



Rosemarie Scharf, BSc.

# **Unterstützung reaktiver Trennverfahren durch Pervaporation**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

**Technische Universität Graz**

Betreuerin:

Ass. Prof. Dipl.- Ing. Dr. techn. Susanne Lux

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, August 2016

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

---

(Datum)

---

(Unterschrift)

## **DANKSAGUNG**

An dieser Stelle möchte ich all jenen meinen Dank aussprechen, die durch Ihre fachliche und persönliche Unterstützung maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein herzlicher Dank ergeht an das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik unter der Leitung von Univ.-Prof. Matthäus Siebenhofer für die Durchführung und Unterstützung dieser Masterarbeit.

Bei Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Susanne Lux sowie Dipl.-Ing. Daniela Painer möchte ich mich besonders für die fabelhafte Betreuung sowie für die vielen hilfreichen Denkanstöße bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Eltern Maria und Hermann Scharf, die mir mein Studium ermöglicht haben.

Speziell hervorheben möchte ich jedoch auch meinen Freund Mario Retzl der mich über die ganzen Jahre unentwegt motiviert hat und mir immer den nötigen Rückhalt gegeben hat.

Graz, August 2016

## **KURZFASSUNG**

Angesichts der zunehmenden Anforderungen an die Reinheit von Produkten und der damit verbundenen steigenden Energiekosten müssen auch bereits bestehende Verfahrensmöglichkeiten neu interpretiert und optimiert werden. Insbesondere der selektiven Auftrennung von organischen Verbindungen aus industriellen Prozessen wird in Zukunft eine entscheidende Rolle beigemessen. Das Pervaporationsverfahren stellt eine solche innovative Technik dar und ermöglicht gegenüber den konventionellen Verfahrensprozessen neue und vielfältigere Einsatzmöglichkeiten.

Beim Membrantrennverfahren Pervaporation findet ein Phasenwechsel der permeierenden Komponenten vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand statt, der durch einen Gradienten des chemischen Potentials zwischen Feed und Permeat verursacht wird. Welche Komponenten eines Stoffgemisches bevorzugt durch die Membran hindurch permeieren, hängt vor allem vom Lösungs- und Diffusionsverhalten der Komponenten in der aktiven Schicht der Membran ab.

Ziel dieser Arbeit war die Abtrennung von Methanol aus einem ternären Stoffgemisch bestehend aus Methanol, Methylacetat und Methylformiat. Die experimentelle Versuchsdurchführung erfolgte mit unterschiedlichen Ausgangsgemischen mit 20 bis 50 gew.-% Methanol. Um eine Validierung der Versuchsanlage und der experimentellen Durchführung sicherzustellen, wurde zudem das binäre Gemisch Methanol/Methylacetat betrachtet, welches ein Tiefsiedeazeotrop bei einem Molanteil von 35% und einer Temperatur von 54°C bei 1 atm aufweist. Die Auftrennung erfolgte unter konstanten Betriebsbedingungen ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}} = 2 \text{ bar}$  und  $p_{\text{permeat}} = 0,05 \text{ bar}$ ) mit der hydrophilen Kompositmembran des Typen PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70 von Sulzer Chemtech AG, Schweiz. Als Betriebsbedingung für das Dreistoffgemisch wurde eine Temperatur von 40°C, ein Gegendruck von 2 bar und ein Permeatdruck von 0,05 bar gewählt.

Die maximale Selektivität von 150 [-] und damit die höchste Reinheit von über 97 gew.-% Methanol konnte bei einem Methanolgehalt von 20 gew.-% im Feed erreicht werden. Der Permeatfluss konnte hingegen bei einem Ausgangsgehalt von 50 gew.-% Methanol den höchsten Wert von 3,81 g/(h m<sup>2</sup>) erreichen. Weiters konnte der Einfluss unterschiedlicher Durchflüsse auf die Trennleistung mit Hilfe der Reynoldszahlen und den Permeatzusammensetzungen im untersuchten Bereich von 0,18 bis 0,22 g/(h m<sup>2</sup>) ausgeschlossen werden.

## ABSTRACT

In view of the increasing demands on the purity of products and the associated increase of energy costs, procedural application should be re-interpreted and optimized. In particular, the selective separation of organic compounds from industrial processes will play an ever more important role in the future. The pervaporative separation offers an innovative technology and allows new and diverse application possibilities compared to conventional processes.

The membrane separation process pervaporation is based on a phase change of the permeating components from liquid to vapor state, which is caused by a gradient of chemical potential between feed and permeate. Which component of a substance mixture permeates through the membrane is depends on the solution and diffusion behaviour of the components from the active film of the employed membrane.

The aim of this work was the separation of methanol from a ternary mixture consisting of methanol, methyl acetate and methyl formate. The experimental procedure was performed by different starting mixtures over a range of 20 and 50 wt% methanol. The validation of the pilot plant and the experimental execution was carried out by the binary mixture methanol / methyl acetate, which has an azeotrope at a mole fraction of 35% and a temperature of 54 °C at 1 atm. The separation was carried out in each case under constant operating conditions ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}} = 2 \text{ bar}$  und  $p_{\text{permeate}} = 0.05 \text{ bar}$ ) and was supported by a hydrophilic composite membrane of the type PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70 from Sulzer Chemtech AG, Switzerland. The operating condition of the ternary mixture was conducted by a temperature of 40 °C, a back pressure of 2 bar and a permeate pressure of 0.05 bar.

The maximum selectivity of 150 [-] and the highest purity of about 97 wt% of methanol was achieved at 20 wt% methanol in the feed. The highest permeate flux of 3,81 g/(h m<sup>2</sup>) was achieved at a content of 50 wt% methanol. Furthermore, the influence of different flow rates on the separation efficiency could be excluded by the Reynolds numbers and the composition of the permeate in the investigated range of 0.18 to 0.22 g/(h m<sup>2</sup>).

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>STAND DES WISSENS .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Membrantrennverfahren.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Klassifizierung von Membranen .....</b>	<b>4</b>
<b>2.3</b>	<b>Module .....</b>	<b>7</b>
<b>3.</b>	<b>PERVAPORATION.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1</b>	<b>Lösungs-Diffusions-Modell.....</b>	<b>10</b>
<b>3.2</b>	<b>Leistungsbestimmende Kenngrößen der Pervaporation .....</b>	<b>12</b>
<b>3.3</b>	<b>Einflussfaktoren.....</b>	<b>15</b>
3.3.1	Polarisationseffekte.....	15
<b>4.</b>	<b>ENTWICKLUNG.....</b>	<b>19</b>
<b>5.</b>	<b>ANWENDUNG .....</b>	<b>21</b>
<b>6.</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>23</b>
<b>6.1</b>	<b>Verwendete Chemikalien .....</b>	<b>23</b>
6.1.1	Methanol .....	23
6.1.2	Methylacetat.....	24
6.1.3	Methylformiat .....	25
<b>6.2</b>	<b>Besonderheiten der Stoffsysteme .....</b>	<b>26</b>
<b>6.3</b>	<b>Versuchsaufbau .....</b>	<b>28</b>
6.3.1	Die Versuchsanlage .....	28
6.3.2	Das Membranmodul .....	31
<b>6.4</b>	<b>Versuchsdurchführung .....</b>	<b>34</b>
6.4.1	Versuchsvorbereitung .....	34
6.4.2	Instationäre Phase .....	34
6.4.3	Stationäre Phase .....	35
6.4.4	Abstellen der Anlage .....	36
<b>6.5</b>	<b>Problembehebung.....</b>	<b>36</b>
<b>7.</b>	<b>ANALYTIK.....</b>	<b>39</b>
7.1.1	Gaschromatographie .....	39

