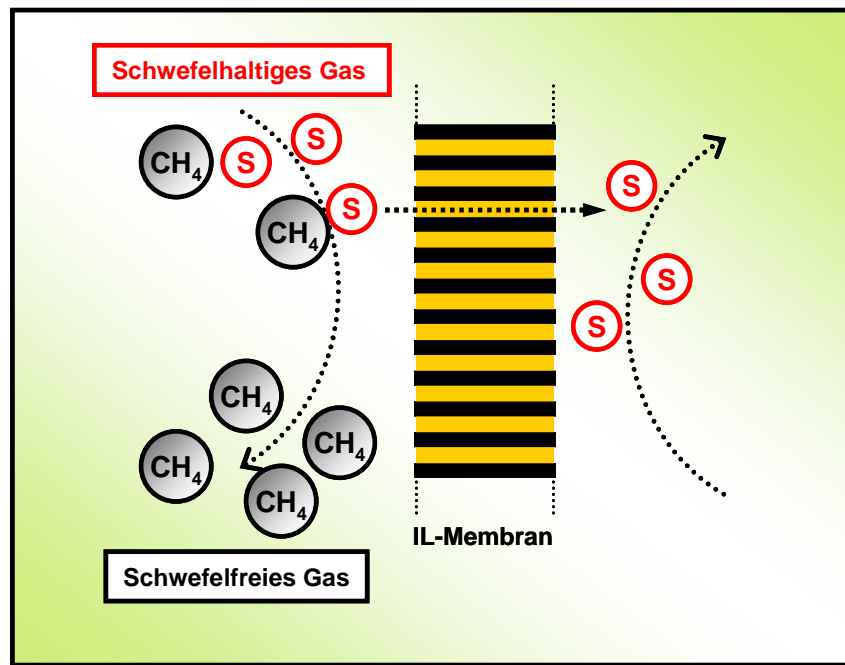


Gasreinigung mit ionischen Flüssigkeiten



A. Seeberger
T. Glöckner
D. Roth
Dr. W. Korth
Dr. C. Kern
Prof. P. Wasserscheid
Prof. A. Jess

24.06.2008

1. Einführung und Motivation
2. IL-Membranen und Membranmodule
3. Gasreinigung mit IL-Membranen (Entschwefelung)
4. Zusammenfassung und Ausblick



Untersuchte Gase

- Schwefelverbindungen
(H_2S , SO_2 , THT)
- CO_2
- Stickoxide, Ammoniak

Auswirkungen

- Katalysatorvergiftung
- saurer Regen
- Smogbildung
- Ozonbildung
- toxische Wirkung
- Treibhauseffekt
- etc.



**Hohe Löslichkeiten
in ILs**



Ziel:

**Einsatz von Membranen aus
ionischen Flüssigkeiten
*supported ionic liquid membranes – SILMs***

- Biogasveredelung
- Tiefentschwefelung (Brennstoffzellen)
- Prozessgasreinigung
(CO_2 , S-, N-Verbindungen)



Zusammensetzung von Biogas

Komponente	Anteil im Biogas [Vol.%]
Methan CH ₄	40 - 75
Kohlendioxid CO ₂	25 - 55
Schwefelwasserstoff H ₂ S	0,005 - 0,5
Ammoniak NH ₃	0 - 1
Wasserdampf H ₂ O	0 - 10
Stickstoff N ₂	0 - 5
Sauerstoff O ₂	0 - 2
Wasserstoff H ₂	0 - 1



**Aufbereitung
auf Erdgasqualität**

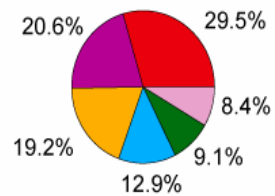
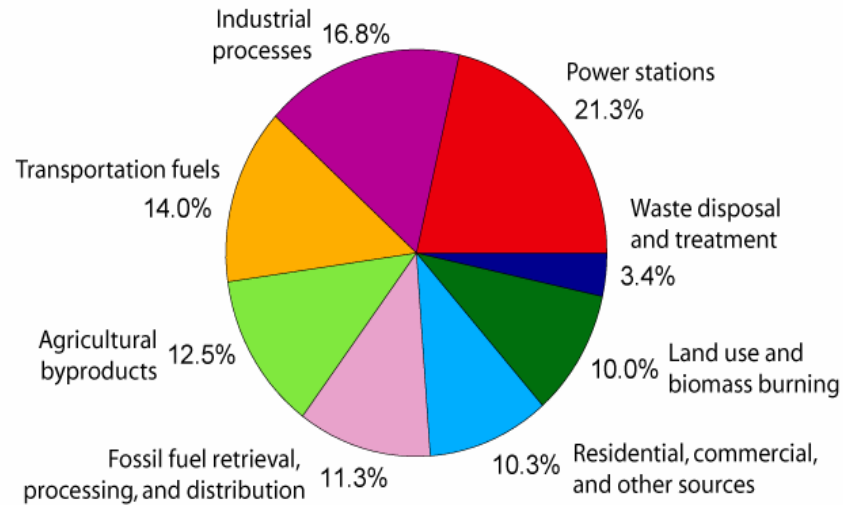
Aktuell

- Adsorption
- Druckwasserwäsche
- Aminwäsche

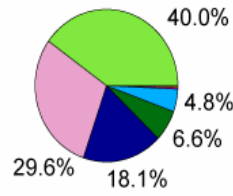
→ Membranen als
wirtschaftliche und
technologische
Alternative



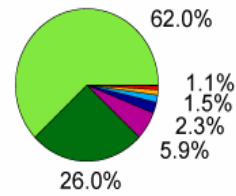
Annual Greenhouse Gas Emissions by Sector



Carbon Dioxide
(72% of total)

