmembran eine anorganische Trennmembran ist.

4. Gasaufbereitungsanlage nach Anspruch 3, bei der die Trennmembran eine Zeolithmembran oder eine Silicamembran ist.

5. Gasaufbereitungsanlage nach Anspruch 4, bei der die Trennmembran eine Zeolithmembran, insbesondere eine Zeolithmembran des MFI Typs ist.

6. Gasaufbereitungsanlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Trennmembran selektiv permeabel für Wasserdampf ist.

7. Gasaufbereitungsanlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der dem Membranmodul eine Wärmerückgewinnung nachgeordnet ist, in die der als Permeat in der Membrantrennstufe anfallende Wasserdampf einleitbar ist.

8. Gasaufbereitungsanlage nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Gasaufbereitungsanlage ein Modul zur Aminwäsche umfasst, das einen Desorber zur Rückgewinnung eines zur Aminwäsche eingesetzten Amins beinhaltet, wobei die Gasaufbereitungsanlage derart ausgestaltet ist, dass sie als Permeat in dem Membranmodul anfallenden Wasserdampf in eine Einheit zur Erzeugung von Wasserdampf für den Desorber der Aminwäsche einleiten kann.

9. Gasaufbereitungsanlage nach Anspruch 8, bei der die der Desorber eine kaskadische Desorberanordnung mit fallendem Druckstufen beinhaltet.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Energieaufwand für die Desorption

(Technikumsanlage)