<b>8.</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>43</b>
<b>8.1</b>	<b>Das binäre Stoffgemisch</b> .....	<b>43</b>
<b>8.2</b>	<b>Das ternäre Stoffgemisch</b> .....	<b>46</b>
<b>9.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>58</b>
<b>10.</b>	<b>VERZEICHNISSE</b> .....	<b>60</b>
<b>10.1</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>60</b>
<b>10.2</b>	<b>Abbildungen</b> .....	<b>62</b>
<b>10.3</b>	<b>Tabellen</b> .....	<b>65</b>
<b>11.</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>A</b>

## ABKÜRZUNGEN

GC	Gaschromatographie
gew.-%	Gewichtsprozent
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MeAc	Methylacetat
MeOH	Methanol
MF	Methylformiat
SLM	Supported Liquid Membranes
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## SYMBOLE

### Griechische Symbole

$\alpha$	[-]	Trennfaktor
$\gamma_i$	[-]	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
$\delta_{\text{Membran}}$	[m]	Membrandicke
$\mu_i$	[J/mol]	chemisches Potenzial der Komponente i
$\Delta$	[-]	Differenzwert einer thermodynamischen Größe

### Lateinische Symbole

$A_{\text{Membran}}$	[m <sup>2</sup> ]	Membranfläche
$b_{i,\text{Membran}}$	[kmol m <sup>2</sup> /kg]	Beweglichkeit der Komponente i in der Membran
$c_{i,\text{Membran}}$	[kmol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration der Komponente i in der Membran
$J_i$	[mol/(h m <sup>2</sup> )]	Permeatfluss der Komponente i durch die Membran
$m_i$	[kg/s]	Massenstrom
$\dot{n}$	[mol/s]	Stoffstrom
$p$	[bar]	Druck
$p_i$	[bar]	Partialdruck der Komponente i
$p_{i,\text{Satt}}$	[bar]	Sattdampfdruck
$Q$	[mol bar/(h m <sup>2</sup> )]	Permeanz
$R$	[-]	Rückhaltevermögen
$S$	[-]	Selektivität

w	[kg/kg]	Massenbruch
x	[mol/mol]	Molenbruch Flüssigkeitsphase
y	[mol/mol]	Molenbruch in Gasphase
z	[m]	Längenmaß in Flussrichtung

## INDIZES

F	Feed
i	Komponente i
j	Komponente j
P	Permeat
S	Sättigungszustand

## 1. EINLEITUNG

Fortwährend steigende Anforderungen in der Qualität und Effizienz bei chemischen und biotechnologischen Produktionsprozessen führten in den letzten Jahren sowohl in der Industrie, als auch in der Gesellschaft zu einem Umdenken. Nachhaltige und umweltschonende Verfahren rücken immer mehr in den Fokus des allgemeinen Interesses, wodurch neue Denkansätze hinsichtlich der stofflichen Verwertung und der damit verbundenen Einsatzmaterialien vonnöten sind.

Die Auftrennung der Endprodukte in die einzelnen Reinstoffe zählt in der chemischen Verfahrenstechnik zu den wichtigsten Schritten, da der Produktwert durch die Reinheit der Stoffe definiert wird. Das dabei wohl am häufigsten angewendete thermische Trennverfahren ist die Destillation, welche auf den unterschiedlichen relativen Flüchtigkeiten der zu trennenden Komponenten basiert. Treten jedoch Stoffgemische auf, deren Zusammensetzung bei einem bestimmten Konzentrationsverhältnis in der Flüssigphase gleich ist wie in der Dampfphase, sogenannte Azeotrope, so können diese ohne weitere Hilfsmittel nicht aufgetrennt werden. Ein Gemisch dieser Art verhält sich wie ein Reinstoff und lässt sich infolge des konstanten Siedepunktes nicht durch eine einfache Destillation auftrennen. Häufig handelt es sich dabei um komplexe Multikomponentengemische, deren Wertstoffe in solch geringen Konzentrationen vorliegen, dass sie auf Grund der aufwändigen Aufarbeitungsschritte und der dadurch verbundenen mangelnden Wettbewerbsfähigkeit selten einer stofflichen Verwertung unterzogen werden.

Bedingt durch die genannten Aspekte, rückte in den letzten Jahren die Prozessintensivierung vermehrt in den Fokus der Aufmerksamkeit, deren Ziel in der Integration der einzelnen Prozessschritte zu einem Verfahren besteht.

Ein repräsentatives Beispiel dafür stellt das Dreistoffgemisch Essigsäure-Ameisensäure-Wasser dar. Es fällt nicht nur bei den verschiedensten Prozessen als Nebenprodukt an, sondern weist sowohl ein ternäres Sattelpunktazeotrop, als auch ein binäres Hochsiedeazeotrop auf. Im Gegensatz zu einer Auftrennung mittels konventionellen Trennoperationen die mit erheblichem energetischem Aufwand verbunden sind, kann mit Hilfe reaktiver Trennverfahren der Aufreinigungsschritt intensiviert werden.

Dabei werden die wässrigen Fettsäuren in einer Reaktivdestillation durch Zugabe von Methanol in Methylacetat und Methylformiat umgesetzt. Die Ester werden im Anschluss daran zusammen mit dem nicht umgesetzten Methanol im Destillat gesammelt. (1)

Um nun das entstandene Gemisch in seinen einzelnen Reinstoffen zu erhalten, soll in der nachfolgenden Arbeit das Membrantrennverfahren Pervaporation als alternatives Trennverfahren untersucht werden. Die Besonderheit des dabei betrachteten ternären Systems ist die Bildung eines Tiefsiedeazeotropes zwischen Methylacetat und Methanol, was jedoch für das gewählte Verfahren kein Hindernis darstellt. Da das Trennprinzip auf den unterschiedlichen Lösungs-Diffusionsverhalten der einzelnen Komponenten durch eine hydrophile Membran beruht, können auch azeotrope Stoffgemische aufgetrennt werden.

Ziel dieser Arbeit war die Auftrennung des ternären Gemisches Methanol-Methylacetat-Methylformiat bei unterschiedlichen Zusammensetzungen mit Hilfe einer Pervaporationsanlage, sowie die Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Feeddurchflussmengen auf die Trennleistung.

## 2. STAND DES WISSENS

### 2.1 Membrantrennverfahren

Die Membrantechnik zählt nach wie vor zu den wichtigsten mechanischen Trennverfahren, wenn es sich um die Auftrennung von flüssigen oder gasförmigen Stoffströmen handelt. Die dabei erzielte Trennwirkung beruht auf einer semipermeablen Membran, die für bestimmte Komponenten eines Mehrstoffgemisches (Feed) durchlässig (Permeat) bzw. undurchlässig (Retentat) ist, siehe Abbildung 1. Nach der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) wird eine Membran wie folgend definiert: (2)

“Structure, having lateral dimensions much greater than its thickness, through which mass transfer may occur under a variety of driving forces” (IUPAC)

Die ersten kommerziell vertriebenen Membranen wurden nach dem ersten Weltkrieg um 1920 von der deutschen Firma Sartorius, mit Hilfe des Chemikers Zsigmondy hergestellt. Diese kamen jedoch aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Flussrate nur in einem relativ kleinen Einsatzgebiet zur Anwendung. Mit der Entwicklung von asymmetrischen Membranen in den späten 1950er Jahren von Lob und Sourirajan stieg auch die kommerzielle Bedeutung der Membran-Technologie. (3) Unter Verwendung einer dünnen selektiven Trennschicht konnte somit nicht nur eine Steigerung der Flussrate erzielt werden, sondern auch die Druckstabilität der Membranen wurde durch eine poröse Stützstruktur erhöht. (4)