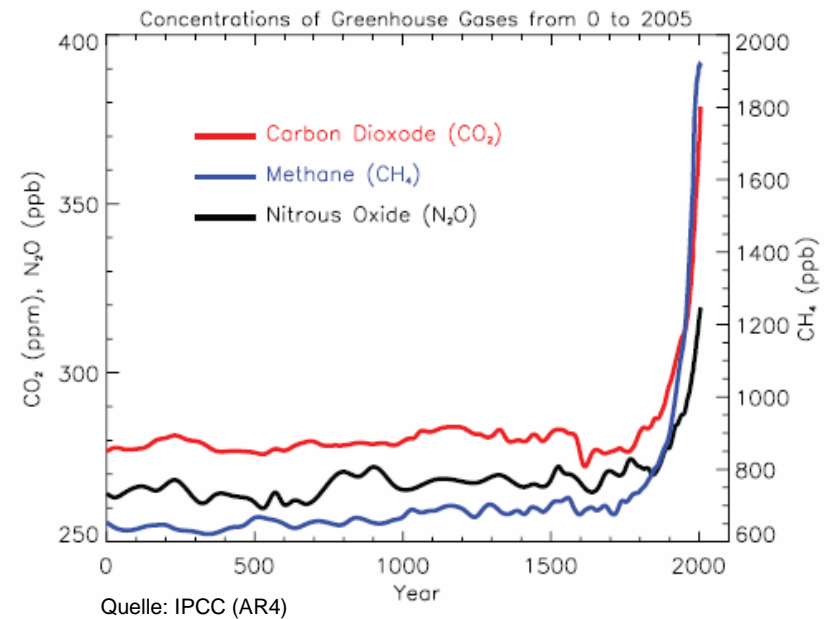


Methane
(18% of total)



Nitrous Oxide
(9% of total)

Quelle: http://www.globalwarmingart.com/wiki/Image:Greenhouse_Gas_by_Sector_png





DBU-Projekt „Gasreinigung mit ionischen Flüssigkeiten“

Gasreinigung

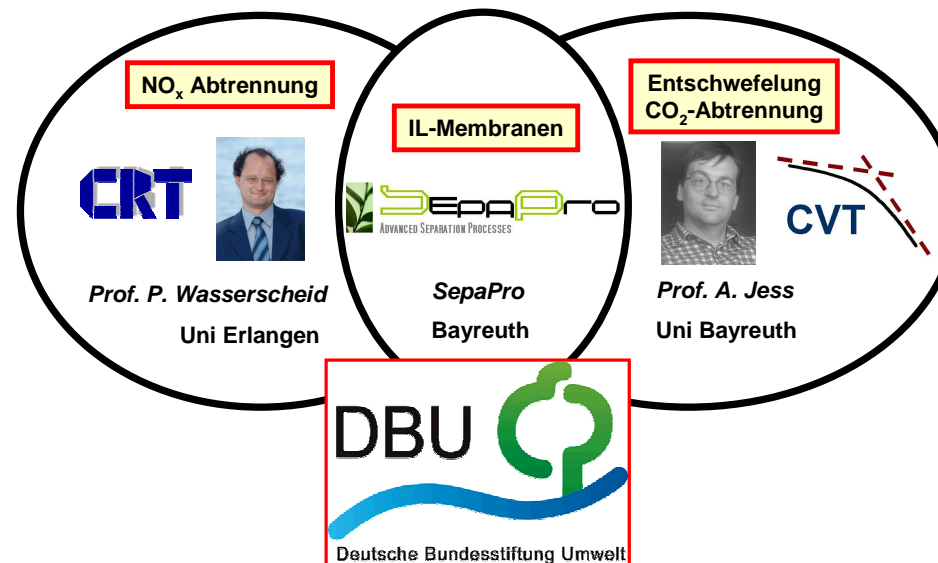
- IL-Charakterisierung
- Stickoxid-Abtrennung
- IL-Synthese

IL-Membranen

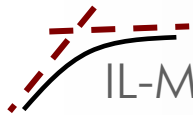
- Herstellung
- Modulbau
- Stabilitätstests

Gasreinigung

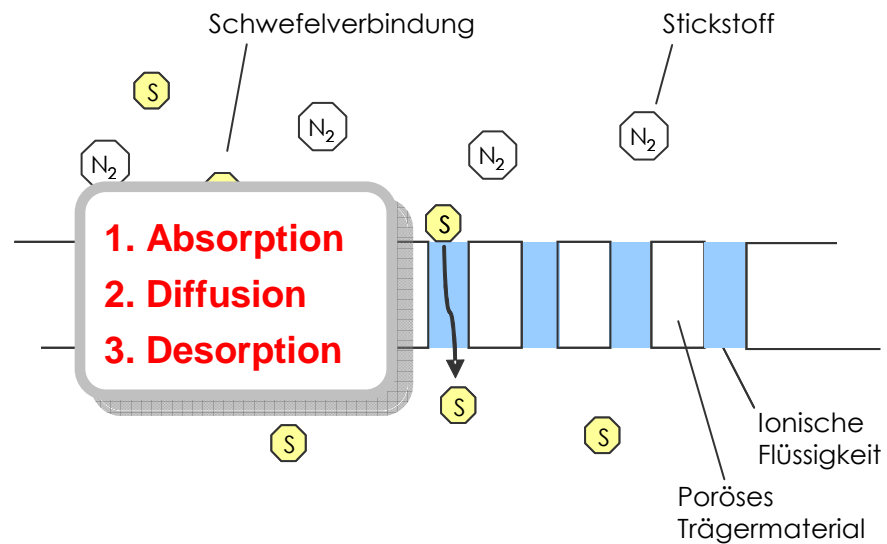
- CO₂
- Entschwefelung
- IL-Synthese



1. Entwicklung stabiler IL-Membranen
2. Entwicklung und Optimierung von ILs
3. Scale-Up



IL-Membranen - Funktionsprinzip

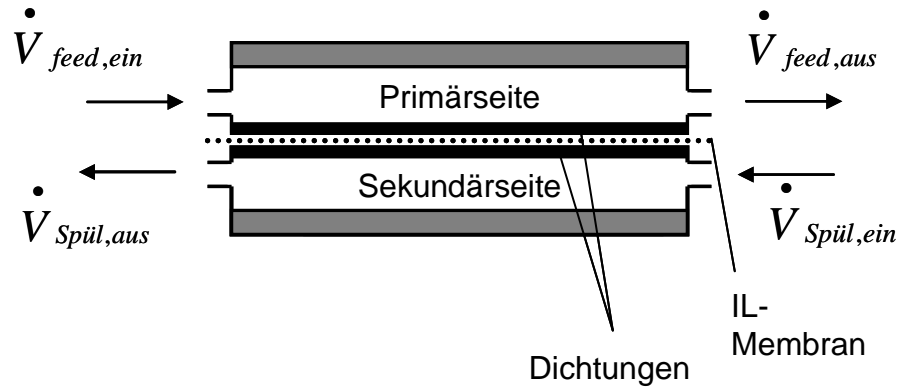


Gastrennung durch:

