

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 74/2018
(22) Anmeldetag: 20.03.2018
(45) Veröffentlicht am: 15.03.2020

(51) Int. Cl.: **C01B 3/50** (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
Grigoriev S A et al. "Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte Technology" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 20100701 Vol. 36 Seiten 4148-4155
US 7947117 B2
DE 102013220939 A1

(73) Patentinhaber:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

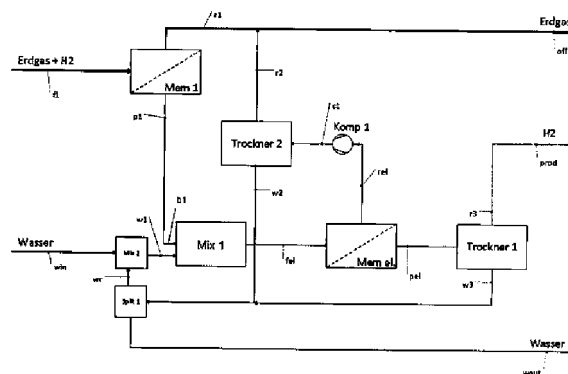
(72) Erfinder:
Liemberger Werner Dipl.Ing.
1070 Wien (AT)
Harasek Michael Dipl.Ing. Dr.
1160 Wien (AT)
Miltner Martin Dipl.Ing. Dr.
3034 Maria Anzbach (AT)

(74) Vertreter:
Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei
1070 Wien (AT)

(54) Verfahren zur Abtrennung und Verdichtung von Wasserstoff aus Gasgemischen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Verdichtung von Wasserstoff aus H_2 -haltigen Gasgemischen unter Verwendung von Membrantrennverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- das H_2 -haltige Gasgemisch (f1) zunächst in an sich bekannter Weise zumindest einem Membrantrennschritt unter Verwendung zumindest einer H_2 -selektiven Polymermembran (Mem_1, Mem_2) unterzogen wird, wobei zumindest ein an H_2 angereichertes Permeat (p1, p2) erhalten wird;
- das so erhaltene Permeat (p1, p2) anschließend bis zu einem definierten Feuchtigkeitsgrad befeuchtet wird;
- das befeuchtete Gasgemisch (fel) danach einem Trennschritt mittels einer Protonen-transportierenden elektrochemischen Membran (Mem_el) unter gleichzeitiger Druckerhöhung unterzogen wird, um ein im Wesentlichen nur H_2 und H_2O umfassendes Permeat (pel) zu erhalten; und
- dieses Permeat (pel) zumindest einem Trocknungsschritt, ausgewählt aus Kondensation (Kond 1) und Membrantrocknung (Mem_3) unterzogen wird, um einen im Wesentlichen reinen Wasserstoff umfassenden Gasstrom (prod) zu erhalten.



Figur 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Verdichtung von Wasserstoff aus Gasgemischen.

STAND DER TECHNIK

[0002] Die Gewinnung von Wasserstoff aus H_2 -haltigen Gasgemischen ist in zahlreichen Bereichen der Technik von essentieller Bedeutung. Speziell die Gewinnung von Reinwasserstoff aus einem Erdgasnetz ist ein für die Zukunft der umweltschonend(er)en Mobilität unter Einsatz von mit Wasserstoffverbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen angetriebenen Fahrzeugen viel versprechender Ansatz. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, den Wasserstoff möglichst rein und kostengünstig, d.h. energieeffizient, hauptsächlich von Methan, aber auch anderen im Erdgasnetz enthaltenen Gasen, wie z.B. niederen Kohlenwasserstoffen (v.a. von Ethan bis Butan), N_2 und CO_2 , abzutrennen.

[0003] Wasserstoff wird großindustriell primär via Dampfreformierung aus Erdgas und Wasserdampf produziert. Aus dem produzierten wasserstoffhaltigen Gas muss anschließend der Wasserstoff abgetrennt werden. Dafür sind zahlreiche Verfahren bekannt und großteils seit vielen Jahren im Einsatz. Großindustriell wird dies via Druckwechseladsorption ("pressure swing adsorption", PSA) oder eine kryogene Trennung realisiert. Eine Druckwechseladsorption ist apparativ ein aufwändiges Verfahren, da mehrere zyklisch arbeitende Adsorber (Behälter) inklusive vieler Ventile notwendig sind, was mit hohen Investitionskosten verbunden ist. Dennoch handelt es sich um ein Standardverfahren für die Bereitstellung hochreiner Gase. Bei der kryogenen Trennung wird das Gasgemisch teilweise verflüssigt und anschließend getrennt. Die Temperaturabsenkung ist jedoch sehr energie- und kostenintensiv.

[0004] Neben den beiden Trennverfahren etabliert sich zunehmend die Membrantrenntechnik mittels wasserstoffselektiver Membranen, speziell für kleinere Anlagen aufgrund ihrer hohen Flexibilität, guten Skalierbarkeit, Energieeffizienz und Einfachheit (geringer apparativer und regelungstechnischer Aufwand). In Liemberger et al., Chem. Eng. Trans. 52, 427-432 (2016), offenbart die Arbeitsgruppe der vorliegenden Erfinder eine Kombination aus Membrantrennung und PSA zur Abtrennung von Wasserstoff aus Erdgas.

[0005] Im ersten Schritt wird mittels Membrantrenntechnik ein Teilstrom mit erhöhter Wasserstoffkonzentration aus dem Erdgasnetz entnommen. Im Zuge der nachfolgenden Druckwechseladsorption wird die erforderliche hohe Wasserstoffproduktgasqualität sichergestellt. Das restliche Gas wird auf Leitungsdruck verdichtet und in das Erdgasnetz zurückgespeist. In Liemberger et al., J. Clean. Prod. 167, 896-907 (2017), wird experimentell die technische Machbarkeit der Technologie dargestellt.

[0006] In jüngerer Zeit wurden auch Verfahren unter Verwendung elektrochemischer Protonenaustauschmembranen ("proton exchange membranes", PEM) beschrieben, in denen der Wasserstoff bei Eintritt in die Membran zu Protonen oxidiert und beim Austritt wieder zu molekularem Wasserstoff reduziert wird. In diesem Zusammenhang offenbaren beispielsweise Friebe et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 54(27), 7790-7794 (2015), eine "invertierte Brennstoffzelle", mittels der Wasserstoff in einer handelsüblichen PEM-Brennstoffzelle unter Anlegung einer elektrischen Spannung aus einem Abgasgemisch abgetrennt werden kann, während die WO 2014/207388 A1 einen mehrstufigen "elektrochemischen Kompressor" offenbart.