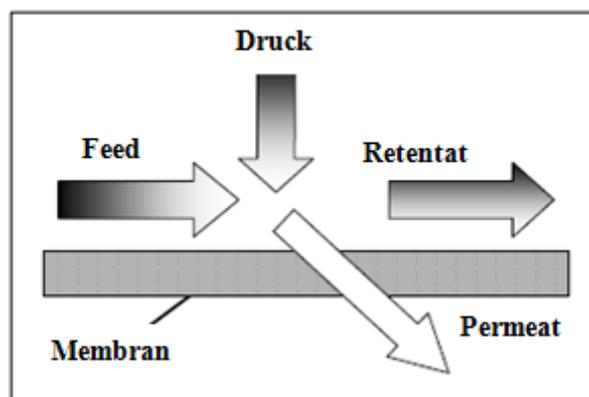


Abbildung 1: Grundprinzip des Membrantrennverfahrens (43)

Durch die Weiterentwicklung in immer widerstandsfähigere und neuartige Membranmaterialien bzw. -werkstoffe, haben Membrantrennverfahren in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Je nach Art der Membran ist die Abtrennung von einzelnen Stoffkomponenten oder bestimmter Stoffgemische möglich. Als Beispiel kann hier die Auftrennung von Azeotropen genannt werden, die sonst mit klassischen thermischen Verfahren, wie z.B. Destillation, nicht möglich wäre. Die Anwendungsbereiche sind dabei sehr vielfältig und erstrecken sich von der chemischen Verfahrenstechnik über die Aufbereitung von Meer- und Abwasser bis hinein in den medizinischen und pharmazeutischen Bereich. (5)

## 2.2 Klassifizierung von Membranen

Die in der Technik eingesetzten Membranen werden grundsätzlich nach ihrer Herkunft, der Funktion, der Morphologie (bzw. Struktur) und der Art der Herstellung unterschieden. Die in Abbildung 2 dargestellte Klassifizierung von Membranen soll jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass für jedes Verfahren eine individuelle Optimierung der Membranen notwendig ist. Allgemeingültige Regelungen für welches Einsatzgebiet welche Membran Verwendung findet, gibt es nicht. Je nach Stoffgemisch und dem dabei eingesetzten Verfahren muss die dafür geeignete Membran empirisch ermittelt werden. (6)

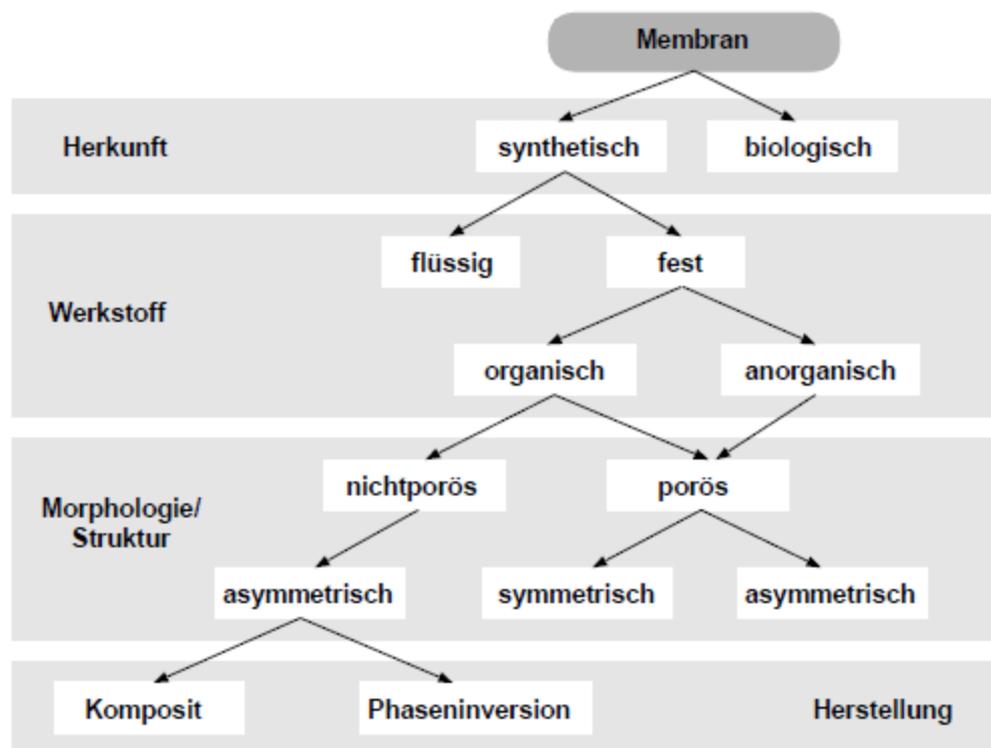


Abbildung 2: Membranen-Klassifizierung (7)

Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Membranen werden hier nur einzelne, typische Membranen vorgestellt:

Membranen biologischer Herkunft, wie z.B. Plasma oder Zellmembran, spielen in unserem Leben eine essenzielle und entscheidende Rolle. Membranen dieser Art sollen aber an dieser Stelle nicht weiter erörtert werden, da sie sich hinsichtlich ihres Aufbaues und der Funktionalität stark von den im technischen Bereich eingesetzten synthetischen Membranen unterscheiden.

Bei den synthetisch festen Membranen kann zwischen organisch und anorganisch hergestellten Materialien unterschieden werden. Während die organischen Polymermembranen in vielen technischen Bereichen eine Anwendung finden, setzen sich die z.B. aus Zeolithen aufgebauten anorganischen Membranen erst in den letzten Jahren vermehrt durch. Membranen in flüssiger Form werden als „supported liquid membranes“ (SLM) bezeichnet und werden durch eine poröse Matrix gestützt. An dieser Besonderheit von Membranen wird zwar seit Jahren ausführlich geforscht, sie haben sich jedoch in der Industrie bis jetzt noch nicht etabliert. (7)

Bei einer Differenzierung der Membranen anhand der Morphologie/Struktur (Abb.3) besteht ein enger Zusammenhang des wirkenden Trennmechanismus und dem daraus folgenden Einsatzgebiet der Membran. So werden z.B. poröse Membranen vor allem für Ultra- und Mikrofiltrationen sowie für Dialyseverfahren eingesetzt. Bei den nichtporösen Membranen wird grundsätzlich zwischen elektrisch neutralen und elektrisch geladenen Verfahren unterschieden. Zu den elektrisch neutralen Membranverfahren zählen Verfahren wie die Pervaporation, Gaspermeation und Umkehrosmose, wohingegen geladene Membranen in der Elektrodialyse und Nanofiltration eingesetzt werden.

Hinzu kommt, dass der Aufbau einer Membran sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch strukturiert sein kann. Während bei den symmetrisch aufgebauten Membranen Eigenschaften wie Porengröße oder Material über den gesamten Membranquerschnitt unveränderlich bleiben, wird bei den asymmetrischen Membranen zwischen integral-asymmetrischen und zusammengesetzten asymmetrischen unterschieden. (6)

- Bei den integral-asymmetrischen Membranen besteht die aktive Schicht als auch die grobporige Unterstruktur aus ein und demselben Material. Es handelt sich somit

um keine Kompositmembranen, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind. Die Herstellung solcher Membranen erfolgt nach dem Prinzip der Phaseninversion. Hierzu wird ein Polymer in einem homogenen Lösungsmittel eingelegt. Durch die Veränderung der Prozessparameter wie z. B. Temperaturerhöhung oder durch die Zugabe von Fällungsmittel, lagert sich das Lösungsmittel in den Poren des Polymergerüsts ein. Verflüchtigt sich nun das restliche Lösungsmittel, so bleibt die Porenstruktur erhalten. (7) (8) (9)

- Bei den zusammengesetzten asymmetrischen Membranen besteht die aktive Schicht wie auch die Stützstruktur aus mehreren Schichten unterschiedlichster Materialien. Membranen solcher Art werden auch als Kompositmembranen bezeichnet. Die Herstellung erfolgt dabei z.B. mit Hilfe von Plasma- oder Grenzflächenpolymerisation. (7)

Dementsprechend erfolgt bei einer symmetrischen Membran die Trennung der wesentlichen Komponente des Stoffsystems über den gesamten Querschnitt der eine Dicke von 10-200  $\mu\text{m}$  aufweisen kann. Wohingegen die Trennung bei einer asymmetrischen Membran nur in der 0,1 - 0,5  $\mu\text{m}$  starken aktiven Trennschicht, die wiederum auf einer 50-150  $\mu\text{m}$  dicke poröse Stützschicht aufgebracht ist, erfolgt (5).