- unterschiedliche Löslichkeiten
- Unterschiedliche Diffusion

Vorteile

- Generelle Vorteile von Membranverfahren
- kontinuierliches Verfahren
- geringe IL-Mengen



Verfahrensweisen

- Spülgas (N₂)
- Vakuum

Permeabilität P und Selektivität S

$$P'_i = L_i \cdot D_{i,eff} \quad [m^3 m^{-2} h^{-1} bar^{-1}]$$

$$P_i = \frac{\dot{V}_i \cdot d}{(A_{Membran} \cdot \Delta \bar{p}_i)} \quad [m^3 mm^{-2} h^{-1} bar^{-1}]$$

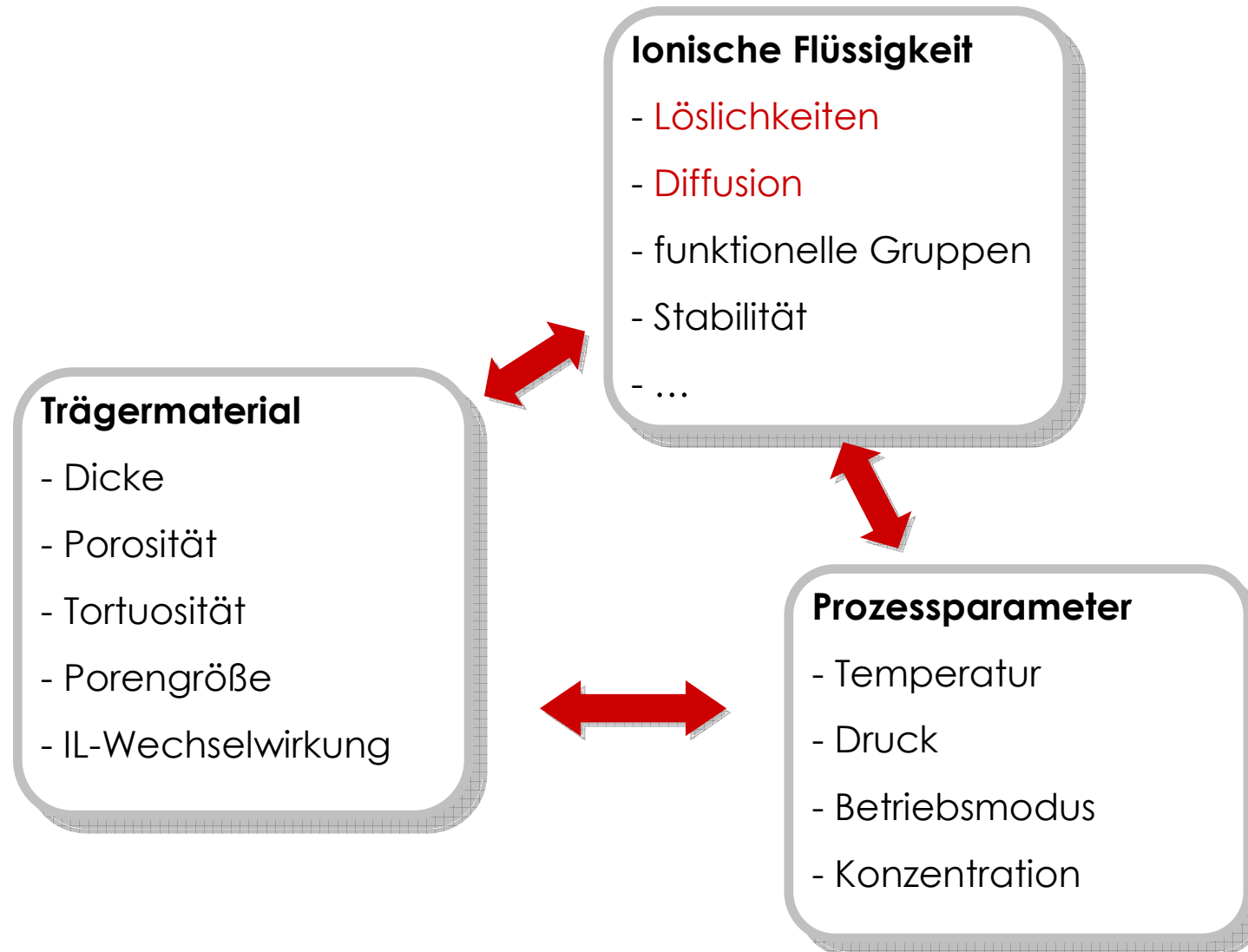
[barrer*]

$$S_{i/j} = \frac{P_i}{P_j}$$

* 1 barrer = 75 · 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm cm⁻² s⁻¹ bar⁻¹



Einflussfaktoren auf die Trennleistung von IL-Membranen

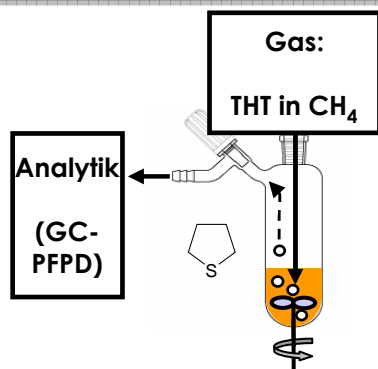




Bestimmung von Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten

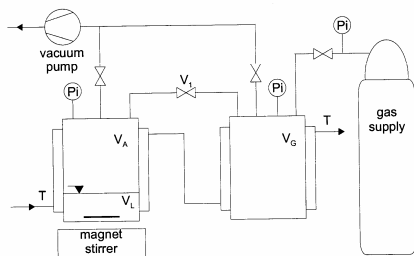
1. Absorption

- Gaslöslichkeit (Henry)



