

Verfahren zur Trennung von Gasen

Die Erfindung betrifft eine spezielle Vorrichtung,
insbesondere Verkettung von Gasseparationsmembranmodulen, zur
5 Auftrennung von Gasgemischen in zwei Fraktionen von jeweils
erhöhter Reinheit.

Mittels einer Gasseparationsmembran können Gasgemische
aufgrund unterschiedlicher Permeabilitäten (= Stoffstrom pro
10 Zeiteinheit, Fläche, Differenzdruck und Schichtdicke) der
Einzelgase in einem Kunststoff getrennt werden. Die
Kunststoffe werden im Allgemeinen zu Hohlfasern oder
Flachmembranen verarbeitet. Die Membrane zeichnen sich durch
eine sehr dünne Trennschicht an der Oberfläche der Membran
15 aus, sodass die Permeanz (= Stoffstrom pro Zeiteinheit,
Fläche und Differenzdruck) der Membran möglichst groß ist.

Das mit einer Membran im einfachen Durchtritt erreichbare
Trennergebnis ist neben der Selektivität der Membran vom
20 Druckverhältnis zwischen Hochdruck- und Niederdruckseite der
Membran abhängig. Je größer das Druckverhältnis ist, desto
besser ist das maximal erzielbare Trennergebnis.

Im Bereich geringer Druckverhältnisse verlaufen die Kurven
25 für die verschiedenen Selektivitäten dicht beieinander (siehe
Abbildung 1). Das Trennergebnis wird in diesem Bereich durch
das Druckverhältnis bestimmt. Dieser Bereich wird daher als
„drucklimitiert“ bezeichnet. Im Bereich hoher
Druckverhältnisse ist das Trennergebnis kaum noch durch das

Druckverhältnis beeinflussbar. Dieser Bereich wird als „selektivitätslimitiert“ bezeichnet.

Literaturbekannt sind eine Reihe von Membranverschaltungen für die Trennung von Gasen. In Baker, IndEngChemRes, Natural Gas Processing with Membranes, 47 (2008) findet sich eine ausführliche Auflistung verschiedener bekannter Verschaltungen. So lassen sich am Beispiel der Trennung von Methan (Retentatgas) und CO₂ (Permeatgas) mit einem einfachen einstufigen Membrantrennschritt gemäß Abb. 2 zwar hohe Reinheiten im Produktstrom (98% CH₄) erreichen. Die Qualität des permeatseitigen Abgasstroms ist dabei jedoch nicht beeinflussbar und von geringer Reinheit (44% CO₂). Entsprechend groß ist der Schlupf bzw. Verlust von Methan.

Bei einer einstufigen Verschaltung mit Rückführung (Abb. 3) lassen sich die Reinheiten leicht erhöhen. Das grundsätzliche Problem der geringen Retentatgasausbeute und der Permeatgasqualität lässt sich damit jedoch nicht lösen.

Für höhere Permeatreinheiten und höheren Ausbeuten der zurückgehaltenen Komponente sind eine Reihe mehrstufiger Verschaltungen bekannt. In einer einfach permeatgestuften Verschaltung mit Rekompensation und Rückführung des ersten Permeats (Abb. 4) können Permeatreinheit (86%) und Methanausbeute verbessert werden.

Tritt die besser permeierende Komponente in erhöhten Konzentrationen (30%) auf so kann literaturgemäß eine Verschaltung nach Abb. 5 vorteilhaft sein. Es werden zwei

permeatgasreiche Ströme (82% CO₂, 93% CO₂) und ein retentatgasreicher Strom (82% CH₄) erzeugt.

Bhide (MemSci, Hybrid processes for the removal of acid
5 gases from natural gas, 1998) zeigt einen dreistufigen Prozess für die Entfernung von Sauergasen aus Erdgas (Abb. 6). Der zu behandelnde Gasstrom wird in einer vorgeschalteten Membran einer Grobreinigung unterzogen. Das druckseitig verbleibende vorgereinigte Erdgas wird über eine weitere
10 Membran geführt. Retentatseitig entsteht der Zielproduktstrom, das um die Sauer gas e abgereicherte Erdgas. Der permeatseitige, sauer gas an gereicherte Strom wird komprimiert und einer weiteren Membranstufe zugeführt. Das Retentat dieser Stufe wird auf das Druckniveau der
15 vorgeschalteten Stufe verdichtet und vor diese rezirkuliert. Mit diesem zusätzlichen energetischen und finanziellen Aufwand soll die Ausbeute von Methan erhöht werden. Nachteilig an dieser Verschaltung sind die Aufwendungen für die Kompressoren sowie die unzureichenden Reinheiten des
20 sauer gas an gereicherten Stroms.

Chenar (MemSci Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow, 2008) beschreibt einen permeatgestuften Prozess mit Rekompensation (Abb. 7).
25 Nachteilig an dieser Verschaltung sind die stark begrenzten Reinheiten des Retentatgases sowie der zusätzliche Aufwand für die Rekompensation.

Die EP0 799 634 offenbart eine Verschaltung gemäß Abb. 8.
30 Nachteilig ist jedoch ein zusätzlicher potentieller Eintrag

von Öl oder Wasser als Dicht- und Schmiermittel, zusätzliche hohe Investmentkosten, erhöhter Energieverbrauch durch zusätzliche Kompression sowie erhöhte Ausfallwahrscheinlichkeit durch die beweglichen Teile.

5

Nachteilig an den oben genannten Verfahren sind die zusätzliche Rekompensation und die weiterhin deutlich zu geringen Reinheiten von Retentatgas im Gesamtretentatstrom sowie die unzureichenden Ausbeuten des Retentatgases im Retentatstrom.

10

Abb. 9 zeigt eine, insbesondere für die Aufbereitung von Biogas häufig vorgeschlagene und auch umgesetzte Technologie (Air Liquide und Harasek). Offenbart ist eine retentatgestufte Verschaltung mit Permeatrückführung aus der zweiten Stufe.

15

Die TU Eindhoven entwickelte eine intern gestufte Verschaltung, welche Methanreinheiten von mehr als 90% ermöglicht (siehe Abb. 10). Nachteilig an dieser Verschaltung ist die ungenügende Reinheit des Retentatgases.

20

In der EP 0 603 798 ist eine mehrstufige Verschaltung zur Erzeugung von Stickstoff offenbart. Der Nachteil an diesem Verfahren ist die unzureichende Reinheit der permeierenden Komponente sowie der Einsatz von mindestens zwei Kompressoren.

25

EP0695574 offenbart eine Verschaltung mit teilweiser Nutzung eines Permeatstroms als Sweepstrom für die Erzeugung eines möglichst reinen Retentats. Nachteilig an diesem Verfahren ist die unzureichende Qualität des Gesamtpermeats.

5

In US5753011 wird ein Verfahren offenbart bei der durch Kombination von permeatgestuften Membrantrennschritten und Druckwechseladsorption PSA hohe Reinheiten für zwei Produktströme erreicht werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist der Einsatz einer aufwendigen PSA.

10

In EP1634946 ist ein Verfahren zur Aufbereitung von Biogas offenbart. Darin ist eine thermische Verwertung des Methans aus dem Methan abgereicherten Stroms beschrieben. Nachteilig sind die hohen Kosten und der Verlust des Gases.