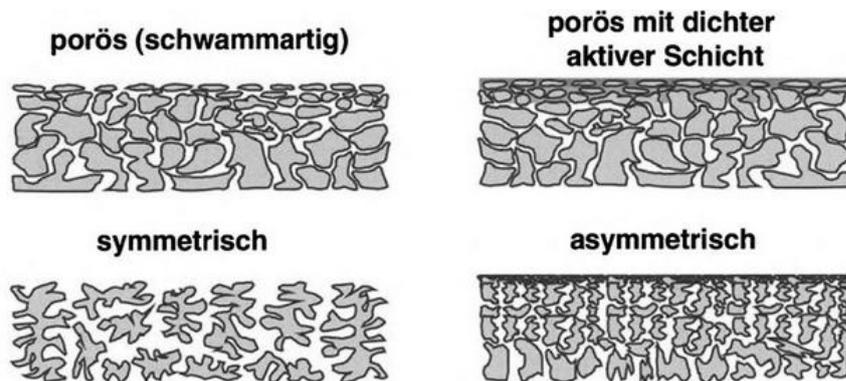


Abbildung 3: Membranen-Klassifizierung nach Morphologie/Struktur (6)

Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, kann bei der Stofftrennung mit synthetischen Membranen zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden:

- Porenmembranen: Die Stofftrennung erfolgt anhand der unterschiedlichen Moleküldurchmesser, ähnlich wie bei einem Sieb.
- Lösungs-Diffusions-Membranen: Hierbei handelt es sich um porenfrei dichte Membranen deren Stofftrennung durch stoff- und membranspezifische Permeabilitäten, sowie anhand von unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten erfolgt. (5)

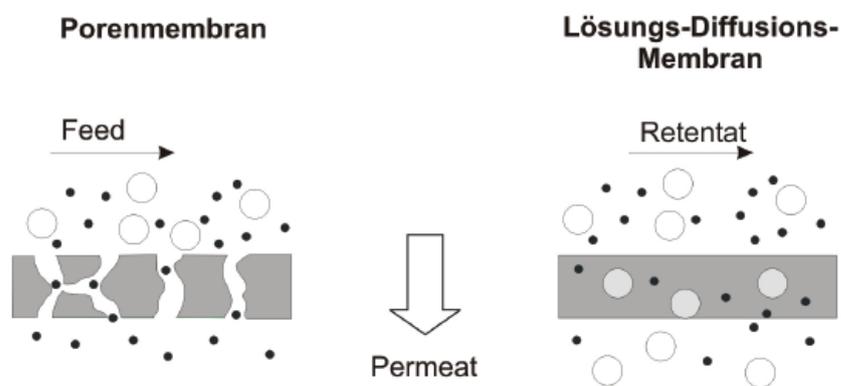


Abbildung 4: Mechanismus der Stofftrennung bei synthetischen Membranen (5)

### 2.3 Module

Um eine Membran effektiv nutzen zu können, muss diese zuerst in ein sogenanntes Modul eingesetzt werden. Das Membranmodul zählt zu den wesentlichsten Teilen eines Membrantrennprozesses und sollte für eine möglichst ideale Ausnutzung folgende Anforderungen erfüllen: (10)

- Feed- und Permeatraum sollten dicht voneinander abgetrennt sein
- weder Feed noch Permeat sollten in die Umgebung austreten können
- möglichst gleichmäßige Überströmung der Membran
- der Druckverlust auf der Permeatseite sollte möglichst gering gehalten werden
- kosteneffiziente Herstellung und Installierung
- der Reinigungszugang der Membran sollte möglichst einfach gehalten werden

- großes Oberflächen zu Volumen-Verhältnis
- um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, sollte das Modul sowohl Druck-, Temperatur- als auch chemisch beständig sein.
- zusätzliche Widerstände vermeiden

Die ersten industriell verwendeten Membranmodule stammten aus abgeänderten Bauteilen, die zuvor bei der Filtration bzw. dem Wärmeaustausch Anwendung fanden. Im Laufe der Zeit wurden jedoch immer mehr für den jeweiligen Zweck angepasste Module entwickelt, von denen heute zwischen fünf verschiedenen Modeltypen unterschieden wird. Dazu zählen das: (11)

- Plattenmodul
- Wickelmodul
- Rohrmodul
- Kissenmodul
- Kapillar- bzw. Hohlfasermodule

### 3. PERVAPORATION

Die Pervaporation leitet sich aus den englischen Worten *permeation* und *evaporation* ab, was so viel bedeutet wie „das Verdampfen durch eine Membran“.

Wie in Abbildung 5 dargestellt, wird für den Vorgang das Ausgangsgemisch in flüssigem Zustand dem Modul zugeführt, d.h. der Druck auf der Feedseite  $p_{\text{Feed}}$  muss größer als der dazugehörige Sattedampfdruck  $p_{\text{Satt}}$  sein. Die treibende Kraft durch die Membran beruht auf einem Gradient des chemischen Potentials zwischen Feed und Permeat und kann durch zweierlei Anwendungsarten realisiert werden:

- Durch die Erzeugung eines Vakuums auf Seite des Permeats wird die transmembrane, dampfförmige Stoffkomponente in einer Kühlfalle auskondensiert und gesammelt. Zusätzlich im System eintretende Leckluft wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt.
- In seltenen Fällen kann eine Konzentrationsdifferenz aber auch durch das Spülen mittels Inertgas erzeugt werden. Diese Art von Verfahren ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die zu abtrennende Komponente gemeinsam mit dem Inertgas genutzt werden kann, da das Permeat nicht wiedergewonnen werden kann.

Um einen Phasenwechsel vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand zu erreichen, ist es auf jedem Fall erforderlich, dass der permeatseitige Partialdruck der transmembranen Stoffkomponente  $p_i$  geringer ist als sein Sattedampfdruck  $p_{i,\text{Satt}}$ . Entsprechend dieser Voraussetzung ist besonders dann eine hohe Triebkraft zu erreichen, wenn eine niedrige Temperatur im Kondensator vorliegt. Weiters geht hervor, dass Komponenten, die nicht zum Sieden gebracht werden auch nicht in die Dampfphase desorbiert werden.