[0007] Nachteilig ist an dieser Kombination aus Membrantrennung und Druckwechseladsorption jedoch der hohe apparative Aufwand und die damit verbundenen hohen Investitionskosten, die vor allem durch die Druckwechseladsorption bedingt sind. Ein weiterer Nachteil ist die Anzahl der notwendigen Kompressoren, sowie deren Energieverbrauch.

[0008] Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zum Erhalt von Reinwasserstoff, durch das Wasserstoff in hoher Reinheit von > 99,97 % (was hierin als "im Wesentlichen rein" bezeichnet wird) unter möglichst niedrigem

Energieaufwand erhalten wird.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0009] Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Abtrennung und Verdichtung von Wasserstoff aus H_2 -haltigen Gasgemischen unter Verwendung von Membrantrennverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- a) das H_2 -haltige Gasgemisch zunächst in an sich bekannter Weise zumindest einem Membrantrennschritt unter Verwendung zumindest einer H_2 -selektiven Polymermembran (unterzogen wird, wobei zumindest ein an H_2 angereichertes Permeat erhalten wird;
- b) das so erhaltene Permeat anschließend bis zu einem definierten Feuchtigkeitsgrad befeuchtet wird;
- c) das befeuchtete Gasgemisch danach einem Trennschritt mittels einer Protonen-transportierenden elektrochemischen Membran unter gleichzeitiger Druckerhöhung unterzogen wird, um ein im Wesentlichen nur H_2 und H_2O umfassendes Permeat zu erhalten; und
- d) dieses Permeat zumindest einem Trocknungsschritt, ausgewählt aus Kondensation und Membrantrocknung unterzogen wird, um einen im Wesentlichen reinen Wasserstoff umfassenden Gasstrom zu erhalten.

[0010] Durch diese bislang unbekannte Kombination zweier unterschiedlicher Membrantrennschritte, d.h. von Gasmembranen und elektrochemischen Membranen, unter zusätzlicher zwischenzeitlicher Befeuchtung und abschließender Trocknung gelingt es völlig überraschenderweise, Wasserstoff in einer äußerst hohen Reinheit von praktisch 100 %, nämlich von > 99,99 Vol.-%, aus einem nur 4 Vol.-% Wasserstoff enthaltenden Erdgasstrom, z.B. aus einem Erdgasnetz, zu erhalten.

[0011] Wie die späteren Beispiele anhand von bevorzugten Ausführungsformen belegen, kann nach diesem Verfahren ein H_2 -Produktstrom erhalten werden, in dem nur geringfügigste Spuren an H_2O und keinerlei CH_4 mehr enthalten sind. Gleichzeitig wird zudem ein Methan-Strom mit einer Reinheit von bis zu 99,9 % erhalten, der problemlos wieder in das Erdgasnetz einspeisbar ist.

[0012] In solchen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird das H_2 -haltige Gasgemisch in Schritt a) zumindest zum Teil, vorzugsweise jedoch zur Gänze, zwei Membrantrennschritten unter Verwendung zweier H_2 -selektiver Polymermembranen unterzogen, wobei zumindest ein Teil des Permeats der ersten Membran, vorzugsweise das gesamte Permeat, als Feed einer zweiten Membran zugeführt wird und das Permeat des zweiten Trennschritts dem Befeuchtungsschritt zugeführt wird. Auf diese Weise gelingt es, den Anteil an Wasserstoff im Retentat (der zweiten Membrantrennstufe), d.h. im Off-Strom, der in der Praxis ins Erdgasnetz zurückgeleitet werden kann, zu minimieren. In den Beispielen wurde dadurch eine im Methan enthaltene Restmenge an H_2 von nur 5 ppm erzielt.

[0013] Weiter wird in bevorzugten Ausführungsformen das Permeat des elektrochemischen Membrantrennschritts c) sowohl einer Trocknung mittels Kondensator als auch mittels einer dritten, H_2O -selektiven Membran unterzogen, um den oben genannten äußerst geringen H_2O -Anteil zu erzielen. Als Kondensatoren kommen alle herkömmlichen Kondensationstrockner in Frage, wobei jedoch vorzugsweise Rohrbündel- oder Plattenwärmetauscher mit geeigneter Kondensatausschleusung zum Einsatz kommen.

[0014] Gemäß vorliegender Erfindung werden in Schritt a) als H_2 -selektive Polymermembranen in der Regel die derzeit gängigen, handelsüblichen, hochselektiven aromatischen Polyimidmembranen eingesetzt werden, wobei jedoch in Zukunft möglicherweise auch Keramikmembranen diesen Zweck erfüllen könnten, sofern es in den nächsten Jahren gelingt, die derzeit bekannten mechanischen Stabilitätsprobleme zu beseitigen um sie für einen Dauerbetrieb geeignet zu machen.

[0015] In Schritt c) wird als Protonen-transportierende elektrochemische Membran vorzugsweise eine Nafion-Membran, noch bevorzugter mit einem Edelmetall-Katalysator, insbesondere

einem Platin-Katalysator eingesetzt, wie dies prinzipiell bekannt ist, um hohe Durchsätze durch die elektrochemische Membran zu erzielen.

[0016] Auch in Schritt d) können in der Membrantrocknungsstufe durchaus handelsübliche H₂O-selektive Membranen eingesetzt werden, vorzugsweise auch in diesem Fall aromatische Polyimidmembranen, die mit hohen Selektivitäten kommerziell erhältlich sind.

[0017] Zusammengenommen bedeutet dies, dass für die Praxis der vorliegenden Erfindung keine neuartigen Membranen vonnöten, sondern in sämtlichen Schritten durchaus handelsübliche Produkte einsetzbar sind. Umso überraschender waren die hierin in den Beispielen offenbarten konkreten Ergebnisse.

[0018] Laut Erdgasnetzregulierungen darf Erdgas nur eine sehr geringe Restfeuchtigkeit aufweisen. Sofern Wasserdampf im Erdgasnetz vorhanden ist, wird dieser zwar im ersten Membrantrennschritt zusammen mit dem Wasserstoff angereichert, allerdings wird dabei das für die elektrochemische Membran erforderliche Feuchtigkeitslevel nicht erreicht. Daher wird in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens das Gasgemisch vorzugsweise bis zu einem Feuchtigkeitsgrad befeuchtet, der zumindest 40 %, noch bevorzugter zumindest 50 %, insbesondere zumindest 60 % und nicht mehr als 99 %, der relativen Feuchte bei der jeweiligen Temperatur des Gasgemischs entspricht. Dadurch wird ein ungestörter Betrieb der Protonen-transportierenden elektrochemischen Membran selbst bei hohen Durchsätzen gewährleistet.