Q Desorption = 1,9 GJ/tCO₂

Q Dampferzeugung = 0,6 GJ/tCO₂

Q Waschmittelerwärmung = 1,1 GJ/tCO₂

Q Off-Gas = 0,2 GJ/tCO₂

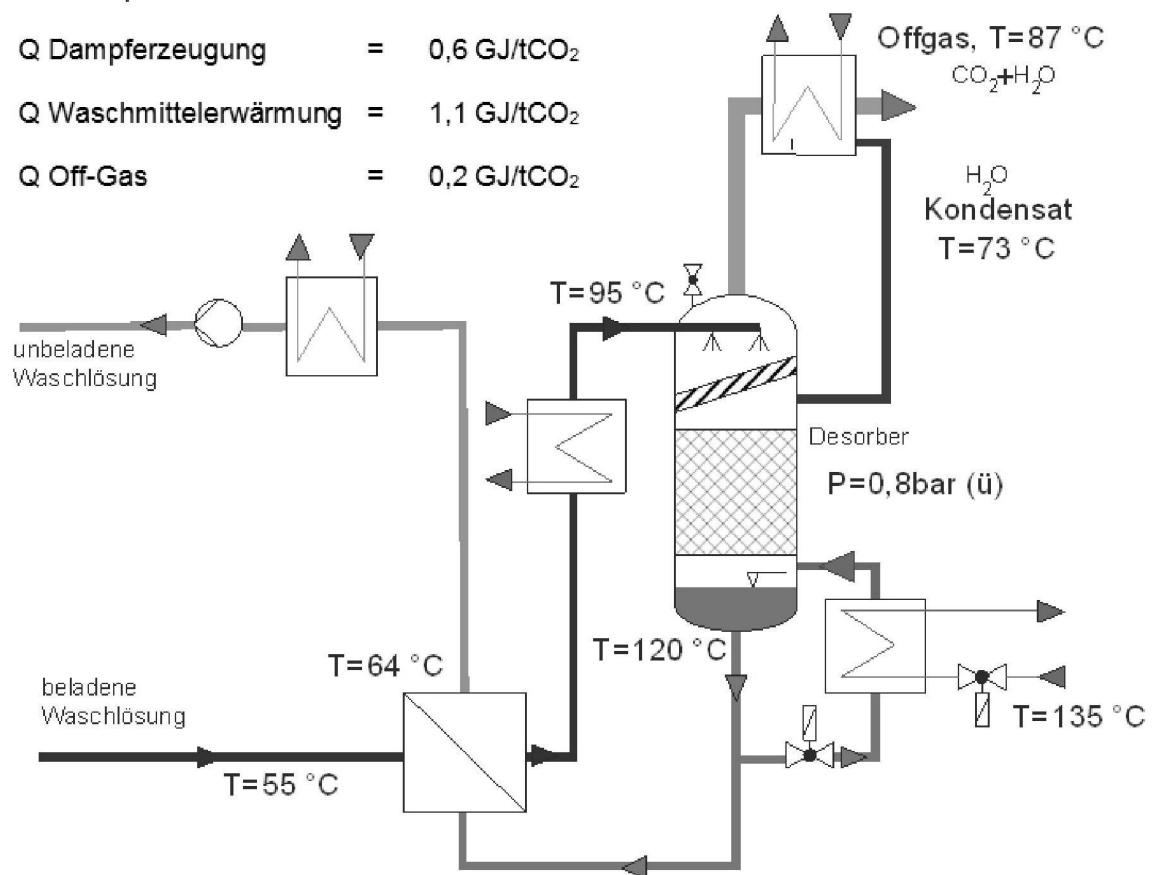


Fig. 1

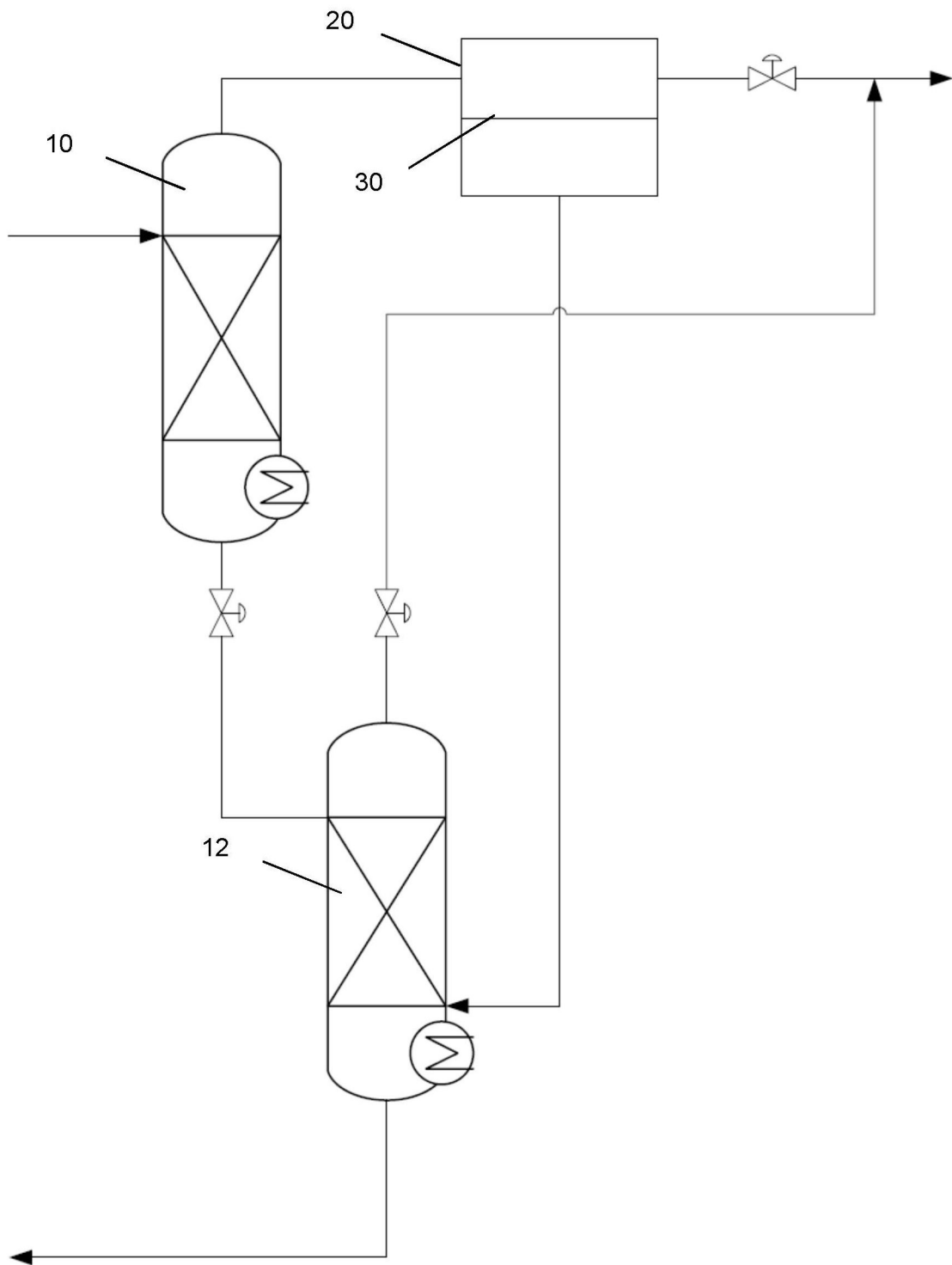


Fig. 2

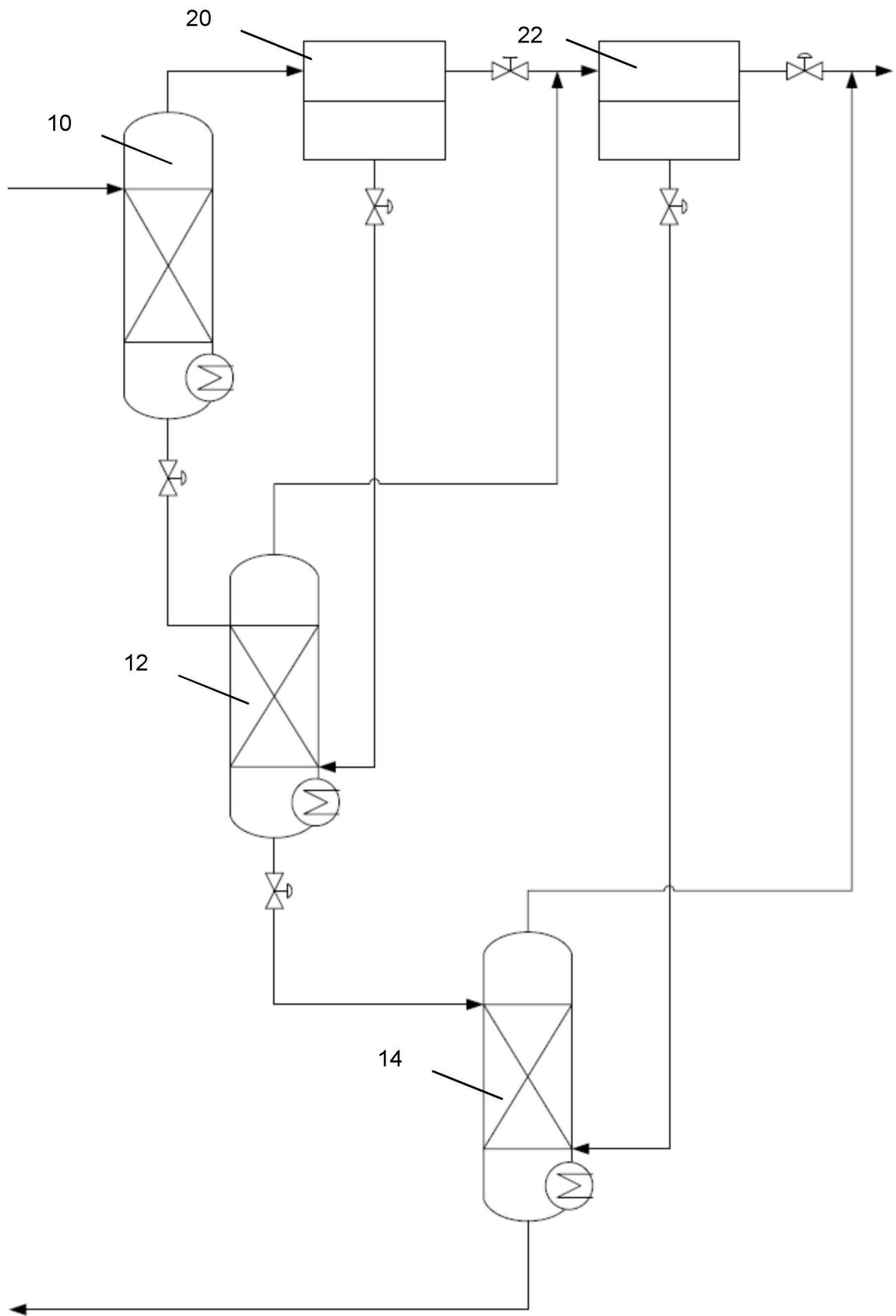