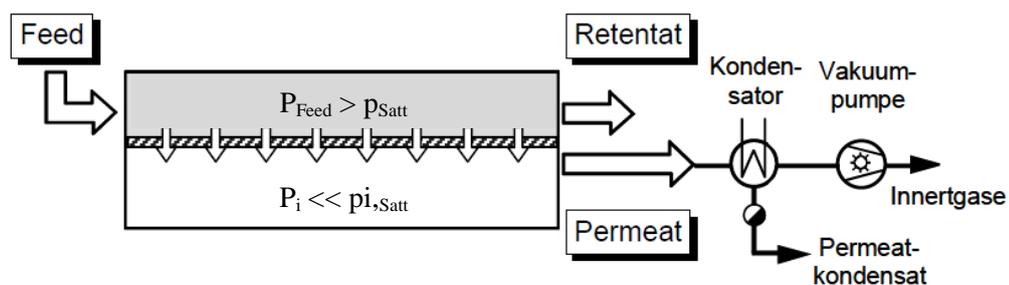


Abbildung 5: Prinzip der Pervaporation, modifiziert (6)

Durch die im Pervaporationsprozess auftretende Verdampfung ist neben dem Stofftransport auch der Wärmetransport durch die Membran zu berücksichtigen. So wird die für den Phasenwechsel erforderliche Verdampfungsenthalpie feedseitig entzogen, was wiederum für eine Abkühlung innerhalb des Moduls führt. Um jedoch Verluste hinsichtlich des Stofftransportes durch einen Temperaturabfall zu vermeiden, wird dem mittels eines Wärmetauschers zwischen den Modulen entgegengewirkt. (6) (12)

### **3.1 Lösungs-Diffusions-Modell**

Angesichts der Komplexität des Stofftransportes, der vor allem von den Interaktionen zwischen den Komponenten und der Membran beeinflusst wird, wurde das sogenannte Lösungs-Diffusions-Modell eingeführt. Der Pervaporationsvorgang kann dabei in drei Schritte untergliedert werden: (13)

1. Sorption der transmembranen Stoffkomponente aus dem Feedstrom an die Oberfläche der Membran
2. Diffusion durch die Membranmatrix
3. Desorption der transmembranen Stoffkomponente durch Verdampfung auf die Seite des Permeats

Die dabei verwendeten Membranen bestehen, wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, aus einer aktiven Trennschicht und einer porösen Stützschiicht. Hinzu kommt dass die Stützschiicht meist eine asymmetrische Struktur der Poren aufweist und durch ein Vlies oder Gewebe verstärkt wird. (10)

Um die Modellierung einer asymmetrischen Lösungs-Diffusions-Membran anstreben zu können, wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Die Membran stellt ein Kontinuum dar.
- Zwischen der Membran und dem Feed bzw. der Membran und dem Permeat herrscht ein chemisches Gleichgewicht.
- Eine Kopplung zwischen den diffundierenden Komponenten kann vernachlässigt werden. (14)

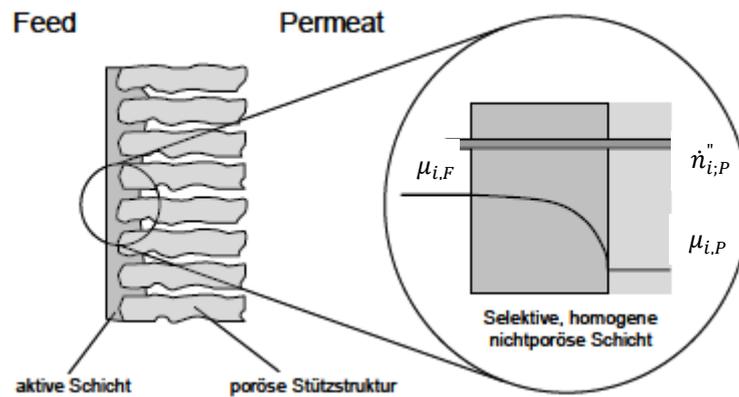


Abbildung 6: Aufbau einer Lösungs-Diffusions-Membran (6)

Unter diesen Bedingungen lassen sich nun die Transportvorgänge in einem Pervaporationsvorgang wie folgt beschreiben:

Fluss = Konzentration \* Beweglichkeit \* Triebkraft

$$\dot{n}_i'' = -c_{i,Membran} * b_{i,Membran} * \frac{\partial \mu_{i,Membran}}{\partial z} \quad (3.1)$$

Der Stoffstrom der Komponente  $i$  setzt sich wie in Formel 3.1 zu erkennen ist aus der Konzentration der in der Membran vorhandenen Komponente  $c_{i,M}$ , der Beweglichkeit der in der Membran vorhandenen Komponente  $b_{i,M}$  und der anliegenden Triebkraft zusammen. In Abhängigkeit vom Verteilungsgleichgewicht und den Fugazitäts- bzw. Aktivitätskoeffizienten ergibt sich die Konzentration der Komponente  $i$  in der Membran. Die Beweglichkeit ergibt sich hauptsächlich aus der Beschaffenheit der verwendeten Membran und stellt somit ein Maß für die Mobilität der Moleküle dar. Die Triebkraft ist rein prozessbezogen und daher nur von den thermodynamischen Größen Temperatur, Druck und Konzentration abhängig. Als Triebkraft wirkt der Gradient des chemischen Potentials einer Komponente  $\mu_i$  zwischen Membran und Feed bzw. Membran und Permeat. (15) (6)

Diese treibende Kraft kann aufgrund der geringen vorherrschenden Drücke und der nicht assoziierenden Ausgangsstoffe mit Hilfe der Partialdruckdifferenz  $\Delta p_i$  ermittelt werden.

$$\Delta p_i = x_{i,F} * \gamma_i * P_i^S - y_{i,P} * P_p \quad (3.2)$$

Wie in Formel 3.2 zu erkennen ist, setzt sich die Triebkraft aus der Differenz der Partialdrücke im flüssigen Feed und dem dampfförmigen Permeat zusammen. Hinzu kommt der Sättigungsdampfdruck  $P_i^S$ , der mittels der Antoinegleichung bestimmt werden kann, und der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$ , der durch ein Modell ermittelt werden kann. (13)  
(16)

### 3.2 Leistungbestimmende Kenngrößen der Pervaporation

Die wesentlichsten Kenngrößen, um die Trennleistung in einem Pervaporationsprozess beschreiben zu können, sind:

- die Selektivität  $S$  und
- der Permeatfluss  $J$ .

Die Selektivität oder auch Trennfaktor  $\alpha$  ist ein Maß für die Fähigkeit einer Membran zwischen den Komponenten eines Stoffgemisches zu unterscheiden, um somit die gewünschte Komponente abtrennen zu können. Sie ist durch das Verhältnis der Zusammensetzung im Permeat und Feed definiert. Für ein binäres Stoffgemisch lässt sich somit die Selektivität wie folgt berechnen:

Mittels Molanteilen:

$$S_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{y_i/1-y_i}{x_i/1-x_i} = \alpha_{i,j} \quad (3.3)$$

Mittels Massenanteilen:

$$S_{i,j} = \frac{w_{i,P}/w_{j,P}}{w_{i,F}/w_{j,F}} = \frac{w_{i,P}/1-w_{i,P}}{w_{i,F}/1-w_{i,F}} = \alpha_{i,j} \quad (3.4)$$

Um die Selektivität eines Mehrstoffgemisches darstellen zu können, musste eine abgewandelte Form der beiden vorangegangenen Gleichungen verwendet werden. Wie aus den Formeln 3.5 und 3.6 ersichtlich ist, wurde dazu der Divisor durch die Summe der Komponenten ersetzt. (16)

Mittels Molanteilen:

$$S_{i,j} = \frac{y_i/\sum y_j}{x_i/\sum x_j} = \alpha_{i,j} \quad (3.5)$$

Mittels Massenanteilen:

$$S_{i,j} = \frac{w_{i,P}/\sum w_{j,P}}{w_{i,F}/\sum w_{j,F}} = \alpha_{i,j} \quad (3.6)$$

Eine hohe Selektivität bedeutet, dass sich ein großer Anteil der gewünschten Komponente im Permeat angereichert hat. Ein Wert von 1 weist somit darauf hin, dass keine Trennung stattgefunden hat, wogegen ein Wert von unendlich auf eine ideale semipermeable Membran hinweist.