15

In EP0596268 sind schließlich verschiedene Verschaltungen zur Erzeugung von drei verschiedenen Gaszusammensetzungen offenbart.

20

In der US 6,565,626 B1 und der US 6,168,649 B1 werden jeweils Membrantrennverfahren mit drei Membrantrennstufen offenbart, wobei ein Retentat- und ein Permeatstrom der Stufen 2 bzw. 3 zum Rohgasstrom zurückgeführt wird.

25

Nachteilig an den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist, dass entweder eine hohe Reinheit des Permeatgases oder eine hohe Reinheit des Retentatgases erzielt werden kann. Für das gleichzeitige Erzielen von hohen Reinheiten von Permeatgas und Retentatgas, wie es zum

30

- Beispiel bei der Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz durch die hohen Anforderungen an die Methanreinheit und durch die Begrenzung des Methanschlupfs notwendig ist, gibt es keine Verfahren, die ohne eine
- 5 Rekompresseionseinheit oder ohne eine weitere Aufreinigung des Permeat- oder Retentatstromes (z.B. thermische Nachverbrennung des Permeatstroms oder Druckwechseladsorption für den Retentatstrom) auskommen.
- 10 Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin Vorrichtungen sowie Verfahren zur Trennung und Aufreinigung von Gasgemischen bereitzustellen, welche die Nachteile der Verfahren und Vorrichtungen des Standes der Technik nicht oder nur in
- 15 verringertem Maße aufweisen. Insbesondere sollen Verfahren und Vorrichtungen bereitgestellt werden, welche gleichzeitig Permeatgas und Retentatgas in hohen Reinheiten liefern. In einer weiteren speziellen Aufgabe soll dieses Verfahren und diese Vorrichtung von den Invest- und Betriebskosten
- 20 vorteilhaft sein und / oder eine einfachere Verfahrensführung ermöglichen.

- In einer nächsten speziellen Aufgabe soll ein möglichst universell einsetzbares/-bare Verfahren/Vorrichtung für
- 25 beliebige Gasgemische bereitgestellt werden. Insbesondere soll es möglich sein, Gasströme aufzutrennen, die bei der Herstellung von Biogas und Erdgas anfallen bzw. die Kohlendioxid und Methan in Gegenwart anderer Gase wie Wasser, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff enthalten.

Eine weitere spezielle Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung bereitzustellen, die es ermöglicht Methan-enthaltende Rohgasströme aufzureinigen, mit einer - im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik, bei gleichem Durchsatz - verringerten Methanemission und somit einer verringerten Umweltbelastung durch dieses starke Treibhausgas.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Ansprüche, Beschreibung, Beispiele und Abbildungen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Vorrichtung gemäß Anspruch 1 bzw. einem der davon abhängigen Ansprüche reine Ströme von Permeat und Retentat liefern kann, ohne dass mehr als ein Kompressor benötigt wird oder der Permeat- oder Retentatstrom weiter durch andere Methoden aufgereinigt werden muss. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglicht somit gleichzeitig Permeat- und Retentatströme in hoher Reinheit zu erzielen. Die Investitionskosten für die Anlage sind niedrig, sie kommt ohne zusätzliche nachgeschaltete Aufreinigungsverfahren aus. Es gelang somit mit einem reinen Membrantrennverfahren die gestellten Aufgaben zu lösen.

Gegenstand der vorliegenden Ansprüche sind daher die/das in den Ansprüchen 1 bis 12 bzw. 13 bis 18 beanspruchte und in der nachfolgenden Beschreibung, den Beispielen und Abbildungen 11 bis 13 näher definierte Vorrichtung bzw. Verfahren.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Detail beschrieben. Zuvor werden einige wichtige Begriffe definiert.

- Der Quotient der Permeanzen der Einzelgase ergibt die
- 5 **Selektivität** der Membran zur Trennung bezüglich der zwei Gase und gibt somit an wie gut die Membran ein Gasgemisch bezüglich der beiden Komponenten auftrennen kann. Als **Permeat** wird der gesamte auf der Niederdruckseite der Membran, Membranmodule oder Membrantrennschritts anfallende Strom
- 10 bezeichnet.
- Als **Permeatgas** wird/werden die jeweils an der Membran, an dem Membranmodul, oder im Membrantrennschritt im **Permeatstrom** gegenüber den jeweiligen Eintrittsstrom angereicherten Komponente/Komponenten bezeichnet.
- 15 Als **Retentat** wird der Gesamte auf der Hochdruckseite der Membran, Membranmodule oder Membrantrennschritts anfallende Strom bezeichnet, der nicht durch die Membran hindurch tritt. Als **Retentatgas** wird/werden die jeweils an der Membran, an dem Membranmodul, oder im Membrantrennschritt im
- 20 **Retentatstrom** gegenüber den jeweiligen Eintrittsstrom angereicherten Komponente/Komponenten bezeichnet.

- Rohgas** bzw. **Rohgasgemisch** bzw. **Rohgasstrom (17)** bezeichnet ein Gasgemisch aus mindestens zwei Gasen bzw. einen Strom
- 25 dieses Gasgemisches, das/der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung aufgetrennt werden soll.

- Feedstrom (5)** bezeichnet einen Gasstrom, der der
- 30 Feedstromtrennstufe (1) zugeführt wird. Dieser Strom kann zu

der Durchführung des Verfahrens dem Rohgasstrom (17) bzw. dem durch einen Kompressor komprimierten Rohgasstrom entsprechen. Nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) bzw. des dritten Retentatstroms (10) setzt sich der Feedstrom (5) aus
5 den Gasen des Rohgasstrom (17), des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10) zusammen. Der Feedstrom (5) kann dabei erzeugt werden in dem die Ströme (9) und (10) entweder beide mit dem unkomprimierten Rohgasstrom (17) oder beide mit dem komprimierten Rohgasstrom oder einer mit dem
10 unkomprimierten und einer mit dem komprimierten Rohgasstrom vermischt werden oder in dem die Ströme (9) und/oder (10) im Kompressor mit dem Rohgasstrom (17) vermischt werden. Kombinationen der zuvor beschriebenen Varianten sind von der vorliegenden Erfindung mit umfasst.

15

Feedstromtrennstufe (1) bezeichnet eine Membrantrennstufe zur Auftrennung des Feedstroms (5) in einen ersten Permeat- und einen ersten Retentatstrom (6) bzw. (7).

20

Retentattrennstufe (2) bezeichnet eine Membrantrennstufe die gleich oder unterschiedlich zur Feedstromtrennstufe (1) aufgebaut sein kann, zur Auftrennung des ersten Retentatstroms (7) in einen zweiten Permeat- und einen zweiten Retentatstrom (9) bzw. (8).

25

Permeattrennstufe (3) bezeichnet eine Membrantrennstufe die gleich oder unterschiedlich zur Feedstromtrennstufe (1) bzw. Retentattrennstufe (2) aufgebaut sein kann, zur Auftrennung des ersten Permeatstroms (6) in einen dritten Permeat- und
30 einen dritten Retentatstrom (11) bzw. (10).