[0019] Die Art und Weise der Befeuchtung ist dabei nicht speziell eingeschränkt und kann beispielsweise mittels Eindüsung von Wasserdampf oder mittels einer eigenen Befeuchtungsmembran erfolgen.

[0020] Zur Gewährleistung einer stabilen und sicheren Betriebsweise der elektrochemischen Membran spielt das Wassermanagement eine entscheidende Rolle, da i) bei einer zu geringen relativen Feuchtigkeit der Transportprozess durch die Membran nicht in gewünschter Weise funktioniert und ii) bei einer zu hohen relativen Feuchtigkeit die Gefahr des Flutens der Membran besteht. Dadurch steigt der auf den Produktwasserstoff bezogene spezifische Energieverbrauch.

[0021] Weiters wird gemäß vorliegender Erfindung bevorzugt, dass das im Trocknungsschritt d) abgetrennte Wasser zum Befeuchtungsschritt b) rezykliert wird, was den Wasserverbrauch minimiert und im Idealfall gegen null senkt.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0022] In Fig. 1 ist eine vereinfachte Verfahrensführung der vorliegenden Erfindung schematisch dargestellt. In Fig. 2 sind etwas aufwändigere Verfahrensführungen gemäß bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung schematisch dargestellt, in denen der Trocknungsschritt d) durch eine Kombination aus Kondensator und Trocknungsmembran ausgeführt wurde. Mehrere derartige Ausführungsformen wurden in den folgenden Beispielen computersimuliert und durchgerechnet.

BEISPIELE

[0023] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung anhand von konkreten Beispielen im Detail beschrieben. Dabei handelt es sich um eine Computersimulation des im jeweiligen Beispiel gewählten Verfahrensablaufs unter den folgenden allgemeinen Grundbedingungen:

[0024] Ausgangsfeed f1: Erdgasstrom aus 96 Vol.-% Methan und 4 Vol.-% Wasserstoff mit einem Druck von 51 bar und einer Temperatur von 300 K; 0,725 m³/h bzw. 725 m³/h.

Allgemeiner Überblick

[0025] In den Beispielen 1 bis 3 wurde angenommen, dass aus einem sehr schwachen Volumenstrom (0,73 m³/h; siehe Tabelle 4) eines H₂-haltigen Erdgasfeeds f1 in einer ersten Membrantrennstufe Mem_1 ein wasserstoffangereicherter Permeatstrom p1 abgetrennt wird. Das

restliche Gas, Retentat r1, wird auf Leitungsdruckniveau gehalten und mit dem aus dem Prozess anfallenden, aus nahezu reinem Methan bestehenden (Retentat-) Strom r2 zusammengeführt, bevor es in das Erdgasnetz zurückgeleitet wird. Daher muss darauf geachtet werden, dass die Gesamfeuchtigkeit dieses kombinierten, zu rezyklierenden Stroms, des Stroms "off", vor der Rückeinspeisung den Kriterien der Netzregulierung entspricht, wozu der in Fig. 1 dargestellte Trockner_2 vorgesehen ist.

[0026] Das Permeat p1 aus Mem_1 wird entweder als Eingangsstrom b1 einem Mischer Mix_1 zugeführt, wo es mit einer definierten Menge an Wasserdampf teilgesättigt wird (Fig. 1), oder p1 wird zumindest teilweise als Sweepgasstrom s2 einer zweiten Membrantrennstufe Mem_2 zugeführt. Das dort entstehende Permeat p2 wird dann ebenfalls - zusammen mit dem Rest von p1 oder anstelle von p1 - zur Befeuchtung dem Mischer Mix_1 zugeführt (Fig. 2).

[0027] Das befeuchtete Gas wird anschließend als Feed fel der elektrochemischen Membrantrennstufe Mem_el zugeführt. In dieser Trennstufe wird der Hauptteil des Wasserstoffs inklusive eines Teils der Feuchtigkeit als Permeat pel abgetrennt und gleichzeitig, je nach Ausführungsart, verdichtet. Das restliche Gas verlässt die elektrochemische Membran Mem_el als Retentat rel mit demselben Druckniveau.

[0028] Um die notwendigen Produktgasqualitäten zu erreichen, muss das Permeat pel getrocknet werden, wofür Trockner_1 (Fig. 1) bzw. Kondensator Kond_2 (Fig. 2) vorgesehen ist. Das abgetrennte Wasser kann anschließend wieder zurückgeführt und als Wasserstrom w3 erneut dem Prozess zugeführt werden.

[0029] Das Retentat rel der elektrochemischen Membrantrennstufe muss auf Erdgasleitungsdruckniveau verdichtet werden, wofür in allen Ausführungsformen der Kompressor Komp_1 vorgesehen ist. Außerdem muss es gegebenenfalls auch getrocknet werden, bevor es in das Erdgasnetzwerk rückeingespeist werden darf. Dafür ist in Fig. 1 Trockner_2 und in Fig. 2 der Kondensator Kond_1 vorgesehen. Das hier anfallende Wasser kann ebenfalls, als Wasserstrom w2, im Prozess wiederverwendet werden. Beide rückgeführten Wasserströme w2 und w3 können vereinigt und einem Stromteiler Spilt_1 zugeführt werden, von wo sie entweder aus dem Prozess entfernt (wout) oder als Wasserrezyklatstrom wr in einem Mischer Mix_2 gegebenenfalls mit von außen eingespeisten Wasser win vermischt, jedenfalls aber als Strom w1 dem Befeuchter (Fig. 1) bzw. Mischer Mix_1 (Fig. 2) zugeführt werden können.

[0030] Das Feuchtigkeitsmanagement spielt für den Prozess eine entscheidende Rolle. Daher ist vorgesehen, dass anfänglich bzw. zusätzliches Wasser von außen eingebracht werden kann (Wassereingangsstrom win) oder überschüssiges abgezogen werden kann (Wasserausgangsstrom wout). Somit kann flexibel auf den Feuchtigkeitsbedarf reagiert werden.

[0031] Neben der einfachsten Prozessführung aus Fig. 1 mit nur einer Gasmembrantrennstufe Mem_1 ist in Fig. 2 als bevorzugte Ausführungsform der Erfindung eine Alternative mit zwei zusätzlichen Gasmembrantrennungen (Mem_2 und Mem_3) angegeben. Bei beiden Trennstufen steht die Feuchtigkeitsrückgewinnung im Vordergrund. Allerdings kann für den Fall, dass durch die elektrochemische Membran Mem_el nicht der gesamte Wasserstoff abgetrennt wurde, kann zumindest ein Teil des in deren Retentat rel enthaltenen Wasserstoffs mittels Mem_2 abgetrennt und dem Prozess erneut zugeführt werden. Dies erhöht die Gesamtprozessausbeute an Wasserstoff. Zur weiteren Ausbeutenoptimierung sind für Mem_2 und Mem_3 jeweils optionale Sweepgasströme s2, s3 vorgesehen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, kann hierfür beispielsweise ein Teil des Produktgas-Retentatstroms r3 aus Mem_3 als Sweepstrom s3 erneut der Membran Mem_3 zugeführt werden.