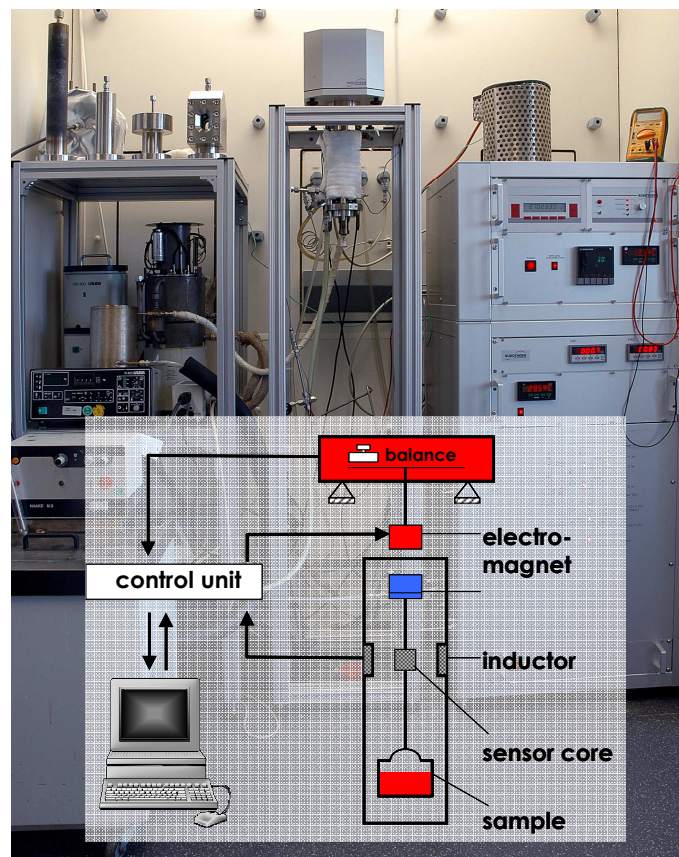
2. Druckmesszelle

- Gaslöslichkeit (Henry)