Anhand der nachfolgend beschriebenen bevorzugten und speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der bevorzugten und besonders geeigneten Ausführungen
5 sowie der Zeichnungen und Beschreibungen der Zeichnungen wird die Erfindung lediglich exemplarisch näher erläutert, d. h. sie ist nicht auf diese Ausführungs- und Anwendungsbeispiele oder auf die jeweiligen Merkmalskombinationen innerhalb einzelner Ausführungsbeispiele beschränkt.

10

Einzelne Merkmale, die im Zusammenhang mit konkreten Ausführungsbeispielen angeben und/oder dargestellt sind, sind nicht auf diese Ausführungsbeispiele oder die Kombination mit den übrigen Merkmalen dieser Ausführungsbeispiele beschränkt,
15 sondern können im Rahmen der technischen Möglichkeiten, mit jeglichen anderen Varianten, auch wenn sie in den vorliegenden Unterlagen nicht gesondert behandelt sind, kombiniert werden.

Gleiche Bezugszeichen in den einzelnen Figuren und
20 Abbildungen der Zeichnungen bezeichnen gleiche oder ähnliche oder gleich oder ähnlich wirkende Komponenten. Anhand der Darstellungen in der Zeichnung werden auch solche Merkmale deutlich, die nicht mit Bezugszeichen versehen sind, unabhängig davon, ob solche Merkmale nachfolgend beschrieben
25 sind oder nicht. Andererseits sind auch Merkmale, die in der vorliegenden Beschreibung enthalten, aber nicht in der Zeichnung sichtbar oder dargestellt sind, ohne weiteres für einen Fachmann verständlich.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung, siehe beispielhaft
Abbildungen 11 bis 13, beinhaltet eine Verkettung von drei
Membrantrennstufen. Jede Stufe besteht aus einem oder
mehreren physikalischen Gasseparationsmodulen, die innerhalb
5 einer Stufe parallel und/oder seriell verschaltet sind. Als
Triebkraft für die Gasauftrennung in den Modulen wird eine
Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der
Permeatseite in den jeweiligen Membrantrennstufen erzeugt.
Die Partialdruckdifferenz kann entweder mittels eines
10 Kompressors (4), welcher auf der Feedseite der
Feedstromtrennstufe (1) angeordnet ist und/ oder mittels
zumindest einer, bevorzugt einer oder zwei Vakuumpumpe(n) (in
den Abb. 11 bis 13 nicht dargestellt) bevorzugt auf der
Permeatseite der Retentattrennstufe (2) im zweiten
15 Permeatstrom (9) und/oder auf der Permeatseite
Permeattrennstufe (3) in dritten Permeatstrom (11), erzeugt
werden. Ggf. kann es vorteilhaft sein in einer oder mehrerer
der Membrantrennstufen die Partialdruckdifferenz durch einen
permeatseitigen Spülgasstrom zu erzeugen bzw. zu verstärken.
20
In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der vorliegenden
Erfindung bringt ein Kompressor (4) das Rohgasgemisch bzw.
das Gasgemisch aus dem Rohgasstrom (17) und dem zweiten
Permeatstroms (9) und/oder dem dritten Retentatstroms (10),
25 auf den gewünschten Druck im Bereich von 5 bis 100 bar,
vorzugsweise jedoch auf einen Druck von 9 bis 75 bar. Der
erhaltene Feedstroms (5) wird in die Feedstromtrennstufe (1)
eingeleitet. In der Feedstromtrennstufe (1) wird eine
Vortrennung des Rohgasgemisches in leichter permeierende
30 Komponenten (Permeatgas), die zu einem großen Teil ins

Permeat der ersten Stufe gelangen und weniger schnell permeierende Komponenten (Retentatgas), die von der Membran vorwiegend zurückgehalten und sich im Retentat anreichern, erhalten.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet ist, dass die Konzentration mindestens eines Permeatgases der Feedstromtrennstufe (1), nach Rückführung
10 des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10), im Feedstrom (5) erhöht wird, bevorzugt um mindestens 2%, besonders bevorzugt um mindestens 3% und ganz besonders bevorzugt um 3 bis 40%, jeweils im Vergleich zur
Konzentration im Rohgasstrom (17). Die Erhöhung kann von der
15 Zusammensetzung des Rohgasstromes (17) abhängen und ist besonders ausgeprägt bei niedrigen Konzentrationen eines Permeatgases (10 bis 20%). In der Regel beträgt die Konzentrationserhöhung eines der Permeatgase zwischen 2 und 15% besonders bevorzugt zwischen 3 und 8 %, wenn der Gehalt
20 des Permeatgases im Rohgasstrom (17) zwischen 30 und 70% beträgt. Die Erfinder haben nämlich herausgefunden, dass die Ausbeute des gesamten Prozesses an Retentatgas zunimmt und damit der Verlust an Retentatgas abnimmt, wenn die Konzentration des Permeatgases in der Feedstromtrennstufe (1)
25 erhöht wird. Bei gleichem Stufentrennschnitt (=Verhältnis Permeatstrom zu Feedstrom der betrachteten Stufe) gelangt deutlich weniger Permeatgas ins Permeat der Feedstromtrennstufe (1), wenn die Konzentration mindestens einer in der Feedstromtrennstufe (1) leichter permeierenden
30 Komponente A oder eines Permeatgases A im Feedstrom (5)

erhöht wird. Analog wurde eine Erniedrigung festgestellt, wenn die Konzentration der Komponente A oder eines Permeatgases A im aufzureinigenden Feedstrom (5) sich verringert. So beträgt der Stufentrennschnitt für eine

5 Konzentration von 50% einer Komponente A oder eines Permeatgases A im aufzureinigenden Feedstrom (5) zwischen 10 und 60%, vorzugsweise zwischen 15 und 55% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 50 %. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist

10 das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung daher derart ausgestaltet, dass der Gehalt an Permeatgas(en) der Feedstromtrennstufe (1) im Feedstrom (5) bei größer gleich 40 Vol. %, bevorzugt mehr als 50 Vol.% und ganz besonders bei mehr als 55 Vol. % bezogen auf das Volumen

15 des Feedstroms (5), nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10), liegt.

Durch diese Konzentrationserhöhung der Permeatgase im Feedstrom (5) wird wie bereits erläutert die Effizienz der

20 Feedstromtrennstufe (1) erhöht, was wiederum zur Folge hat, dass weniger Retentatgas B in den ersten Permeatstrom (6) gelangt. Dies erhöht wiederum die Effizienz der Permeattrennstufe (3) und sorgt dafür, dass auch hier weniger unerwünschtes Retentatgas in den dritten Permeatstrom (10)

25 gelangt. Insbesondere bei der Trennung von methanhaltigen Rohgasen führt dies zu dem Vorteil, dass die unerwünschten Emissionen des klimaschädlichen Methans deutlich reduziert werden konnten.

Allgemein kann man sagen, dass in der Feedstromtrennstufe (1) bevorzugt 20 bis 100%, besonders bevorzugt 40 bis 70 % der Komponente A oder eines Permeatgases A vom Feedstrom (5) in das Permeat übergehen.