Beispiel 1

[0032] Dieses - wie auch die Beispiele 2 bis 6 - in Fig. 2 schematisch dargestellte Beispiel basiert auf der Annahme, dass das Permeat p1 aus der ersten Membranstufe Mem_1 zur Gänze als Sweepstrom s2 einer zweiten Membrantrennstufe Mem_2 zugeführt wird, bevor das dabei erhaltene zweite Permeat p2 im Mischer Mix_1 befeuchtet wird.

[0033] Der in Mix_1 mit dem Permeat p1 vermischte Wasserdampf wird nur anfänglich von außen zugesetzt. Im laufenden Betrieb wird jedoch ein Großteil des benötigten Wassers aus dem Kondensator Kond_2 und gegebenenfalls aus dem Kondensator Kond_1 rezykliert. Durch diese Wiederverwendung der "Hilfsfeuchtigkeit" wird der Frischwasserbedarf des Prozesses stark reduziert.

[0034] Das in Mix_1 befeuchtete, an H₂ angereicherte Gasgemisch wird in der Folge als Feed der elektrochemischen Membran Mem_el zugeführt, wo der Wasserstoff H₂ zu Protonen H⁺ oxidiert, in Protonenform durch die Membran geleitet und bei Austritt aus derselben als Permeat p1 wieder zu H₂ reduziert wird.

[0035] Dieses Permeat wird zunächst einem Kondensator Kond_2 zugeführt, in dem eine erste Trocknung mittels Kondensation des im H₂-Strom enthaltenen Wasserdampfs erfolgt. Das dabei anfallende Wasser fällt als Strom w3 an, der an einem Stromteiler Split_1 entweder als rezyklierter Strom w1 einem weiteren Mischer Mix_2 zugeführt wird, wo er entweder mit einem externen Wasser-Feed w2 vermischt werden oder ohne äußere Wassereinspeisung direkt als Strom w1 erneut in den Mischer Mix_1 eingeleitet werden kann, um den Bedarf an Frischwasser weiter zu senken, oder im Bedarfsfall auch an Split_1 als Strom wout verworfen werden kann. Sowohl im vorliegenden Beispiel 1 als auch im folgenden Beispiel 2 wurde angenommen, dass - abgesehen von einer anfänglichen Frischwassereinspeisung - der Bedarf an Wasser im Prozess zur Gänze durch Rezyklierung der beiden Kondensatströme w3 und w2 gedeckt werden kann.

[0036] Der im Kondensator Kond_2 getrocknete, bereits nahezu reine H₂-Gasstrom f3 wird in dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung einer weiteren Gasmembrantrennung unter Verwendung einer FW-selektiven Membran Mem_3 unterzogen, wobei der nun praktisch zu 100%ig reine Wasserstoff hier als Retentat r3 anfällt und als Produktgasstrom prod gewonnen werden kann. Für den Fall, dass die Feuchtigkeit im Retentat r3 zu hoch ist, kann die Trenneffizienz der Membrantrennstufe Mem_3 erhöht werden, indem ein Teilstrom des Produkts als Sweepgasstrom s3 abgetrennt wird. Das so abgetrennte Gasgemisch aus Wasserstoff und geringfügigen Anteilen an Wasserdampf, wird dem Prozess erneut zugeführt. Im vorliegenden Beispiel 1 wurde diese Optimierungsmaßnahme getroffen, wie aus den Werten in Tabelle 1 ersichtlich ist.

[0037] Weiters kann in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung das Retentat r1 der elektrochemischen Membrantrennstufe einem Kompressor Komp_1 und in der Folge als verdichteter Strom c1 einem Kondensator Kond_1 zugeführt werden, wo es getrocknet und als Feed f2 in die zweite Membrantrennstufe Mem_2 eingeleitet wird, um die Gesamtprozessausbeute an H₂ zu erhöhen. Das im Kondensator Kond_1 anfallende Wasser wird als Strom w2 ebenfalls dem Stromteiler Split_1 zugeführt und gegebenenfalls rezykliert. Dies wurde im vorliegenden Beispiel 1 ebenso berücksichtigt wie auch eine Rezyklierung des Permeats p3 der dritten Gasmembrantrennstufe Mem_3 zu Mix_1, um es erneut der elektrochemischen Trennung an Mem_el zu unterziehen.

[0038] Aus den in Tabelle 1 aufgelisteten Ergebnissen dieser Ausführungsform der Erfindung - mit einem zur Gänze in Mem_2 neuerlich getrennten Permeat aus Mem_1 - ist zu erkennen, dass mit dieser Verfahrensführung ein Großteil des in f1 enthaltenen Wasserstoffs, nämlich rund 71 %, erhalten durch die Rechnung (n_{H_2} im Strom f1 / n_{H_2} im Strom prod) x 100, kontinuierlich abgetrennt und gewonnen werden kann.