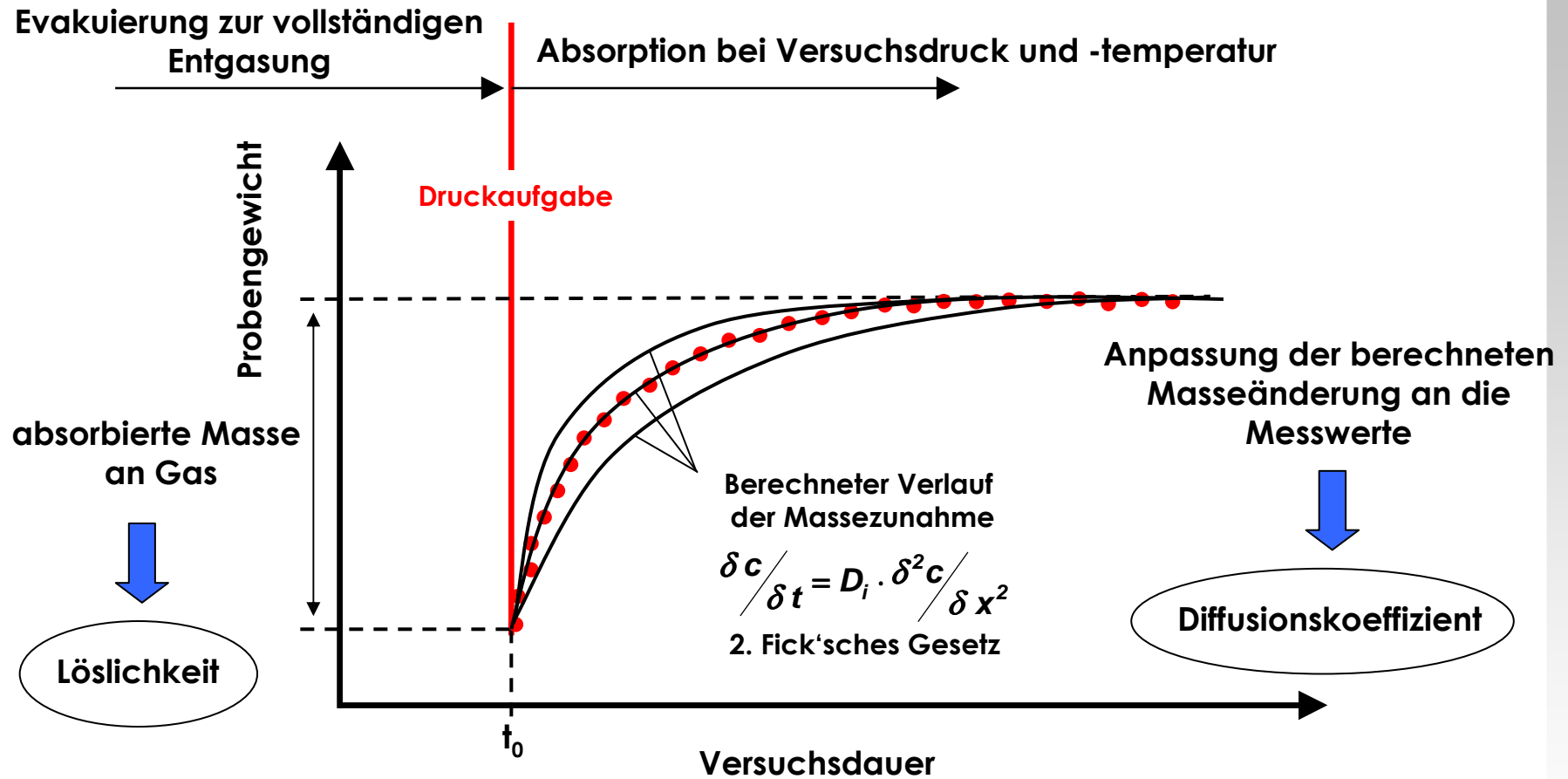
3. Magnetschwebewaage

- Gaslöslichkeit (Henry)
- Diffusionskoeffizient



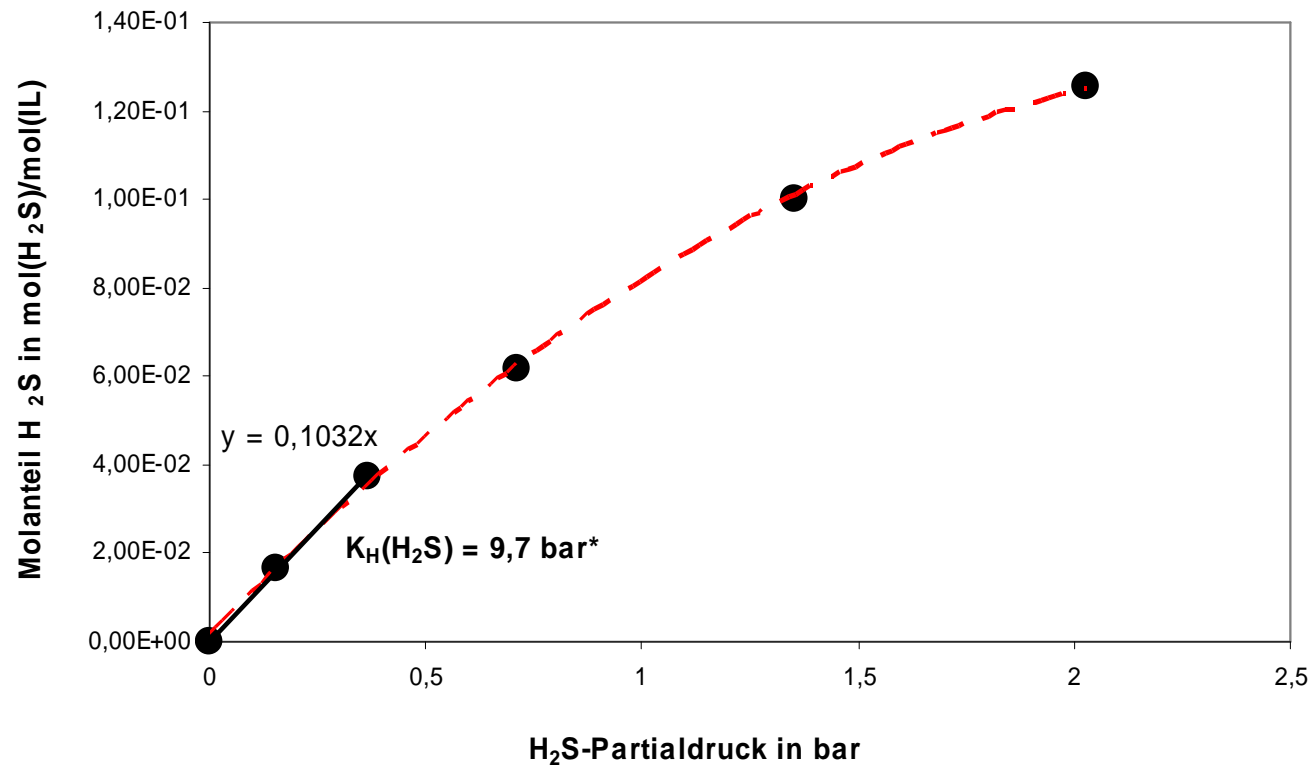


Messprinzip Magnetschwebewaage





Löslichkeit von H₂S in [BMIM][BTA]



* Zum Vergleich: $K_H(\text{H}_2\text{S}) = 18,2 \text{ bar}$ @ $p_{\text{H}_2\text{S}} = 14 \text{ bar}$ und 25°C (J. Phys. Chem. B 111 (2007) 1301 4)



Gaslöslichkeiten in techn. Absorptionsmitteln und in [BMIM][BTA]*

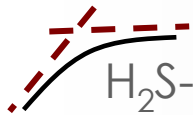