5

Das Retentat der Feedstromtrennstufe (1) wird, optional mit Druckminderung durch ein optional vorhandenes Druckminderventil (12) oder mit Druckerhöhung, mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2)

10 zugeführt, in der die Feinreinigung erfolgt. Auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2), d.h. im zweiten Retentatstrom (8), befindet sich bevorzugt ein Druckminderventil (13), mittels dessen der Druck im System aufrecht und konstant gehalten werden kann. Der Gehalt der

15 schwerer permeierenden Komponenten oder eines Retentatgases B wird in der Retentattrennstufe (2) weiter erhöht, sodass der Gehalt an Komponente B oder eines Retentatgases B im zweiten Retentatstrom (8) mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95% und besonders bevorzugt mehr als 97% beträgt. In einer besonders

20 bevorzugten Variante zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung somit dadurch aus, dass mindestens 95%, bevorzugt mindestens 97%, besonders bevorzugt mindestens 99% und ganz besonders bevorzugt mindestens 99,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17) in die

25 Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den zweiten Retentatstrom (8) ausgeschleust werden.

Der Stufentrennschnitt der Retentattrennstufe (2) beträgt

30 bei einer Konzentration der Komponente A oder eines

Permeatgases A von 50% im ersten Retentatstrom (7) zwischen 10 und 60%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 %.

Das Permeat der Retentattrennstufe (2) wird mittels des
5 zweiten Permeatstroms (9) rückgeführt, dem Feedstrom (5) zugeführt und wiederaufbereitet. Dies kann – wie zuvor bei der Definition des Begriffes „Feedstrom“ bereits erläutert – je nachdem ob ein Kompressor (4) oder gar ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird auf unterschiedliche Art und
10 Weise erfolgen. Bei einem einstufigen Kompressor (4) wird der zweite Permeatstrom (9) bevorzugt der Saugseite des Kompressors (4) (siehe Abb. 11) zugeführt. Wird ein mehrstufiger Kompressor verwendet, so ist es bevorzugt, dass der zweite Permeatstrom (9) zwischen zwei Verdichtungsstufen
15 in den Kompressor eingeführt wird (siehe Abb. 12 und 13).

Das mit der Komponente A oder einem Permeatgas A stark angereicherte Permeat der Feedstromtrennstufe (1) wird mittels des ersten Permeatstroms (6) der Permeattrennstufe
20 (3) zugeführt. Falls notwendig kann mittels eines Druckminderventils (14) im Retentatstrom der Permeattrennstufe (3), d.h. dem dritten Retentatstrom (10), verhindert werden, dass der Druck des Permeats der Feedstromtrennstufe (1) auf Umgebungsdruck abfällt (siehe
25 Abb. 11). Auf diese Weise kann die treibende Kraft für die Permeattrennstufe (3) erhalten bleiben. Die Permeattrennstufe (3) produziert ein Permeat mit einem Gehalt an Komponente B oder eines Retentatgases B größer als 95%, vorzugsweise größer als 97% und besonders vorzugsweise größer als 99%,
30 welches über den dritten Permeatstrom (11) aus der

Vorrichtung ausgeschleust wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung derart ausgestaltet, dass maximal 5%, bevorzugt maximal 3%, besonders bevorzugt maximal 1% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17) in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den dritten Permeatstrom (11) ausgeschleust werden.

- 10 Der Stufentrennschnitt der Permeattrennstufe (3) beträgt zwischen 50 und 95%, vorzugsweise zwischen 70 und 93%.

Der dritte Retentatstrom (10) wird rückgeführt, dem Feedstrom (5) zugeführt und wiederaufbereitet. Dies kann, wie oben bereits erläutert, auf unterschiedliche Weise erfolgen und kann z. B. davon abhängen, ob ein Kompressor (4) oder gar ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird. Bei einem einstufigen Kompressor (4) wird der dritte Retentatstrom (10) bevorzugt der Saugseite des Kompressors (4) (siehe Abb. 11) zugeführt. Wird ein mehrstufiger Kompressor verwendet, so ist es bevorzugt, dass der dritte Retentatstrom (10) zwischen zwei Verdichtungsstufen in den Kompressor eingeführt wird (siehe Abb. 12 und 13).

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet ist, dass das im zweiten Permeatstrom (9) und im dritten Retentatstrom (10) zurückgeführte Gasvolumen in Summe weniger als 60 Vol. %, bevorzugt 10 bis 50 Vol. %, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Vol. % des Volumens des
- 30

Rohgasstroms (17) beträgt. Die Steuerung der Menge der rückzuführenden Retentatgasströme kann z. B. durch Auswahl der jeweiligen Membranmodule in den Membrantrennstufen (1) bis (3) oder durch die Drücke im System oder durch die Flüsse gesteuert werden. Somit zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Vorrichtung dadurch aus, dass trotz sehr geringer Rückströme die oben näher erläuterte Erhöhung der Konzentration der Permeatkomponente im Feedstrom (5) sichergestellt wird. Dies erhöht deutlich die Effizienz des gesamten Verfahrens.

Der erste Permeatstrom (6) wird bevorzugt so geführt, dass der Feeddruck der Permeattrennstufe (3), bevorzugt mittels eines Druckminderventils (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3), zwischen 1 und 30 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 20 bar und besonders bevorzugt 3 und 10 bar beträt.

Wie bereits erläutert ist es besonders vorteilhaft wenn ein mehrstufiger Kompressor (4) eingesetzt wird. In diesem Fall kann nämlich auf eine komplette Entspannung des Retentats der Permeattrennstufe (3) verzichtet werden kann, da das Retentat der Permeattrennstufe (3) zwischen zwei Verdichterstufen des Kompressors (4) eingespeist werden kann (siehe Abb. 12 und 13).

Da die Retentattrennstufe (2) bei Entspannung auf Feeddruck im Regelfall im selektivitätslimitierten Bereich betrieben werden würde, kann es sinnvoll sein den zweiten Permeatstrom (9) lediglich auf ein höheres Druckniveau einer mehrstufigen

Druckerhöhungseinheit, d.h. eines mehrstufigen Kompressors (4) zu entspannen da sich somit die Betriebskosten der Kompressionseinheit reduzieren ohne das Trennergebnis deutlich zu verschlechtern. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet und die Gasströme (9) und (10) diesem Kompressor jeweils zwischen zwei Kompressionsstufen zugeführt. Eine solche Verschaltung zeigt Abb. 12.

10

Wie bereits erwähnt kann die erfindungsgemäße Vorrichtung ein oder mehrere Druckminderventile (12), (13) oder (14) umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird, bevorzugt mittels eines Druckminderventils (14),

15

sichergestellt, dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1), auf 1 und 30 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 20 bar und besonders vorzugsweise zwischen 3 und 10 bar beschränkt wird. Gleichzeitig oder alternativ wird, bevorzugt mittels eines Druckminderventils (13),

20

sichergestellt, dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) und die Retentattrennstufe (2), auf 1 und 100 bar, vorzugsweise zwischen 5 und 80 bar und besonders vorzugsweise zwischen 10 und 70 bar beschränkt wird.