[0039] Tabelle 1 - Bilanzierungsdaten zu Beispiel 1

	H ₂		CH ₄		H ₂ O		SUMME	
	n	x	n	x	n	x	n	x
	mol/s		mol/s		mol/s		mol/s	
Strom								
f1	3,60E-04	4,00E-02	8,64E-03	9,60E-01	6,93E-07	7,70E-05	9,00E-03	1
win					1,50E-06	1,00E+00	1,50E-06	1
prod	2,54E-04	1,00E+00			2,34E-09	9,21E-06	2,54E-04	1
off	1,06E-04	1,22E-02	8,64E-03	9,88E-01	4,52E-08	5,17E-06	8,75E-03	1
r1	1,04E-04	1,22E-02	8,42E-03	9,88E-01	3,93E-08	4,61E-06	8,52E-03	1
p1	2,56E-04	5,37E-01	2,20E-04	4,62E-01	6,54E-07	1,37E-03	4,77E-04	1
s2	2,56E-04	5,37E-01	2,20E-04	4,62E-01	6,54E-07	1,37E-03	4,77E-04	1
b1								
w1					1,08E-05	1,00E+00	1,08E-05	1
fel	3,93E-04	6,29E-01	2,20E-04	3,52E-01	1,16E-05	1,85E-02	6,25E-04	1
pel	2,95E-04	1,00E+00			1,23E-07	4,18E-04	2,95E-04	1
rel	9,84E-05	2,98E-01	2,20E-04	6,67E-01	1,14E-05	3,47E-02	3,30E-04	1
f3	2,95E-04	1,00E+00			4,53E-08	1,54E-04	2,95E-04	1
w3					7,81E-08	1,00E+00	7,81E-08	1
r3	2,54E-04	1,00E+00			2,34E-09	9,21E-06	2,54E-04	1
s3	2,54E-08	1,00E+00			2,34E-13	9,21E-06	2,54E-08	1
p3	4,14E-05	9,97E-01			1,21E-07	2,92E-03	4,15E-05	1
wr					9,32E-06	1,00E+00	9,32E-06	1
c1	9,84E-05	2,98E-01	2,20E-04	6,67E-01	1,14E-05	3,47E-02	3,30E-04	1
w2					1,08E-05	1,00E+00	1,08E-05	1
f2	9,84E-05	3,09E-01	2,20E-04	6,91E-01	5,07E-08	1,59E-04	3,19E-04	1
r2	2,34E-06	1,05E-02	2,20E-04	9,89E-01	5,98E-09	2,69E-05	2,22E-04	1
p2	3,52E-04	6,15E-01	2,20E-04	3,84E-01	6,99E-07	1,22E-03	5,73E-04	1
wout					2,15E-06	1,00E+00	2,15E-06	1
Wasserbedarf -6,47E-07 mol/s Zirkulierendes Wasser 1,09E-05 mol/s Zirkulierendes Wasser bezogen auf Feed 0,12 % Zirkulierendes Wasser bezogen auf Produkt 4,30 % Relative Feuchte in fel 52,06 % Relative Feuchte in pel 60,00 % Relative Feuchte in rel 97,58 % H2 Ausbeute der elektrochemischen Membrane 75 % H2 Gesamtausbeute 70,47 % Spezifischer Energieverbrauch 0,72 kWh/m³								

BEISPIEL 2

[0040] Hier wurde im Gegensatz zu Beispiel 1 - bei gleicher Verfahrensführung - eine größere Membranfläche für die erste Gasmembrantrennstufe Mem_1 und eine kleinere Fläche für die zweite Stufe Mem_2 angenommen (siehe die nachstehende Tabelle 4). Durch diese Vergrößerung der Fläche von Mem_1 ist es möglich, noch mehr Wasserstoff aus dem Erdgasnetz zu gewinnen, der anschließend aufgereinigt wird, was die Gesamtausbeute deutlich, nämlich auf rund 93 % erhöht. Da jedoch auch mehr Methan durch die erste Membrantrennstufe Mem_1 transportiert wird, muss dieses rückverdichtet werden, wodurch der Gesamtenergieverbrauch

steigt. Zudem wird eine größere zirkulierende Wassermenge benötigt. Der übrige Verfahrensverlauf war identisch zu Beispiel 1 und ist ebenfalls Fig. 2 zu entnehmen.

[0041] Tabelle 2 - Bilanzierungsdaten zu Beispiel 2

	H ₂		CH ₄		H ₂ O		SUMME	
	n	x	n	x	n	x	n	x
	mol/s		mol/s		mol/s		mol/s	
Strom								
f1	3,60E-04	4,00E-02	8,64E-03	9,60E-01	6,93E-07	7,70E-05	9,00E-03	1
win					3,00E-06	1,00E+00	3,00E-06	1
prod	3,34E-04	1,00E+00			8,06E-09	2,41E-05	3,34E-04	1
off	2,59E-05	2,99E-03	8,64E-03	9,97E-01	8,56E-09	9,88E-07	8,67E-03	1
r1	2,20E-05	2,69E-03	8,15E-03	9,97E-01	4,49E-10	5,49E-08	8,17E-03	1
p1	3,38E-04	4,07E-01	4,92E-04	5,92E-01	6,93E-07	8,34E-04	8,31E-04	1
s2	3,38E-04	4,07E-01	4,92E-04	5,92E-01	6,93E-07	8,34E-04	8,31E-04	1
b1								
w1					1,86E-05	1,00E+00	1,86E-05	1
fel	5,01E-04	4,95E-01	4,92E-04	4,86E-01	1,94E-05	1,92E-02	1,01E-03	1
pel	3,75E-04	1,00E+00			1,57E-07	4,18E-04	3,76E-04	1
rel	1,25E-04	1,97E-01	4,92E-04	7,73E-01	1,93E-05	3,03E-02	6,37E-04	1
f3	3,75E-04	1,00E+00			5,77E-08	1,54E-04	3,76E-04	1
w3					9,94E-08	1,00E+00	9,94E-08	1
r3	3,34E-04	1,00E+00			8,06E-09	2,41E-05	3,34E-04	1
s3	3,34E-08	1,00E+00			8,06E-13	2,41E-05	3,34E-08	1
p3	4,14E-05	9,96E-01			1,49E-07	3,59E-03	4,15E-05	1
wr					1,56E-05	1,00E+00	1,56E-05	1
c1	1,25E-04	1,97E-01	4,92E-04	7,73E-01	1,93E-05	3,03E-02	6,37E-04	1
w2					1,86E-05	1,00E+00	1,86E-05	1
f2	1,25E-04	2,03E-01	4,92E-04	7,97E-01	9,77E-08	1,58E-04	6,17E-04	1
r2	3,96E-06	7,98E-03	4,92E-04	9,92E-01	8,11E-09	1,64E-05	4,96E-04	1
p2	4,59E-04	4,82E-01	4,92E-04	5,17E-01	7,83E-07	8,22E-04	9,52E-04	1
wout					3,68E-06	1,00E+00	3,68E-06	1
Wasserbedarf						-6,78E-07 mol/s		
Zirkulierendes Wasser						1,87E-05 mol/s		
Zirkulierendes Wasser bezogen auf Feed						0,21 %		
Zirkulierendes Wasser bezogen auf Produkt						5,61 %		
Relative Feuchte in fel						53,98 %		
Relative Feuchte in pel						60,00 %		
Relative Feuchte in rel						85,14 %		
H ₂ -Ausbeute der elektrochemischen Membran						75 %		
H ₂ -Gesamtausbeute						92,80 %		
Spezifischer Energieverbrauch						0,87 kWh/m ³		

BEISPIEL 3

[0042] Zum Unterschied zu den beiden vorangegangenen Beispielen wurde die Membranfläche der ersten Gastrennmembran Mem_1 weiter und damit zum größten Wert in den Beispielen 1 bis 3 erhöht (siehe Tabelle 4). Die Membranfläche der zweiten Membran Mem_2 wurde im Vergleich zu Beispiel 1 ebenfalls deutlich vergrößert. Durch die größeren Flächen wird die Trennung weniger selektiv, allerdings zugunsten der Ausbeute an H₂, was sich positiv auf die Gesamtausbeute auswirkt, die auf rund 96 % gesteigert wird. Freilich steigt dadurch - vor allem

aufgrund der geringeren Selektivität der ersten Membrantrennstufe Mem_1 - der Gesamtenergiebedarf weiter an. Wie auch in Beispiel 2 steigt zudem die Menge an zirkulierendem Wasser. Der übrige Verfahrensverlauf war allerdings identisch zu den Beispielen 1 und 2 und ist ebenfalls Fig. 2 zu entnehmen.