Gas	Lösungsmittel	Löslichkeit (1/H) in $\text{mmol}_{\text{gas}} \text{mol}_{\text{liq}}^{-1} \text{bar}^{-1}$
H₂S	Methanol (- 40 °C)	170
	N-Methylpyrrolidon (20 °C)	170
	BMIM-BTA (24 °C)	100

Gas	Lösungsmittel	Löslichkeit (1/H) in $\text{mmol}_{\text{gas}} \text{mol}_{\text{liq}}^{-1} \text{bar}^{-1}$
CO₂	Methanol (- 40 °C)	40
	N-Methylpyrrolidon (20 °C)	17
	BMIM-BTA (25 °C)	30

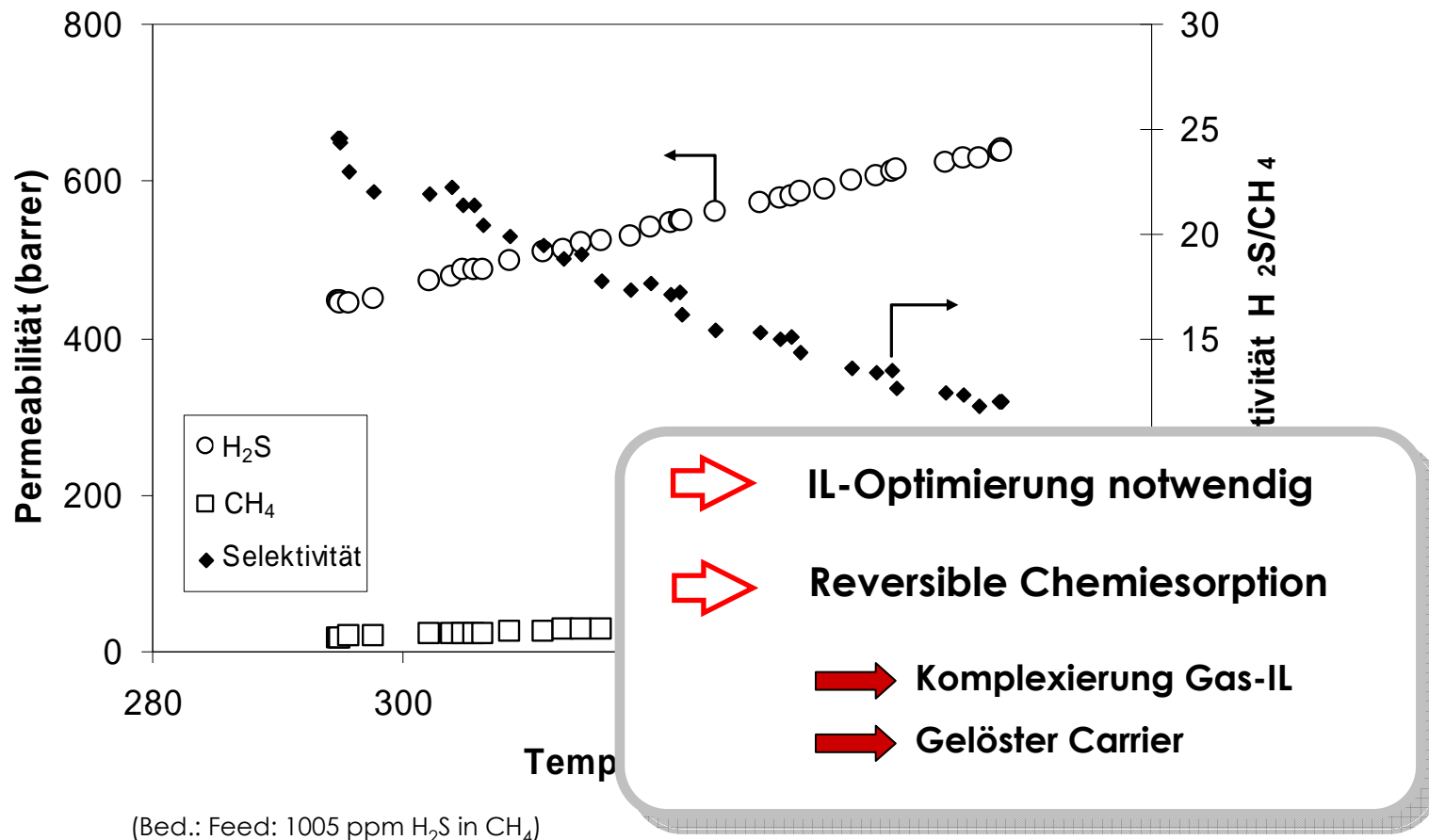
Gas	Lösungsmittel	Löslichkeit (1/H) in $\text{mmol}_{\text{gas}} \text{mol}_{\text{liq}}^{-1} \text{bar}^{-1}$
N₂O	BMIM-BTA (25 °C)	30**