25

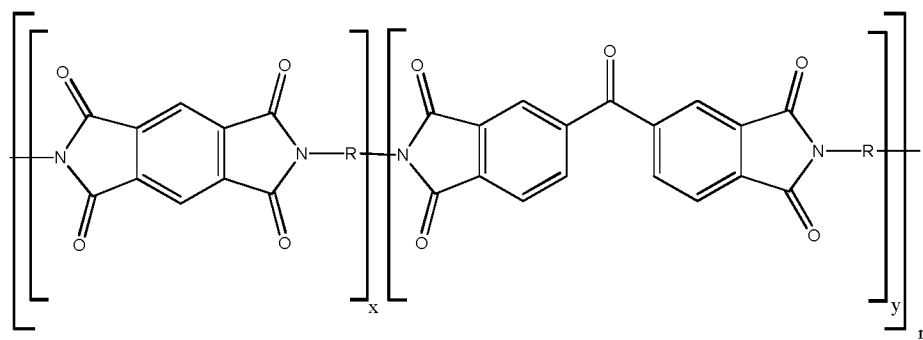
Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren kann im Prinzip mit allen Membranen realisiert werden, die in der Lage sind binäre Gasgemische oder Multigasgemische zu trennen. Als Membranmaterialien kommen bevorzugt aber nicht ausschließlich Kunststoffe zum Einsatz.

30

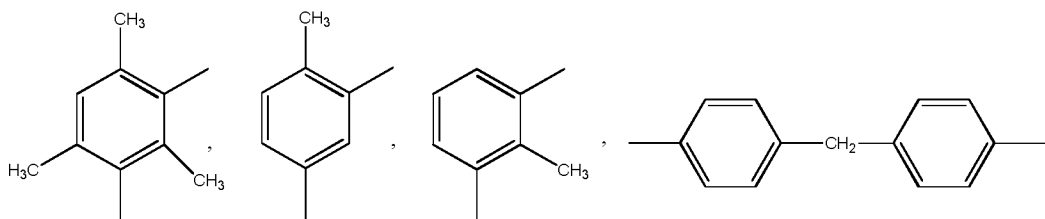
Als Kunststoffe in der trennaktiven Schicht kommen besonders

bevorzugt Polyimide, Polyamide, Polysulfone, Celluloseacetate und Derivate, Polyphenylenoxide, Polysiloxane, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Mixed Matrix Membranen, Facilitated Transport Membranen, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Kohlenstoffmembranen oder Zeolithe oder Mischungen daraus in Frage.

Besonders bevorzugte Membranen weisen als Materialien für die trennaktive Schicht bzw. als Material für die komplette Membran ein Polyimid der allgemeinen Formel



R ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



x,y: Molenbruch mit $0 < x < 0,5$ und $1 > y > 0,5$

auf. Derlei Membranen sind von der Firma Evonik Fibres GmbH unter dem Namen Polyimid P84 und Polyimid P84 HT erhältlich. Ein Verfahren zur Herstellung dieser bevorzugten Membranen wird in der WO 2011/009919 A1 offenbart. Sämtliche in dieser Offenlegungsschrift offenbarten Membranen können im

erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden. Zur Vermeidung reiner Wiederholungen wird auf den Inhalt dieser Patentanmeldung hiermit vollumfänglich Bezug genommen. Es wurde gefunden, dass mit diesen Membranen die besten

5 Trennergebnisse erzielt werden können.

Die Membranen werden bevorzugt in Form von Hohlfasermembranen und / oder Flachmembranen verwendet. Die Membranen werden zu Modulen verbaut, die dann in der Trennaufgabe zum Einsatz

10 kommen. Als Module können alle in der Technik bekannten Gasseparationsmodule wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Hohlfasergasseparationsmodule, Spiralwickelgasseparationsmodule, Kissengasseparationsmodule oder Rohrbündelgasseparationsmodule zum Einsatz kommen.

15

Die Gasseparationsmembranmodule haben erfindungsgemäß eine Gemischtgasselektivität der Komponenten A und B (= Verhältnis des Stoffstromes A zum Stoffstrom B über die Membran) von mindestens 30, bevorzugt mindestens 35,

20 besonders bevorzugt mindestens 40, ganz besonders bevorzugt von mindestens 45 und speziell bevorzugt von mindestens 45 bis 80. Höher selektive Membranen haben den Vorteil, dass die Trennung effektiver wird und weniger Permeat aus Retentattrennstufe (2) bzw. weniger Retentat aus der

25 Permeattrennstufe (3) rückgeführt werden muss. Damit muss insbesondere bei Verwendung eines einstufigen Kompressors (4) weniger Gas doppelt komprimiert werden, was wirtschaftliche Vorteile beim Betrieb der Anlage mit sich bringt. Bei sehr selektiven Membranmodulen mit einer Selektivität von 45

30 müssen nur ca. 35% des als Rohgas in die Feedstromtrennstufe

- (1) eingebrachten Gases doppelt komprimiert werden, mit einem Membranmodul mit einer Selektivität von nur 10 kann es sein, dass die Doppelkomprimierung bis zu 300% beträgt. Die Angaben 35% bzw. 300% beziehen sich auf Versuche, bei denen ein
- 5 Gasgemisches mit äquimolaren Mengen an Komponente A und B (= Feed) aufgegeben wurden, wobei 98,5% Komponente B im Retentatgas der Stufe(2) und 99% an Komponente B im Permeatstrom der Stufe (3) enthalten waren.
- 10 Es ist augenscheinlich, dass der erfindungsgemäße Prozess mit selektiveren Membranen wesentlich wirtschaftlicher geführt werden kann und die notwendigen Größe des Kompressors und die benötigten Energie reduziert werden können.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren / die erfindungsgemäße Vorrichtung hat insbesondere die Vorteile, dass es ein reines Membranverfahren ist und ohne zusätzliche Aufreinigung der Permeat- und/oder Retentatströme (11) bzw. (8) für viele Anwendungen auskommt. Man braucht zum Beispiel bei der
- 20 Aufreinigung von Biogas oder Erdgas (= Abtrennung von Kohlendioxid aus Methan) keine Druckwechseladsorption oder Aminwäsche mehr zur Feinreinigung des Retentates, sodass dieses ins Erdgasnetz eingespeist werden kann.
- 25 Weiterhin kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren / der erfindungsgemäßen Vorrichtung gleichzeitig ein reiner Retentatstrom (8) und ein reiner Permeatstrom (11) bei der Bio- und Erdgasaufreinigung hergestellt werden. Es kann daher ohne große Verluste an Methan und ohne große Beeinträchtigung
- 30 der Umwelt in die Atmosphäre entlassen werden, ohne dass das

Gas noch weiter behandelt werden muss durch eine katalytische Nachverbrennung oder eine Nutzung in einem Blockheizkraftwerk. Es entfällt daher die Investition in weitere Anlagenteile, was zu einem wirtschaftlicheren
5 Aufreinigungsprozess für Bio- und Erdgas führt.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass das erfindungsgemäße Verfahren / die erfindungsgemäße Vorrichtung mit deutlich geringerem apparativem und energetischen Aufwand
10 auskommt wie die bekannten Verfahren des Standes der Technik.

Insbesondere durch die Kombination der erfindungsgemäßen Merkmale Gemischtgasselektivität, Steuerung der Menge der rückgeführten Retentatströme und Erhöhung der
15 Permeatkomponente im Feedstrom (5) kann eine Vorrichtung bzw. ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, welches den Verfahren des Standes der Technik deutlich überlegen ist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße
20 Verfahren kann insbesondere zur Auftrennung von Gasgemischen mit mindestens zwei Gasen eingesetzt werden, wobei ganz besonders bevorzugt als Gasgemisch eine Mischung von vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlendioxid und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Wasserstoff und
25 Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlenmonooxid und Wasserstoff oder Rohbiogas oder Roherdgas aufgetrennt wird.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern und beschreiben, schränken diese jedoch in keiner Weise ein.