Fig. 3

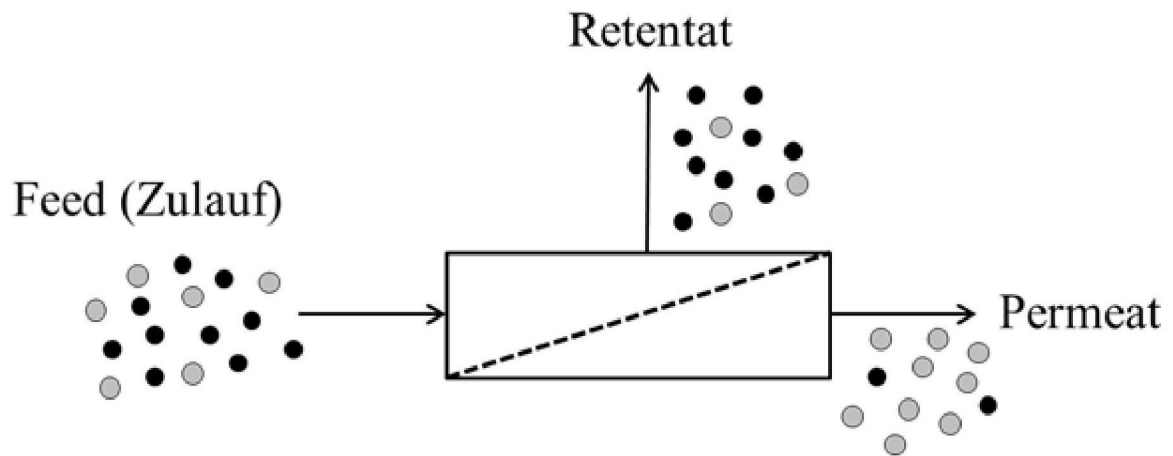


Fig.4

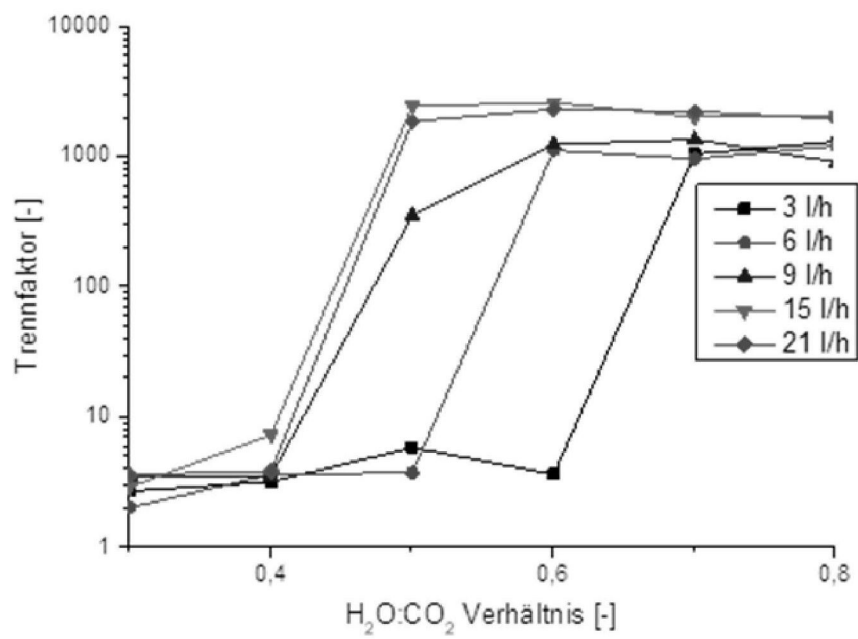


Fig. 5