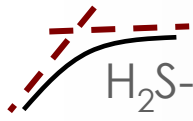
* Bei kleinen Partialdrücken (< 0,5 bar)

** Anthony, J.L.: PhD Thesis, University of Notre Dame, IL

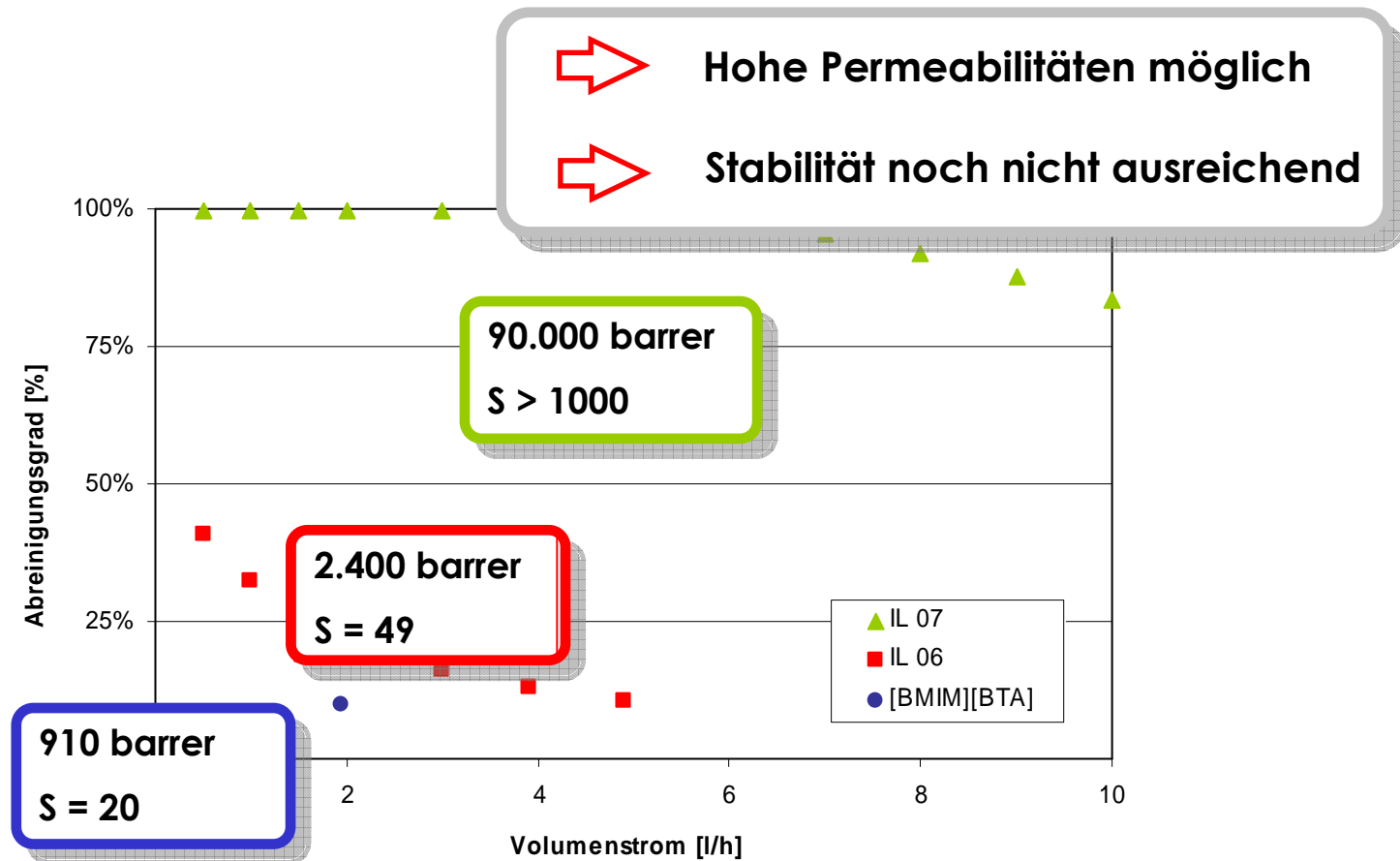


H₂S-Abtrennung mit [BMIM][BTA]-Membran





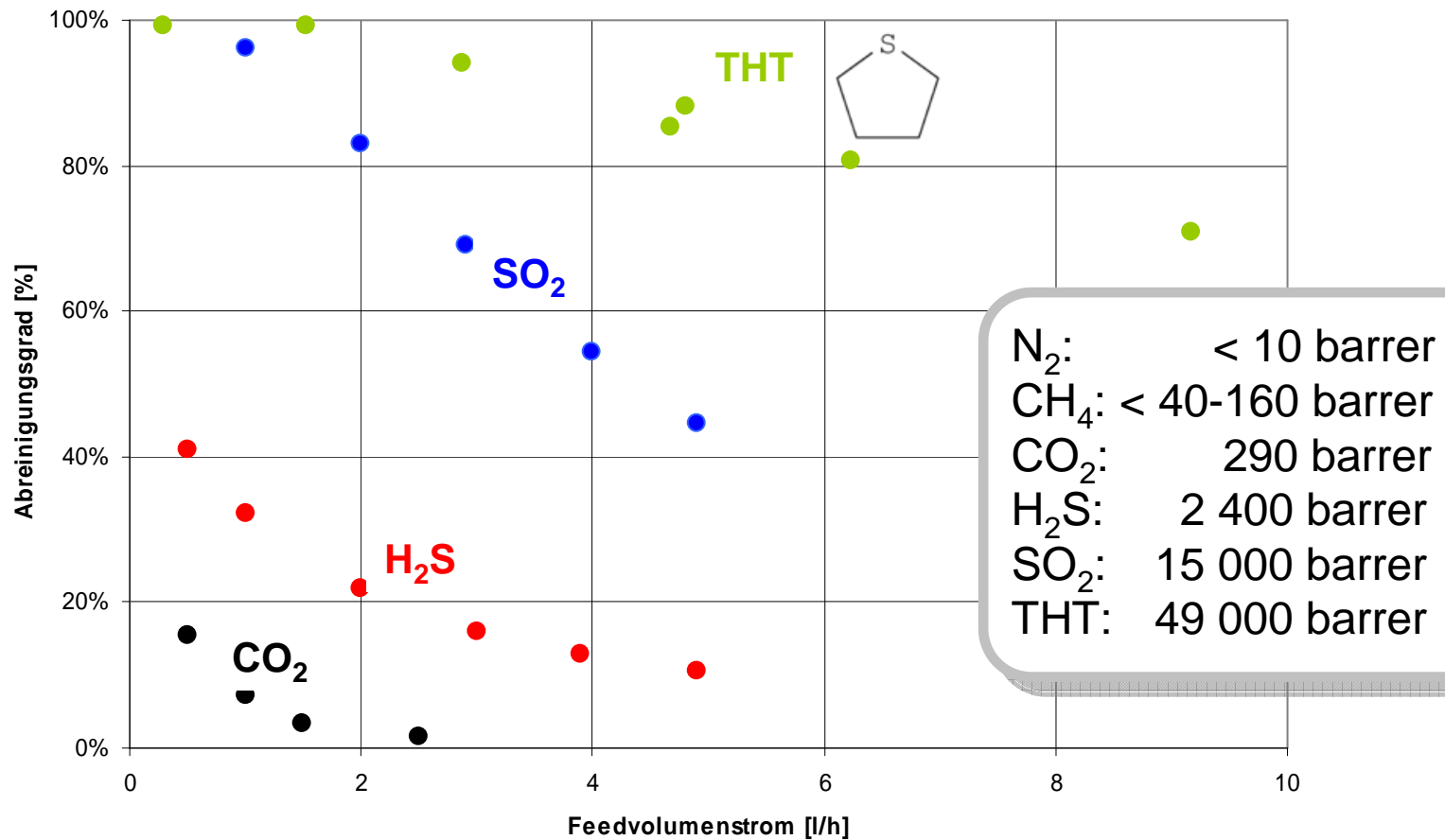
H₂S-Abtrennung mit verschiedenen IL-Membranen



(Feed: 1005 ppm H₂S in CH₄)



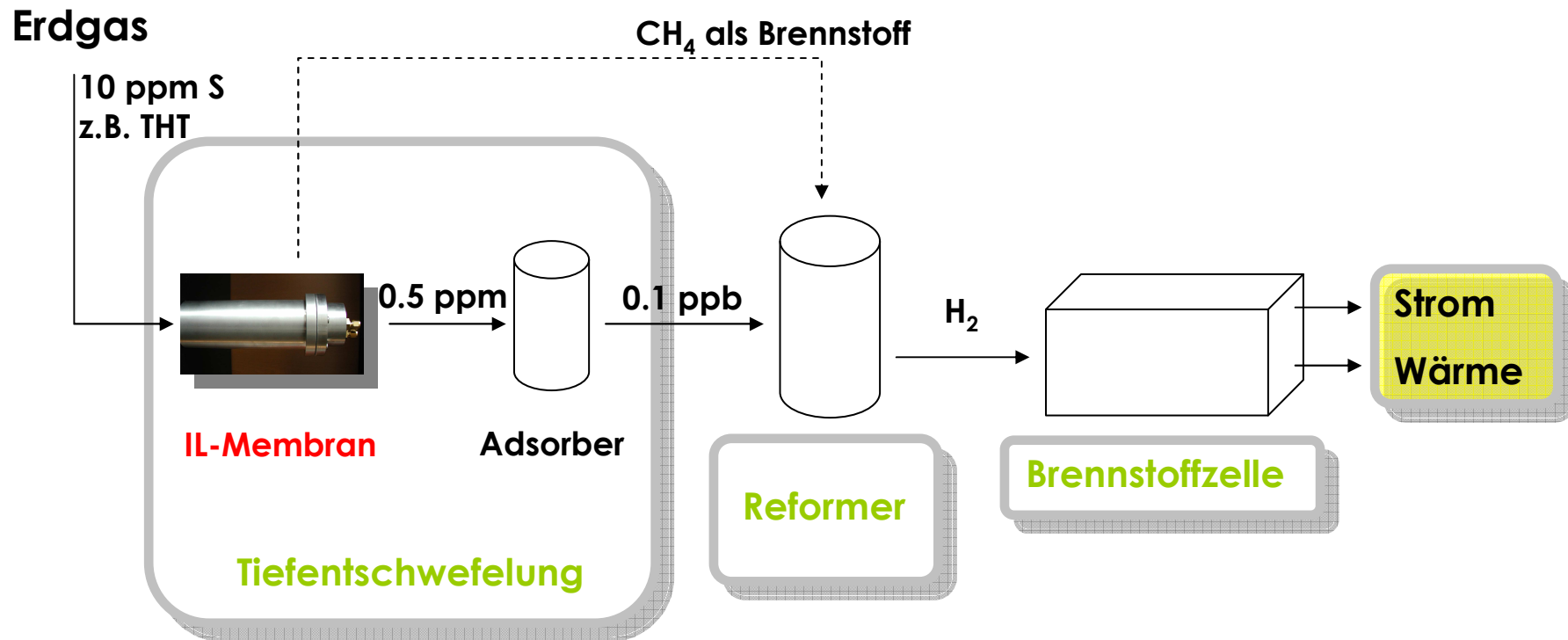
Abtrennung von CO₂, H₂S, SO₂ und THT mit IL-Membranen



(Feed: 5000 ppm SO₂ in N₂, 1005 ppm H₂S in CH₄, 25 % CO₂ in 25 % CH₄ und 50 % He, 15 ppm THT in CH₄)