- 5 In den nachfolgenden Beispielen konnte gezeigt werden, dass nach erfindungsgemäßer Verschaltung der Module und Anwendung bestimmter Drücke gleichzeitig Methan mit einer Reinheit von mehr als 96% und Kohlendioxid mit einer Reinheit von mehr als 97% aus einer Mischung von Kohlendioxid und Methan im
10 Verhältnis 50 zu 50 hergestellt werden konnte.

Vergleichsbeispiel 1: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer mäßig selektiven Polyimidmembran

15

- Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung wurde verwendet. Jede Stufe bestand aus einem Hohlfasermembranmodul bestehend aus Polyimid Hohlfasern der Firma UBE (Type NM B01 A). 1,78 m³/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid,
20 was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer (in Abb. 11 nicht gezeigt) eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1)
25 aufgebracht. Das Retentat der Feedstromtrennstufe (1) wird anschließend über den ersten Retentatstrom (7) zur Retentattrennstufe (2) geleitet. Ein Reduzierventil (13) auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 18,2 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch
30 die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat

der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 98,5% Methan und 1,5% Kohlendioxid. Es verlassen 0,895 m³/h dieser Mischung die Retentattrennstufe (2). Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Volumenstrom von 0,743 m³/h mit einem Methangehalt von 34,5% und einem Kohlendioxidgehalt von 65,5 % und wird über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 1,67 m³/h mit einem Kohlendioxidgehalt von 91,0 % und einem Methangehalt von 9,0 % und wird über den ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 4,2 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von 0,885 m³/h mit einer Zusammensetzung von 99,0 % Kohlendioxid und nur 1,0 % Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt 0,801 m³/h mit einer Zusammensetzung von 17,9 % Methan und 82,1 % Kohlendioxid und wird in die Mischkammer rückgeführt und wieder komprimiert. Die Summe an rückgeführten Gaströmen (9) und (10) beträgt daher 1,544 m³/h oder 86,7 % bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer relativ hohen Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine moderate Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 20.

Beispiel 1: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer hochselektiven Polyimidmembran

- 5 Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung wurde verwendet. Jede Stufe bestand aus einem Hohlfasermembranmodul bestehend aus hochselektiven Polyimid Hohlfasern mit einer Trennfläche von ca. 5 m² pro Modul. Diese Polyimid Hohlfasern wurden gemäß Beispiel 19 der österreichischen Patentanmeldung A1164/2009
- 10 hergestellt, wobei jedoch mit einer Fällbadtemperatur von 40°C anstelle von 10°C gearbeitet wurde. 1 m³/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem
- 15 Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat dieser Stufe wird mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt. Ein Reduzierventil (13) auf
- 20 der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 18,4 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 98,5% Methan und 1,5% Kohlendioxid. Es verlassen 0,503 m³/h dieser
- 25 Mischung die Retentattrennstufe (2). Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Volumenstrom von 0,262 m³/h mit einem Methangehalt von 24,6% und einem Kohlendioxidgehalt von 75,4% und wird über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder
- 30 komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von $0,547 \text{ m}^3/\text{h}$ mit einem Kohlendioxidgehalt von 92,4% und einem Methangehalt von 7,6% und wird über den ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt jedoch nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 5,0 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von $0,497 \text{ m}^3/\text{h}$ mit einer Zusammensetzung von 99,0% Kohlendioxid und nur 1,0% Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt $0,050 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Summe an rückgeführten Gasströmen (9) und (10) beträgt daher $0,312 \text{ m}^3/\text{h}$ oder 31,2% bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer moderaten Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine hohe Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 45. Die hohe Selektivität von 45 gegenüber 20 im Vergleichsbeispiel ermöglicht daher einen ökonomisch günstigeren Prozess durch eine geringere Rekomprimierung von 31,2% statt 86,7%.

Beispiel 2: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer hochselektiven Polyimidmembran mit einem Methangehalt im Permeatstrom von weniger als 0,5%

Um verschiedenen Gesetzgebern zu genügen, ist es notwendig den Methanverlust in die Atmosphäre möglichst gering zu halten. Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung wurde verwendet

um die Konzentration von Methan im dritten Permeatstrom (11) auf unter 0,5 Vol% zu senken. Jede Stufe bestand aus einem Hohlfasermembranmodul bestehend aus hochselektiven Polyimid mit einer Trennfläche von ca. 5 m² pro Modul. Diese Polyimid

5 Hohlfasern wurden gemäß Beispiel 19 der österreichischen Patentanmeldung A1164/2009 hergestellt, wobei jedoch mit einer Fällbadtemperatur von 40°C anstelle von 10°C gearbeitet wurde. 1 m³/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas

10 entspricht, wird in eine Mischkammer eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat dieser Stufe wird mittels des

15 ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt. Ein Reduzierventil (13) auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 18,1 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat der

20 Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 98,5% Methan und 1,5% Kohlendioxid. Es verlassen 0,505 m³/h dieser Mischung die Retentattrennstufe (2). Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Volumenstrom von 0,244 m³/h mit einem Methangehalt von 26,1% und einem Kohlendioxidgehalt

25 von 73,9% und wird über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 0,607 m³/h mit einem Kohlendioxidgehalt von

30 93,1% und einem Methangehalt von 6,9% und wird über den

ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt jedoch nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der

5 Permeattrennstufe (3) auf 4,4 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von $0,495 \text{ m}^3/\text{h}$ mit einer Zusammensetzung von 99,5% Kohlendioxid und nur 0,5% Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt $0,112 \text{ m}^3/\text{h}$ und hat eine

10 Zusammensetzung von 35% Methan und 65% Kohlendioxid und wird in die Mischkammer zurückgeführt und wieder komprimiert. Die Summe an rückgeführten Strömen (9) und (10) beträgt daher $0,356 \text{ m}^3/\text{h}$ oder 35,6% bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer

15 moderaten Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine hohe Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 45.

Beispiel 3: Auftrennung einer Mischung aus Methan und

20 Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer hochselektiven Polyimidmembran mit einem Methangehalt im Permeatstrom von weniger als 0,5% unter Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe für das Permeat der Stufe 2

25 Um verschiedenen Gesetzgebern zu genügen, ist es notwendig den Methanverlust in die Atmosphäre möglichst gering zu halten. Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung, ergänzt um eine Vakuumpumpe, welche in Abb. 11 nicht dargestellt ist, wurde verwendet um die Konzentration von Methan im dritten

30 Permeatstrom (11) auf unter 0,5 Vol. % zu senken. Jede Stufe

bestand aus einem Hohlfasermembranmodul bestehend aus hochselektiven Polyimid Hohlfasern mit einer Trennfläche von ca. 5 m² pro Modul. Diese Polyimid Hohlfasern wurden gemäß Beispiel 19 der österreichischen Patentanmeldung A1164/2009
5 hergestellt, wobei jedoch mit einer Fällbadtemperatur von 40°C anstelle von 10°C gearbeitet wurde. 1 m³/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem
10 Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat dieser Stufe wird mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt. Ein Reduzierventil (13) auf
15 der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 14,5 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 98,5% Methan und 1,5% Kohlendioxid. Es verlassen 0,505 m³/h dieser
20 Mischung die Retentattrennstufe (2). Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Druck von 0,2 bara, hergestellt durch eine Vakuumpumpe und hat einen Volumenstrom von 0,371 m³/h mit einem Methangehalt von 13,3% und einem Kohlendioxidgehalt von 86,7%. Der Gasstrom wird von der
25 Druckseite der Vakuumpumpe über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.
Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 0,542 m³/h mit einem Kohlendioxidgehalt von
30 94,8% und einem Methangehalt von 5,2% und wird über den

ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt jedoch nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der

5 Permeattrennstufe (3) auf 4,4 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von $0,495 \text{ m}^3/\text{h}$ mit einer Zusammensetzung von 99,5% Kohlendioxid und nur 0,5% Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt $0,047 \text{ m}^3/\text{h}$ und hat eine

10 Zusammensetzung von 54,9% Methan und 45,1% Kohlendioxid und wird in die Mischkammer zurückgeführt und wieder komprimiert. Die Summe an rückgeführten Strömen (9) und (10) beträgt daher $0,417 \text{ m}^3/\text{h}$ oder 41,7% bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer

15 moderaten Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine hohe Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 45. Im Gegensatz zu vorigem Beispiel 2 benötigt man weniger Druck (14,5 bar anstelle von 18,1 bar = 80,1% des Druckes) und nur 6,1 % mehr Doppelkomprimierung,

20 was zu einer Ersparnis bei der Komprimierarbeit führt.

Beispiel 4: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer hochselektiven Polyimidmembran mit einem Methangehalt im

25 Permeatstrom von weniger als 0,5% unter Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe für das Permeat der Stufe 2 und verbesserter Retentatreinheit

Um verschiedenen Gesetzgebern zu genügen, ist es notwendig den Methanverlust in die Atmosphäre möglichst gering zu

30 halten.

Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung, ergänzt um eine Vakuumpumpe, welche in Abb. 11 nicht dargestellt ist, wurde verwendet um die Konzentration von Methan im zweiten Retentatstrom (8) zu erhöhen. Durch das Vakuum wird das

5 Druckverhältnis in der Retentattrennstufe (2) durch Verminderung des Druckes im zweiten Permeatstrom (9) verbessert, sodass die treibende Kraft erhöht wird und höhere Reinheiten im zweiten Retentatstrom (8) erzielt werden können.

10 Jede Stufe bestand aus einem mit einer Trennfläche von ca. 5 m² pro Modul. Diese Polyimid Hohlfasern wurden gemäß Beispiel 19 der österreichischen Patentanmeldung A1164/2009 hergestellt, wobei jedoch mit einer Fällbadtemperatur von 40°C anstelle von 10°C gearbeitet wurde. 1 m³/h eines

15 Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die

20 Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat dieser Stufe wird mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt. Ein Reduzierventil (13) auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 18,1 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch

25 die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 99,7% Methan und 0,3% Kohlendioxid. Es verlassen 0,499 m³/h dieser Mischung die Retentattrennstufe (2) Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Druck von 0,2 bara,

30 hergestellt durch eine Vakuumpumpe und hat einen Volumenstrom

von 0,258 m³/h mit einem Methangehalt von 25,8% und einem Kohlendioxidgehalt von 74,2%. Der Gasstrom wird von der Druckseite der Vakuumpumpe über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 0,608 m³/h mit einem Kohlendioxidgehalt von 93,2% und einem Methangehalt von 6,8% und wird über den ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt jedoch nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 4,4 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von 0,501 m³/h mit einer Zusammensetzung von 99,5% Kohlendioxid und nur 0,5% Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt 0,107 m³/h und hat eine Zusammensetzung von 36,2% Methan und 63,8% Kohlendioxid und wird in die Mischkammer zurückgeführt und wieder komprimiert. Die Summe an rückgeführten Strömen (9) und (10) beträgt daher 0,366m³/h oder 36,6% bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer moderaten Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine hohe Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 45. Im Gegensatz zu vorigem Beispiel 3 erhält man durch Verwendung einer Vakuumpumpe auf der Permeatseite der Retentattrennstufe (2) ein deutlich saubereres Retentat mit derselben Kompressorleistung. (99,7% Methan anstelle von 98,5%)

Abbildungsverzeichnis:

- Abb. 1: Einfluss des Druckverhältnisses und der Selektivität
auf das Trennergebnis
- 5 Abb. 2: Einstufige Membrantrennstufe ohne Rückführung
- Abb. 3: Einstufige Membrantrennstufe mit Rückführung
- 10 Abb. 4: Zweistufige Membrantrennstufe mit Rekompensation und
Rückführung
- Abb. 5: Retentat- und permeatgestuft mit Rekompensation und
Rückführung in der zweiten Retentatstufe vor die
15 erste Retentatstufe
- Abb. 6: Retentat- und permeatgestuft mit Rekompensation und
Rückführung in der zweiten Retentatstufe vor die
zweite Retentatstufe
- 20 Abb. 7: Permeatgestuft mit Rekompensation
- Abb. 8: Retentatgestuft mit Permeatrückführung aus der
zweiten Stufe und permeatgestuft mit Rekompensation
- 25 Abb. 9: Retentatgestuft mit Permeatrückführung aus der
zweiten Stufe
- Abb. 10: Intern permeatgestufte Verschaltung
- 30 Abb. 11: Beispielhafte Verschaltung von mehreren
Membranmodulen laut Erfindung

Abb. 12: 3-Stufige Verschaltung von Membranmodulen mit einem Kompressor und Retentatrückführung der Permeattrennstufe (3) ohne totale Entspannung in eine erhöhte Kompressionsstufe des Kompressors (4)

5

Abb.13: 3-Stufige Verschaltung von Membranmodulen mit einem Kompressor und Retentatrückführung der dritten Stufe ohne totale Entspannung sowie Permeatrückführung der zweiten Stufe in eine erhöhte Kompressionsstufe des Kompressors (4)

10

Bezugszeichenliste:

- 1: Feedstromtrennstufe
- 15 2: Retentattrennstufe
- 3: Permeattrennstufe 3
- 4: einstufiger oder mehrstufiger Kompressor
- 5: Feedstrom
- 6: erster Permeatstrom
- 20 7: erster Retentatstrom
- 8: zweiter Retentatstrom
- 9: zweiter Permeatstrom
- 10: dritter Retentatstrom
- 11: dritter Permeatstrom
- 25 12: Optionales Druckminderventil im ersten Retentatstrom 7
- 13: Optionales Druckminderventil im zweiten Retentatstrom 8
- 14: Optionales Druckminderventil im dritten Retentatstrom 10
- 15: Vakuumpumpe (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
- 16: Mischkammer (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
- 30 17: Rohgasstrom