Neben der Selektivität kann aber auch das sogenannte Rückhaltevermögen zur Beschreibung der Trennschärfe eingesetzt werden, siehe Formel 3.7. Da zur Definition dieser Kenngrößen jedes Konzentrationsmaß herangezogen werden kann, ist eine genaue Angabe für Vergleichszwecke umso wichtiger. (6) (13)

$$R_i = \frac{w_{i,F} - w_{i,P}}{w_{i,F}} = 1 - \frac{w_{i,P}}{w_{i,F}} \quad (3.7)$$

Die zweite charakteristische Kenngröße stellt die Leistung d.h. der Fluss  $\dot{j}_i$  einer bestimmten Komponente durch die Membran dar. Als Ausgangspunkt wird ein vereinfachter Transportansatz herangezogen:

$$\text{Fluss} = \text{Triebkraft/Widerstand} \quad (3.8)$$

Bezogen auf die Flächeneinheit, wie aus der Formel 3.9 zu entnehmen ist, beschreibt er den Massenstrom an Permeat, der durch die Membranfläche hindurch diffundiert.

$$\dot{j}_i = \frac{\dot{m}_i}{A_{\text{Membran}}} \quad (3.9)$$

Eine weitere Darstellungsform des Permeatflusses einer Komponente lässt sich durch Formel 3.10 definieren:

$$j_i = Q_i * \Delta p_i \quad (3.10)$$

$Q_i$  stellt dabei die Permeanz dar und entspricht dem Quotienten aus Permeabilität  $P_i$  einer Komponente und der Dicke der Membran  $\delta_{Membran}$ . Die Permeabilität entspricht, wie aus Formel 3.12 zu erkennen ist, dem Reziprokwert des Transportwiderstandes und setzt sich aus dem Permeatfluss, der Membrandicke und der Triebkraft  $\Delta p_i$  zusammen.

$$Q_i = \frac{P_i}{\delta_{Membran}} \quad (3.11)$$

$$P_i = \frac{j_i * \delta_{Membran}}{\Delta p_i} \quad (3.12)$$

Die Permeanz ist eine membranspezifische Größe, wodurch jeder Datenpunkt experimentell bestimmt werden kann. Dies wiederum ermöglicht eine Aussage über die Selektivität der Membran, was durch das Verhältnis der schwerer und leichter permeierenden Stoffkomponente ermöglicht wird.

Für den Membrantrennprozess gilt allgemein, dass eine gute Selektivität der Membran eine weitaus größere Bedeutung aufweist, als ein guter Permeatfluss einer Komponente. Dies liegt zum Einem daran, dass ein kleiner Massenstrom durch eine größere Membranfläche einfacher zu kompensieren ist, wohingegen eine geringe Selektivität durch eine Mehrstufenschaltung ausgeglichen werden muss und dementsprechend auch an Wirtschaftlichkeit verliert. (6) (13)

### 3.3 Einflussfaktoren

Es gibt viele Einflussfaktoren, die zu einer Leistungsminderung im pervaporativen Trennprozess beitragen können. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert, hängt ein idealer Stofftransport nicht nur von der Selektivität der Membran und der äußeren Triebkraft ab, sondern auch von den dabei auftretenden Widerständen. Diese können sowohl von der Membran selbst verursacht werden, als auch vor- oder nachgelagert sein und somit zu einem erheblichen Rückgang des Permeatflusses führen. Zu den Widerständen zählen vor allem Polarisationseffekte wie die: (10)

- Konzentrationspolarisation oder
- Temperaturpolarisation

Hinzu kommen aber auch Einflüsse wie die Ausbildung einer Deckschicht auf der Feedseite bzw. eines Konzentrationsprofils in der porösen Stützstruktur oder auch Druckverluste, die in der permeatseitigen porösen Unterstruktur der Membran verursacht werden und somit zu einer Leistungsminderung beitragen können.

#### 3.3.1 Polarisationseffekte

##### **Konzentrationspolarisation**

Als Konzentrationspolarisation wird die Konzentrationsänderung in der Grenzschicht bezeichnet, die sich während des Pervaporationsvorganges auf der Feedseite der Membranoberfläche ausbildet. Durch den Anstieg der Konzentration der nicht permeierenden Stoffkomponente kommt es zu einer Reduktion des Transmembranflusses und somit zu einer Verringerung der Trennleistung. In der Membrantechnologie kann dieser Effekt durch Anlegen eines zur aktiven Schicht tangentialen Stromes nahezu eliminiert werden. (17)

##### **Temperaturpolarisation**

Als Temperaturpolarisation wird die Wärmedifferenz zwischen der Membran-Grenzfläche und dem Feed- bzw. Permeatraum bezeichnet. Die Polarisierung ist auf einen Abfall der Temperatur seitens der Zulaufmischung zurückzuführen, welcher in Folge der für den Permeatraum benötigten Verdampfungswärme verursacht wird. Durch den Einbau eines

beheizbaren Membranmodulen bzw. eines Wärmetauschers zwischen den Modulen wird versucht, dem Temperaturabfall und somit der Leistungsminderung entgegenzuwirken.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Membranoberfläche aufgrund der Verdampfung des Permeats eine Wärmesenke darstellt. Dies führt letztlich zu einer Temperaturabnahme und somit einer im Zusammenhang stehenden Abnahme des Partialdruckes, welcher die eigentliche Triebkraft durch die Membran darstellt. Wie in Abbildung 7 zu erkennen ist, ist die Triebkraft entlang der Reaktionsstrecke sowohl an eine Konzentrationsabnahme der permeierenden Stoffkomponente, als auch an eine Abnahme der Temperatur durch die Verdampfung gekoppelt. Ferner ist ersichtlich, dass eine Temperaturänderung einen weit größeren Einfluss auf den Fluss durch die Membran aufweist als eine Konzentrationsänderung. Im Gegensatz zu anderen Membranprozessen tritt diese Kopplung zwischen Massenfluss und Energie nur bei der Pervaporation auf, und ist dadurch besonders bei der Herstellung von neuen Membranen, Modulen und Verfahrensprozessen von immenser Bedeutung. Erst eine möglichst konsequente und wirksame Minimierung der Polarisierungseffekte ermöglicht eine optimale Prozessführung und verhindert somit eine weitgehende Abnahme des Massenflusses durch die Membran.

(4)

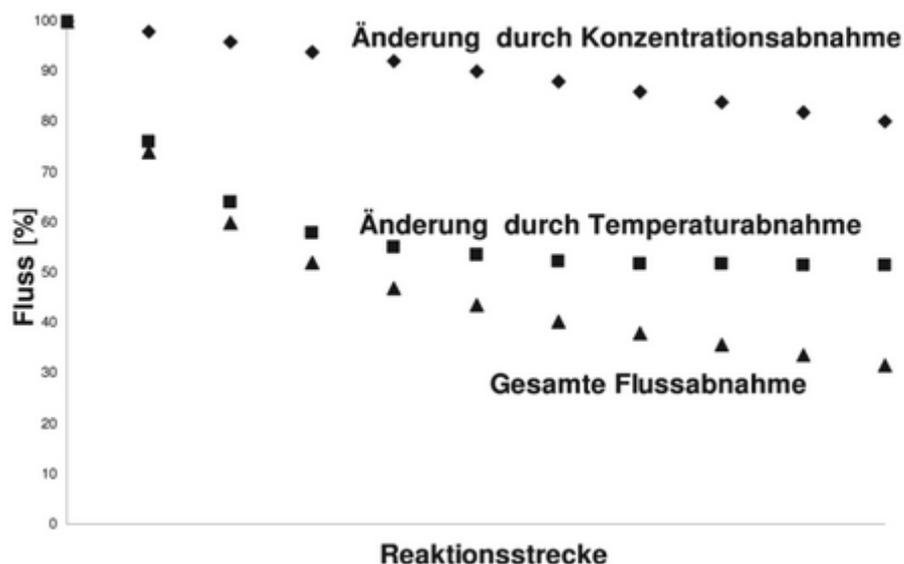


Abbildung 7: Einfluss der Konzentrations- und Temperaturabnahme auf den Fluss (10)

Neben den Polarisierungseffekten gibt es aber auch weitere Einflussfaktoren, die jedoch nur in einem kleinen Rahmen zur Flussänderung beitragen. (6) (16) (18)

- **Molekülgröße**

Die Molekülgröße spielt bei einer dichten Membran eine entscheidende Rolle für den Transmembranfluss, da die Trennung aufgrund der Diffusion durch die Membranmatrix geschieht. Insofern permeieren auch Komponenten mit kleinerer Molekülgröße und somit kleineren Volumina leichter durch Membranschichten hindurch, als Komponenten mit größeren Molekülvolumen. Ein Beispiel dafür ist eine amorphe Polymermembran, die im Gegensatz zu anderen (gummiartigen) Membranen über eine sehr feine Membranmatrix verfügt und somit für eine erschwerte Permeation von Komponenten einer hohen Molekülgröße sorgt.