Erdgastiefentschwefelung für den Einsatz in Brennstoffzellen

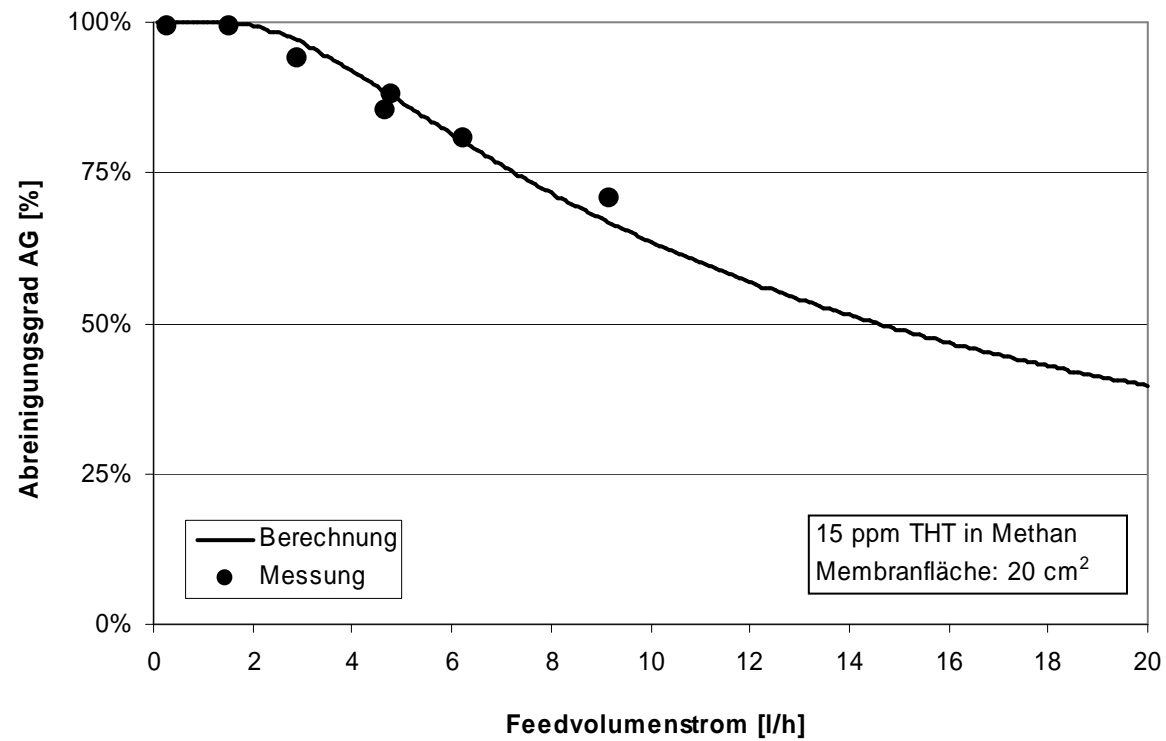


➔ Vorteile:

- drastische Verbesserung der Adsorberkapazität
- Reduzierung des Temperatureinflusses auf Adsorption/Desorption

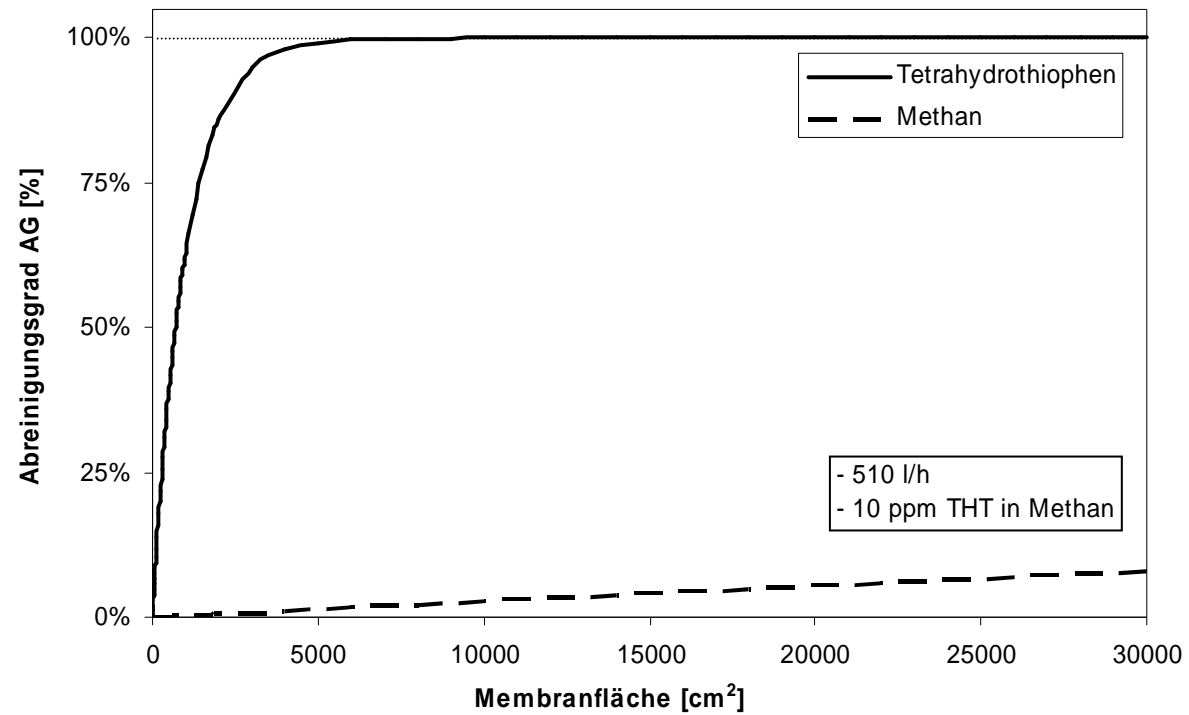


Modellierung der Erdgastiefentschwefelung





Modellierung der Erdgastiefenschwefelung



Stand der Technik

- sehr gute Entschwefelungsleistung
- gute CO₂-Separation
- vielversprechende NO_x-Abtrennung
- chem. Komplexierung

Ziele

- Entwicklung von task specific ionic liquids (TSILs)
- Scale-up der Membranmodule
- Langzeitstabilität

Weitere F&E-Arbeiten

- Mineralölentschwefelung
- Katalytische Membranen (NO_x)





Vielen Dank für die
Aufmerksamkeit