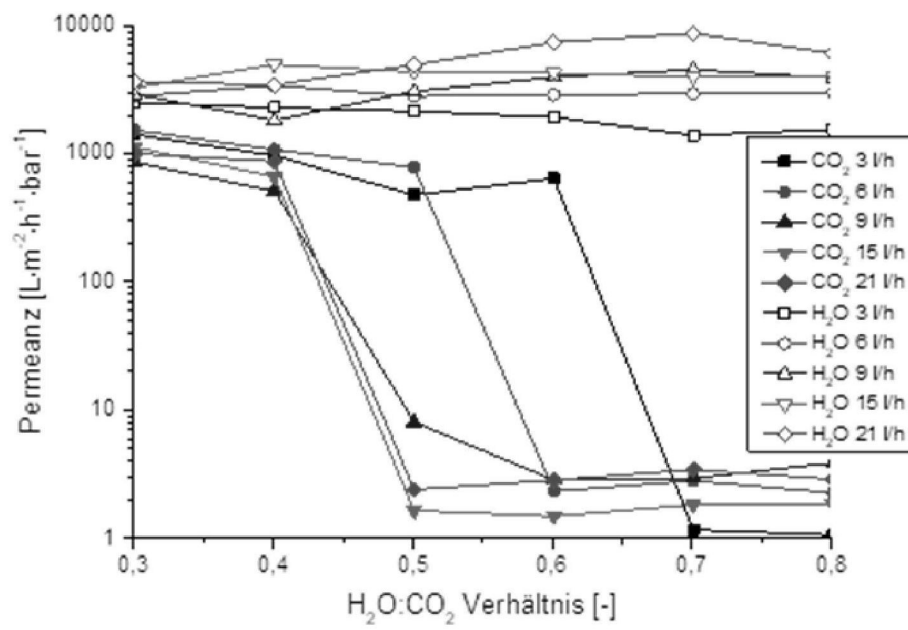


Fig.6

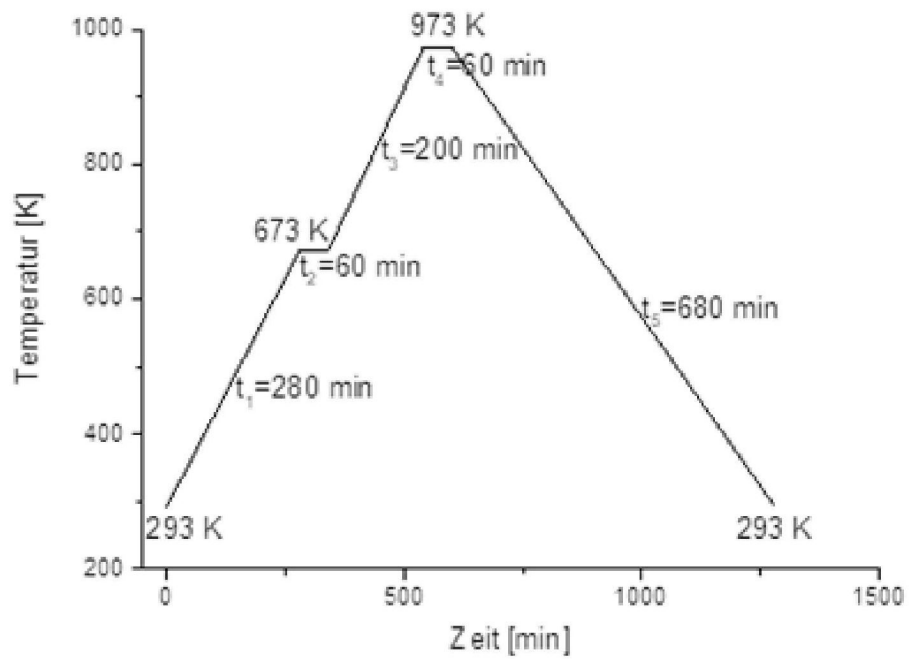


Fig. 7

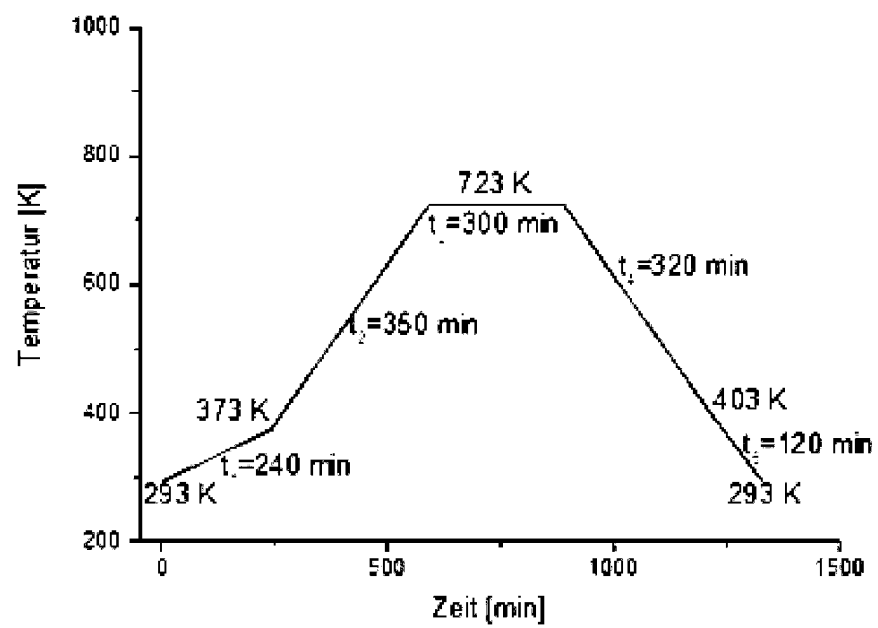


Fig. 8