- **chemische Ähnlichkeit**

Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die chemische Ähnlichkeit zwischen der Membran und der zu permeierenden Stoffkomponente, was wiederum zu einem leichteren Durchdringen der Membran und somit zu einer Erhöhung der Trennleistung führt. Hydrophile Membranen sind vor allem für polare Substanzen wie Wasser oder Methanol geeignet, während die Abtrennung von unpolaren Substanzen wie Methylacetat nur durch organophile Membranen möglich ist.

- **Quellverhalten der Membran**

Eine Kompositmembran mit einer aktiven Schicht aus Polyvinylalkohol weist ein von der Feedkonzentration abhängiges Quellverhalten auf. Je nach Konzentration der polaren Komponente im Feed weiten sich die Polymermoleküle unterschiedlich stark auf, wodurch sich der Rückhalt und der Fluss durch die Membran auch dementsprechend ändern. Während des Pervaporationsprozesses kommt es unweigerlich zu einem Aufquellen der Membran, welches durch die permeierende Stoffkomponente verursacht wird. Bei der Verwendung von neuen oder trockenen Membranen muss daher eine Konditionierungszeit mit eingeplant werden, um ein stationäres Trennhalten zu erzielen.

- **Feedzusammensetzung**

Je höher der Anteil der permeierenden Komponente im Stoffgemisch ist, desto höher ist der Transmembranfluss. Infolge dessen nimmt aber auch die Selektivität der Membran ab und die Trennleistung sinkt. Dies liegt zum Einen daran, dass es zu keiner ausgebildeten Konzentrationspolarisation kommt und zum Anderen an dem Quellverhalten der Membran, welches mit steigendem Anteil zunimmt. Des Weiteren wird auch die Diffusion durch die Membranmatrix durch die Feedzusammensetzung beeinflusst, da diese je nach Molekülgröße des Stoffgemisches für einen schlechten oder guten Permeatfluss sorgt.

#### 4. ENTWICKLUNG

Die Entstehung der Membrantechnologie und in weiterer Folge der Pervaporation als eigenständige wissenschaftliche Disziplin reicht bis in die Anfänge des 20. Jahrhunderts zurück.

Bereits im Jahr 1917 veröffentlichte P.A. Kober ein Paper, in welchem er die Beobachtung beschrieb, dass eine Flüssigkeit in einem Kollodiumsäckchen in der Luft verdampfen könne, obwohl dieses fest verschlossen ist. Zwar war Kober nicht der erste Forscher der dieses Phänomen beobachtete, aber er war der Erste, der ein Potenzial für die Auftrennung von Flüssigkeitsgemischen erkannte, die sonst nur schwer oder unter großem Aufwand getrennt werden können. Daraufhin führte er die Begriffe der „Pervaporation“ und der „Perstillation“ ein, wobei heutzutage hauptsächlich ersterer Verwendung findet.

In den Jahren danach veröffentlichte Kober eine Reihe von Papers, welche den Einsatz von Membranen und den Prozess der Pervaporation genauer beschrieben. Speziell in den 1950er Jahren konzentrierte sich das Interesse vermehrt auf die Trennung von verschiedenen Klassen von Kohlenwasserstoffen und Isomeren, woraus auch zahlreiche Patente hervorgingen. Bei den Membranmaterialien handelte es sowohl um natürlichen als auch synthetischen Kautschuk, Celluloseester und -ether als auch um behandelte und unbehandelte Polyolefine. Keines dieser Materialien wurde jedoch aufgrund von unzureichender Selektivität und zu geringer Durchflussmenge in industriellen Verfahren eingesetzt. (19)

Ab 1980 beschäftigte sich Rautenbach erstmals mit der mathematischen Modellierung des Pervaporationsvorganges, sowie mit der Auftrennung von azeotropen und engsiedenden binären Stoffgemischen. Durch die Erweiterung der experimentellen Versuchsdurchführung vom Labormaßstab auf Technikumsgröße konnte in dieser Zeit nicht nur die Wirtschaftlichkeit hinsichtlich Kosten/Nutzen abgeschätzt werden, sondern auch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten und deren Vorteile gegenüber konventionellen Verfahren konnten bestätigt werden. (20) (21) (22)

Die ersten Pilotanlagen entstanden schließlich unter Research Inc. (Kanada), Mitsui (Japan) und Sulzer Chemtech (Deutschland) Ende der 80er Jahre und erreichten von 1990

bis 2010 einen Höchstwert von über 100 Anlagen mit einem Jahresumsatz von 20 Millionen Dollar. (23)

1995 und 1997 entstanden unter den Themen „Membrane Separations Technology. Principles and Applications“ von Néel und „Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung“ von Rautenbach die ersten Bücher, welche sich eingehend mit dem Themenbereich der Pervaporation auseinandersetzen.

## 5. ANWENDUNG

Im Gegensatz zu anderen thermischen Verfahren, wie z.B. der Destillation oder Extraktion, weist die Pervaporation einige entscheidende Vorteile auf. Da die Trennung nicht auf dem thermodynamischen Dampf-Flüssig-Gleichgewicht beruht, können Flüssigkeitsgemische, die mit herkömmlichen Verfahren nicht oder nur mit erheblichem Aufwand möglich sind, behandelt werden. Engsiedende Stoffsysteme bzw. Azeotrope können somit in einem einzigen Verfahrensschritt und ohne Zugabe von Schlepp- oder Extraktionsmittel aufgetrennt werden. Hinzu kommt, dass auf Grund der großen Vielfalt und der unterschiedlichen Eigenschaften von Membranen eine hohe Selektivität erzielt werden kann, was wiederum zu kürzeren und schnelleren Prozessabläufen führt und somit auch gleichzeitig eine Kosten- und Energieeinsparung darstellt. Die wichtigsten Einsatzgebiete der Pervaporation sind: (24)