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Trennung von Gasen umfassend die Membrantrennstufen (1) bis (3), zumindest einen
- 5 Kompressor (4) und/oder zumindest eine, bevorzugt eine oder zwei, Vakuumpumpe(n) (15), wobei die Feedstromtrennstufe (1) einen Feedstrom (5), bestehend aus mindestens 2 Komponenten, in einen ersten Permeatstrom (6) und einen ersten Retentatstrom (7)
- 10 auftrennt, die Retentattrennstufe (2) den ersten Retentatstrom (7) in einen zweiten Permeatstrom (9), der dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen zweiten Retentatstrom (8), der als Produkt entnommen wird, aufteilt und die Permeattrennstufe (3) den ersten
- 15 Permeatstrom (6), in einen dritten Retentatstrom (10), der dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen dritten Permeatstrom (11), der als Produkt entnommen wird, aufteilt, dadurch gekennzeichnet, dass
- der erste Permeatstrom (6) keiner Rekompensation
 - 20 unterworfen wird
 - zumindest in der Feedstromtrennstufe (1), bevorzugt jedoch in allen drei Membrantrennstufen (1) bis (3), Gasseparationsmembranmodule mit einer Gemischtgasselektivität von mindestens 30 verwendet
 - 25 werden
 - die Vorrichtung derart ausgestaltet ist, dass das im zweiten Permeatstrom (9) und im dritten Retentatstrom (10) rückgeführte Gasvolumen in Summe weniger als 60 Vol. % des Volumens des Rohgasstroms
 - 30 (17) beträgt

5 - die Konzentration mindestens eines Permeatgases der
Feedstromtrennstufe (1), nach Rückführung des
zweiten Permeatstroms (9) und des dritten
Retentatstroms (10), im Feedstrom (5) erhöht wird,
bevorzugt um mindestens 2%, besonders bevorzugt um
mindestens 3% und besonders bevorzugt um 3 bis 40%,
jeweils im Vergleich zur Konzentration im
Rohgasstrom (17) erhöht ist.

10

2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der zweite Permeatstrom (9) und der dritte
Retentatstrom (10) auf der Saugseite des Kompressors (4)
15 zur Wiederaufbereitung geleitet werden.

20

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird.

25

4. Vorrichtung nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der zweite Permeatstrom (9) und /oder der dritte
Retentatstrom (10) zwischen zwei Verdichtungsstufen in
den Kompressor (4) eingeführt wird/werden.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass der erste Retentatstrom (7) und/oder der zweite Retentatstrom (8) und/oder der dritte Retentatstrom (10) durch ein Druckminderventil geleitet werden.

5 6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass in mindestens einer der Membrantrennstufen (1) bis
(3) ein Gasseparationsmembranmodul mit einer
Gemischtgasselektivität von mindestens 35, bevorzugt
10 mindestens 40 und besonders bevorzugt mindestens 45
verwendet wird.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass mindestens eine der Membrantrennstufen (1) bis (3)
mehr als ein Gasseparationsmembranmodul umfasst, welche
parallel und/oder seriell verschaltet sind.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass das/die Gasseparationsmembranmodul(e) aus
Hohlfasermembranen und/oder Flachmembranen bestehen.

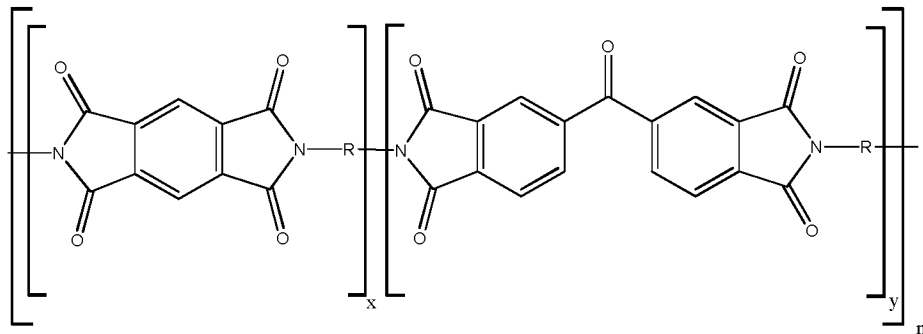
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass als Materialien für die Trennaktive Schicht der
Membranen amorphe oder teilkristalline Kunststoffe
verwendet werden wie zum Beispiel aber nicht
ausschließlich Polyimide, Polyamide, Polysulfone,
30 Celluloseacetate und Derivate, Polyphenylenoxide,

Polysiloxane, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Mixed Matrix Membranen, Facilitated Transport Membranen, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide oder Mischungen daraus.

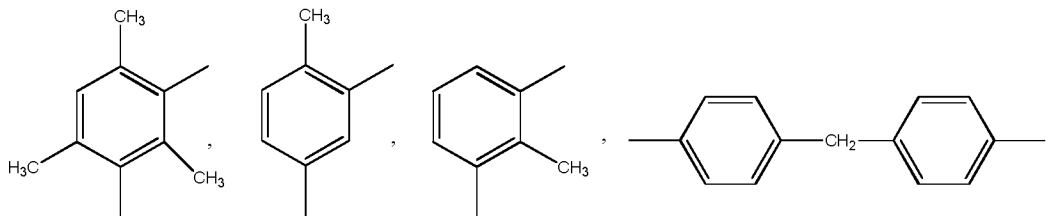
5

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Material für die trennaktive Schicht der Membranen ein Polyimid der allgemeinen Formel

10



R ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



x,y: Molenbruch mit $0 < x < 0,5$ und $1 > y > 0,5$

verwendet wird.

15

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 95%, bevorzugt mindestens 97%, besonders bevorzugt mindestens 99% und ganz besonders bevorzugt

mindestens 99,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17) in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den zweiten Retentatstrom (8) ausgeschleust werden.

5

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass maximal 5%, bevorzugt maximal 3%, besonders bevorzugt maximal 1% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17) in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den dritten Permeatstrom (11) ausgeschleust werden.

10

15

13. Verfahren zur Auftrennung von Gasgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet wird.

20

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Gasgemisch eine Mischung von vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlendioxid und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Wasserstoff und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlenmonooxid und Wasserstoff oder Rohbiogas oder Roherdgas verwendet wird.

25

30

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14,

dadurch gekennzeichnet,
dass der Druck der Permeatseite (6) der
Feedstromtrennstufe (1) bevorzugt mittels eines
Druckminderventils (14) auf der Retentatseite der
5 Permeattrennstufe (3) auf 1 bis 30 bar, vorzugsweise auf
2 bis 20 bar und besonders vorzugsweise auf 3 und 10 bar
eingestellt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass der Druck des ersten und zweiten Retentatstroms (7)
und (8) bevorzugt mittels eines Druckminderventils (13)
im zweiten Retentatstrom (8), auf 1 bis 100 bar,
vorzugsweise auf 5 bis 80 bar und besonders vorzugsweise
15 auf 10 bis 70 bar eingestellt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Triebkraft für die Trennaufgabe eine
20 Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der
Permeatseite in den jeweiligen Membrantrennstufen zum
Einsatz kommt, wobei die Partialdruckdifferenz durch
einen Kompressor im Feedstrom (5) und/ oder durch eine
Vakuumpumpe (15) im zweiten und/oder dritten Permeatstrom
25 (9) und / oder (11) und/oder durch einen permeatseitigen
Spülgasstrom erzeugt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass der Druck des Permeats der Feedstromtrennstufe (1) gleich oder erhöht ist gegenüber dem Umgebungsdruck, sodass noch eine Partialdruckdifferenz zwischen Retentat und Permeat der Permeattrennstufe (3) besteht und damit eine treibende Kraft gegeben ist für den Fall, dass das Permeat der Permeattrennstufe (3) auf Umgebungsdruck ist oder Unterdruck angelegt wird.