[0043] Tabelle 3 - Bilanzierungsdaten zu Beispiel 3

	H ₂		CH ₄		H ₂ O		SUMME	
	n	x	n	x	n	x	n	x
	mol/s		mol/s		mol/s		mol/s	
Strom								
f1	3,60E-04	4,00E-02	8,64E-03	9,60E-01	6,93E-07	7,70E-05	9,00E-03	1
win					3,00E-06	1,00E+00	3,00E-06	1
prod	3,46E-04	1,00E+00			9,23E-09	2,67E-05	3,46E-04	1
off	1,44E-05	1,66E-03	8,64E-03	9,98E-01	8,77E-09	1,01E-06	8,65E-03	1
r1	9,96E-06	1,24E-03	8,02E-03	9,99E-01	4,01E-11	4,99E-09	8,03E-03	1
p1	3,50E-04	3,62E-01	6,16E-04	6,37E-01	6,93E-07	7,17E-04	9,67E-04	1
s2	3,50E-04	3,62E-01	6,16E-04	6,37E-01	6,93E-07	7,17E-04	9,67E-04	1
b1								
w1					2,33E-05	1,00E+00	2,33E-05	1
fel	5,16E-04	4,46E-01	6,16E-04	5,33E-01	2,42E-05	2,09E-02	1,16E-03	1
pel	3,87E-04	1,00E+00			1,62E-07	4,18E-04	3,87E-04	1
rel	1,29E-04	1,68E-01	6,16E-04	8,01E-01	2,40E-05	3,12E-02	7,69E-04	1
f3	3,87E-04	1,00E+00			5,95E-08	1,54E-04	3,87E-04	1
w3					1,02E-07	1,00E+00	1,02E-07	1
r3	3,46E-04	1,00E+00			9,23E-09	2,67E-05	3,46E-04	1
s3	3,46E-08	1,00E+00			9,23E-13	2,67E-05	3,46E-08	1
p3	4,14E-05	9,96E-01			1,53E-07	3,67E-03	4,15E-05	1
wr					2,03E-05	1,00E+00	2,03E-05	1
c1	1,29E-04	1,68E-01	6,16E-04	8,01E-01	2,40E-05	3,12E-02	7,69E-04	1
w2					2,33E-05	1,00E+00	2,33E-05	1
f2	1,29E-04	1,73E-01	6,16E-04	8,27E-01	1,18E-07	1,58E-04	7,45E-04	1
r2	4,40E-06	7,10E-03	6,16E-04	9,93E-01	8,73E-09	1,41E-05	6,20E-04	1
p2	4,75E-04	4,35E-01	6,16E-04	5,64E-01	8,03E-07	7,35E-04	1,09E-03	1
wout					3,67E-06	1,00E+00	3,67E-06	1
	Wasserbedarf				-6,72E-07 mol/s			
	Zirkulierendes Wasser				2,35E-05 mol/s			
	Zirkulierendes Wasser bezogen auf Feed				0,26 %			
	Zirkulierendes Wasser bezogen auf Produkt				6,80 %			
	Relative Feuchte in fel				58,86 %			
	Relative Feuchte in pel				60,00 %			
	Relative Feuchte in rel				87,90 %			
	H ₂ -Ausbeute der elektrochemischen Membran				75 %			
	H ₂ -Gesamtausbeute				96,01 %			
	Spezifischer Energieverbrauch				0.96 kWh/m ³			

[0045] Tabelle 4 - Membranflächen und Volumenströme der Beispiele 1 bis 3

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Flächen in m ²			
A(Mem_1)	0,036	0,08	0,1
A(Mem_2)	0,02125	0,017	0,17
A(Mem_3)	0,000085	0,000085	0,000085
Flächen bezogen auf A(Mem_1) aus Beispiel 1			
A(Mem_1)	100,0%	222,2%	277,8%
A(Mem_2)	59,0%	47,2%	472,2%
A(Mem_3)	0,2%	0,2%	0,2%
Flächenverhältnis			
A(Mem_2)/A(Mem_1)	0,59	0,21	1,70
A(Mem_3)/A(Mem_1)	0,0024	0,0011	0,0009
Normvolumenströme in m ³ /h			
f1	0,73	0,73	0,73
p1	0,04	0,07	0,08
prod	0,02	0,03	0,03

[0046] Wie aus Tabelle 4 hervorgeht wurde, wie bereits erwähnt, als Ausgangsfeed f1 ein sehr schwacher Volumenstrom von nur 0,73 m³/h angenommen, wie er beispielsweise für eine kleine Wasserstoff-Tankstelle eines privaten Haushalts ausreichend wäre.

[0047] Nachstehender Tabelle 5 sind hingegen die entsprechenden Werte für erfindungsgemäße Beispiele 4 bis 6 zu entnehmen, bei denen als Ausgangsfeed f1 ein 1000-mal stärkerer Volumenstrom von 725 m³/h sowie jeweils 1000-fach vergrößerte Membranflächen für die Membranen der drei Gasmembranstrennstufen Mem_1, Mem_2 und Mem_3 angenommen wurden. Diese Ausführungsformen der Erfindung sind beispielsweise für eine großtechnische Anlage zur Wasserstoffreinigung aus einem verunreinigten Erdgasstrom oder für eine öffentliche Wasserstoff-Tankstelle repräsentativ.

[0048] Tabelle 5 - Membranflächen und Volumenströme der Beispiele 4 bis 6

	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Flächen in m ²			
A(Mem_1)	36,00	80,00	100,00
A(Mem_2)	21,25	17,00	170,00
A(Mem_3)	0,085	0,085	0,085
Flächen bezogen auf A(Mem_1) aus Beispiel 4			
A(Mem_1)	100,0%	222,2%	277,8%
A(Mem_2)	59,0%	47,2%	472,2%
A(Mem_3)	0,2%	0,2%	0,2%
Flächenverhältnis			
A(Mem_2)/A(Mem_1)	0,59	0,21	1,70
A(Mem_3)/A(Mem_1)	0,0024	0,0011	0,0009
Normvolumenströme in m ³ /h			
f1	725,76	725,76	725,76
p1	38,45	67,00	77,96
prod	20,46	26,94	27,87

[0049] Für diese Beispiele 4 bis 6 erhöhen sich selbstredend auch die Stoffmengen in den jeweiligen Strömen sowie der Wasserbedarf in den Tabellen 1 bis 3 jeweils um den Faktor 1000. Die übrigen, relativen Werte wie etwa die Stoffmengenanteile und vor allem auch der jeweilige volumenbezogene Energiebedarf bleiben hingegen gleich, so dass in Beispiel 6, wie zuvor im analogen Beispiel 3, Wasserstoff mit der höchsten Ausbeute von über 96 % abgetrennt werden kann - und das mit einem gegenüber den Beispielen mit geringerer Fläche der ersten Trennmembran Mem_1 (Beispiele 1 und 2 bzw. Beispiele 4 und 5) nur relativ geringfügig erhöhtem Energiebedarf.

[0050] In den obigen Beispielen wird jedenfalls gezeigt, dass je nach Prozessauslegung eine unterschiedliche Gesamtausbeute bei unterschiedlichem Energieverbrauch erreicht werden kann. Die im Erdgasnetz eventuell vorhandene Feuchtigkeit permeiert bevorzugt durch die erste Membrantrennstufe Mem_1. Da das Wasser schlussendlich nur noch in Spuren im Produkt und Offgas enthalten sein soll, muss es ausgeschleust werden. Dies zeigt sich im negativen Wasserbedarf. Allerdings ist für einen stabilen Betrieb eine gewisse Menge an zirkulierendem Wasser erforderlich. Die Höhe dieser Zirkulationsmenge hängt von der Prozessauslegungsform und der Gesamtausbeute ab. Aus den Beispielen ist erkennbar, dass mehr Feuchtigkeit benötigt wird, um eine höhere Gesamtausbeute zu erreichen.

[0051] Die obigen computersimulierten Beispiele belegen somit klar, dass durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung ein Strom aus praktisch reinem Wasserstoff, d.h. zu > 99,9 % reines H₂, da der Stoffmengenanteil x an H₂ im Produkt-Strom prod gerundet 1,00 beträgt, aus einem städtischen Erdgasnetz abgezweigt werden kann, während gleichzeitig Methan mit einer Reinheit von bis zu 99,9 % wieder in das Netz einspeisbar ist, wie aus den Stoffmengenanteilen x an CH₄ im Strom off von 0,988, 0,997 und 0,998 hervorgeht.

[0052] Eine derartig hohe Trenneffizienz und Reinheit der getrennten Gasströme ist nach dem Stand der Technik nicht erzielbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung und Verdichtung von Wasserstoff aus H₂-haltigen Gasgemischen unter Verwendung von Membrantrennverfahren, **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - a) das H₂-haltige Gasgemisch (f1) zunächst in an sich bekannter Weise zumindest einem Membrantrennschritt unter Verwendung zumindest einer H₂-selektiven Polymermembran (Mem_1, Mem_2) unterzogen wird, wobei zumindest ein an H₂ angereichertes Permeat (p1, p2) erhalten wird;
 - b) das so erhaltene Permeat (p1, p2) anschließend bis zu einem definierten Feuchtigkeitsgrad befeuchtet wird;
 - c) das befeuchtete Gasgemisch (fel) danach einem Trennschritt mittels einer Protonen-transportierenden elektrochemischen Membran (Mem_el) unter gleichzeitiger Druckerhöhung unterzogen wird, um ein im Wesentlichen nur H₂ und H₂O umfassendes Permeat (pel) zu erhalten; und
 - d) dieses Permeat (pel) zumindest einem Trocknungsschritt, ausgewählt aus Kondensation (Kond_1) und Membrantrocknung (Mem_3) unterzogen wird, um einen im Wesentlichen reinen Wasserstoff umfassenden Gasstrom (prod) zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das H₂-haltige Gasgemisch (f1) in Schritt a) zumindest zum Teil zwei Membrantrennschritten unter Verwendung zweier H₂-selektiver Polymermembranen (Mem_1, Mem_2) unterzogen wird, wobei zumindest ein Teil des Permeats (p1) der ersten Membran (Mem_1) als Feed (s2) einer zweiten Membran (Mem_2) zugeführt wird und das Permeat (p2) des zweiten Trennschritts dem Befeuchtungsschritt zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Permeat (pel) des elektrochemischen Membrantrennschritts c) sowohl einer Trocknung mittels Kondensator (Kond_1) als auch mittels einer dritten, H₂O-selektiven Membran (Mem_3) unterzogen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt a) als H₂-selektive Polymermembranen (Mem_1, Mem_2) aromatische Polyimidmembranen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt c) als Protonen-transportierende elektrochemische Membran (Mem_el) eine Nafion-Membran eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt c) in der Protonen-transportierenden elektrochemischen Membran (Mem_el) ein Edelmetall-Katalysator eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Platin-Katalysator eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt b) das Gasgemisch bis zu einem Feuchtigkeitsgrad befeuchtet wird, der zumindest 40 % der relativen Feuchte bei der jeweiligen Temperatur des Gasgemischs entspricht.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gasgemisch auf zumindest 50 % r. F. befeuchtet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gasgemisch auf zumindest 60 % r. F. befeuchtet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gasgemisch auf nicht mehr als 95 % r. F. befeuchtet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das im Trocknungsschritt d) abgetrennte Wasser zum Befeuchtungsschritt b) rezykliert wird.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

1/2

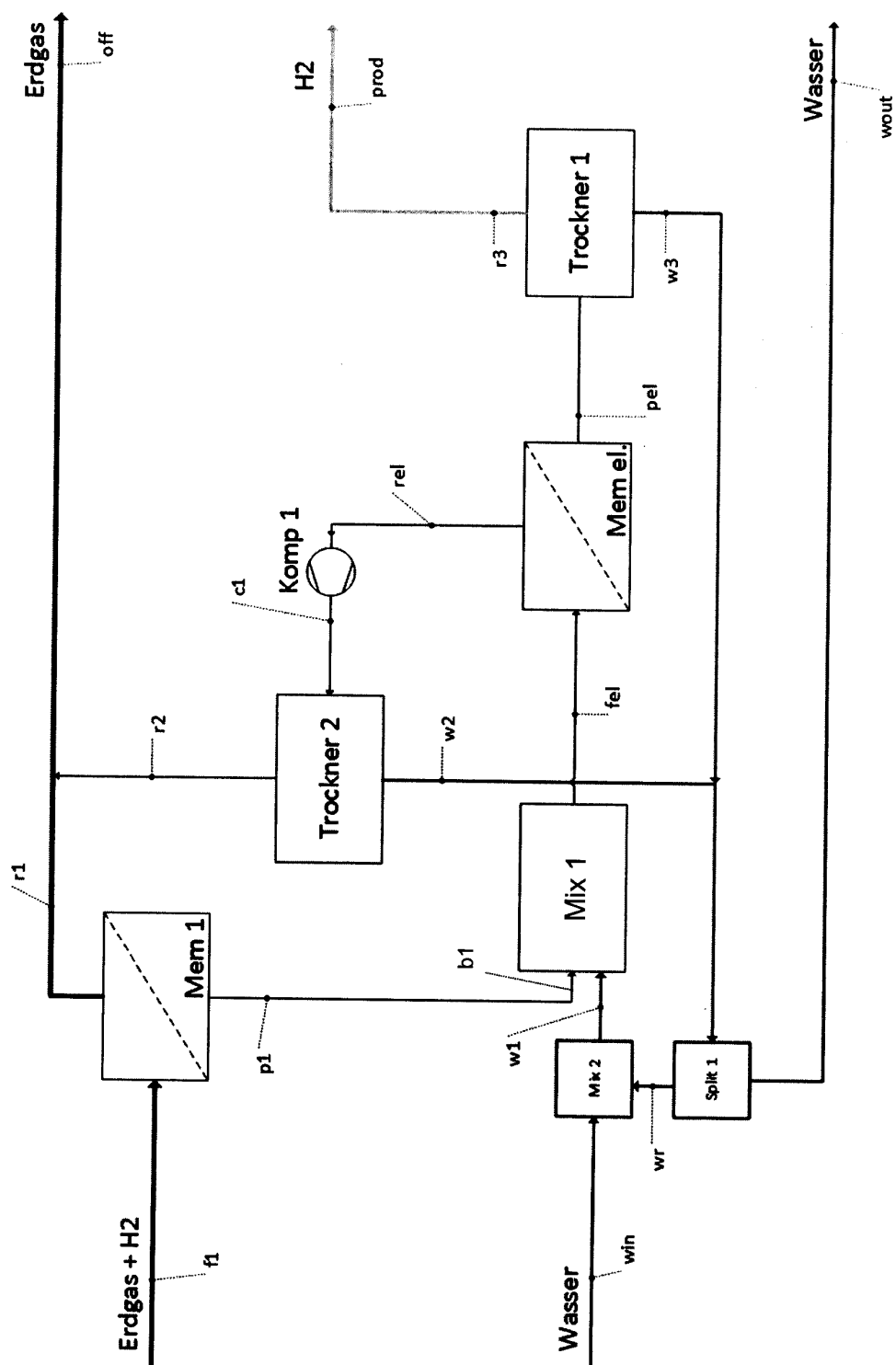
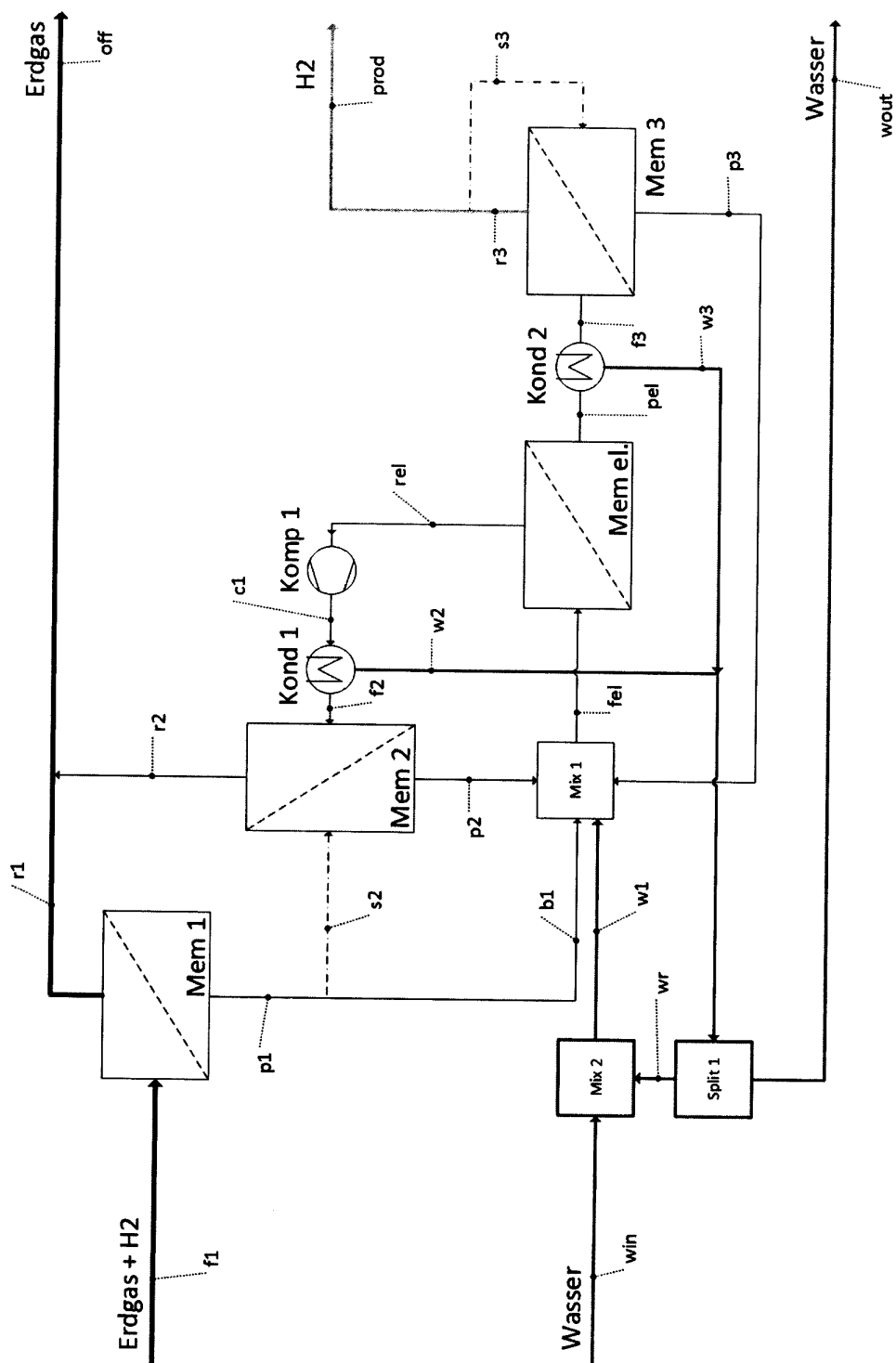


Figure 1

2/2



Figur 2