1. Entwässerung von organischen Lösungsmitteln, dazu zählen:
  - Auftrennung eines azeotropen Wasser-Lösemittel-Gemisches z.B. Wasser/Ethanol
  - Auftrennung von Stoffsystemen mit sehr ähnlichen Verdampfungspunkten z.B. Wasser/Ethansäure
  - Auftrennung von organischen Stoffsystemen, bei denen eine hohe Selektivität auf Grund des Preises, des Geruches oder der Toxizität gefordert wird
  - Auftrennung von Stoffsystemen , die wasserdampflichtige Komponenten enthalten
  - Aufkonzentrierung eines Lösungsmittels z.B. Glycerin
2. Simultane Entfernung und Aufkonzentrierung von Lösungsmitteln. Ein Beispiel hierfür ist die Entfernung von größeren Mengen an Wasser, die bei Lösungsmittel-Extrakten (z.B. von Pflanzen) enthalten sind. Durch die Pervaporation erfolgt eine gleichzeitige Entfernung und Aufkonzentrierung des Wassers.
3. Stoffsysteme energiesparend trennen. Wie bereits erwähnt, kann aufgrund der unterschiedlichsten Membrantypen eine energetisch besonders vorteilhafte Trennung erzielt werden. Wichtig ist dabei, dass diejenige Komponente abgetrennt

werden sollte, die im Feedstrom in geringster Konzentration vorliegt. Hierbei wird zwischen hydrophiler (wasseranziehend) Membran und organophiler (wasserabweisend) Pervaporation unterschieden.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit findet sich auch in der Lebensmittelindustrie, um z.B. Getränke wie Bier zu entalkoholisieren oder um Aromastoffe wiederzugewinnen. Aufgrund des breiten Spektrums an Anwendungsmöglichkeiten, ist die Pervaporation heutzutage nicht aus technischen Prozessen wegzudenken. (13) (24)

## 6. EXPERIMENTELLER TEIL

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Chemikalien und deren Besonderheiten, sowie der Aufbau der Pervaporationsanlage beschrieben. Weiters wird auf die Versuchsdurchführung und die dabei aufgetretenen Herausforderungen und deren Behebung eingegangen.

### 6.1 Verwendete Chemikalien

#### 6.1.1 Methanol

Methanol oder auch Methylalkohol ist, wie in Abbildung 8 dargestellt, unter der Summenformel  $\text{CH}_4\text{O}$  bekannt. Er zählt zu den einfachsten primären Alkoholen und mit einem Jahresbedarf (2015) von ungefähr 70 Mio. Tonnen zu den wichtigsten chemischen Stoffen weltweit. Die Einsatzmöglichkeiten sind dabei vielfältig und reichen von der stofflichen Anwendung in der chemischen Industrie bis hin in den Energiesektor als Kraftstoff oder Additiv in Treibstoffen.

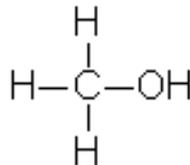
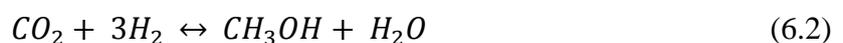


Abbildung 8: Methanol

Methanol ist eine chemische Verbindung die unter Normalbedingungen einer farblosen, leichtflüchtigen und brennbaren Flüssigkeit entspricht. Sie weist einen typischen alkoholischen Geruch auf und ist im Gegensatz zu Ether hochtoxisch. Die Herstellung von Methanol erfolgt heutzutage ausschließlich durch die Erzeugung von Synthesegas, dass sowohl aus biologischen Produkten wie Holz, Algen, Biomüll oder Klärschlamm als auch aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden kann. Die dafür notwendigen Energiequellen setzen sich wie in den Reaktionen 6.1 und 6.2 erkennbar sind, aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlendioxid zusammen. (25) (13) (16)



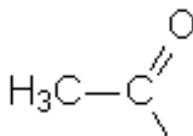
Weitere wichtige Eigenschaften werden in Tabelle 1 angeführt.

**Tabelle 1: Stoffdaten von Methanol (26)**

CAS-Nummer	67-56-1	
Molekulargewicht	32,042	g/mol
Schmelzpunkt	-97,68	°C
Siedepunkt	64,7	°C
Dichte	0,79	g/cm <sup>3</sup> bei 20°C
Verdampfungsenthalpie	37,6	kJ/mol
Dampfdruck	129	hPa bei 20°C

### 6.1.2 Methylacetat

Methylacetat oder auch Essigsäuremethylester ist, wie in Abbildung 9 dargestellt, unter der Summenformel  $C_3H_6O_2$  bekannt. Es handelt sich dabei um eine farblose und leichtflüchtige Flüssigkeit mit einem esterartigen Geruch, der an Klebstoff erinnert. Auf Grund der Eigenschaft, dass Methylacetat einen sehr niedrigen Siedepunkt aufweist findet es besonders dort Anwendung, wo eine rasche Verdampfung bzw. Trocknung erwünscht ist. Methylacetat zählt somit zu den wirkungsvollsten Lösungsmitteln überhaupt und findet nicht nur in der Farb- und Klebstoffindustrie Anwendung, sondern auch in der Kosmetik-, Pflanzenschutz- und pharmazeutischen Industrie. (27)



**Abbildung 9: Methylacetat**

Die Herstellung erfolgt wie in der Reaktion 6.3 dargestellt, über die Veresterung von Essigsäure und Methanol. (13)



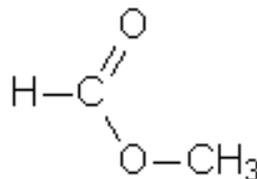
Weitere wichtige Eigenschaften werden in Tabelle 2 angeführt.

**Tabelle 2: Stoffdaten von Methylacetat (26)**

CAS-Nummer	79-20-9	
Molekulargewicht	74,08	g/mol
Schmelzpunkt	-99,0	°C
Siedepunkt	57,0	°C
Dichte	0,93	g/cm <sup>3</sup> bei 20°C
Verdampfungsenthalpie	32,31	kJ/mol
Dampfdruck	228	hPa bei 20°C

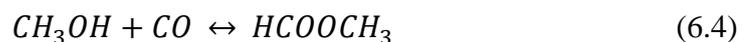
### 6.1.3 Methylformiat

Methylformiat oder auch Ameisensäuremethylester ist, wie in Abbildung 10 dargestellt, unter der Summenformel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> bekannt. Es handelt sich dabei um eine farblose, extrem entzündbare und leichtflüchtige Flüssigkeit mit angenehmem Geruch, wodurch die Gefährlichkeit oft unterschätzt wird. Methylformiat findet häufig als Lösungsmittel und Extraktionsmittel sowie als Zusatzstoff in der Parfümerie und Lebensmittelindustrie Verwendung. (28)



**Abbildung 10: Methylformiat**

Die industrielle Herstellung von Methylformiat erfolgt durch die Reaktion von Methanol und Kohlenstoffmonoxid, wobei Natriummethylat oder eine andere starke Base als Katalysator dient, siehe Reaktion 6.4. (29)



Weitere wichtige Eigenschaften werden in Tabelle 3 angeführt.

**Tabelle 3: Stoffdaten von Methylformiat**

CAS-Nummer	107-31-3	
Molekulargewicht	60,05	g/mol
Schmelzpunkt	-100	°C
Siedepunkt	32	°C
Dichte	0,97	g/cm <sup>3</sup> bei 20°C
Verdampfungsenthalpie	27,92	kJ/mol
Dampfdruck	638	hPa bei 20°C

## 6.2 Besonderheiten der Stoffsysteme

In dieser Arbeit wird, wie bereits zu Beginn erwähnt, sowohl das Dreistoffsystem Methanol/Methylacetat/Methylformiat als auch das binäre Gemisch Methanol/Methylacetat untersucht.

Wie aus den Abbildungen 11 und 12 hervorgeht besitzen Mischungen aus Methanol und Methylacetat bei einem Methanolanteil von 35gew.-% und einer Siedetemperatur von 54°C ein Tiefsiedeazeotrop. In diesem Punkt weist sowohl die Flüssigphase als auch die Dampfphase die gleiche Zusammensetzung auf und kann durch eine Destillation nicht weiter aufgetrennt werden. Zwar kann ein azeotroper Punkt mit den heutigen thermischen Trennverfahren überwunden werden, jedoch ist dies häufig nur mit einem erheblichen technischen und wirtschaftlichen Aufwand möglich. Um die Wirtschaftlichkeit bei der Auftrennung von Azeotropen zu steigern, ist es notwendig sich an immer neueren Trennverfahren zu erproben. (30)

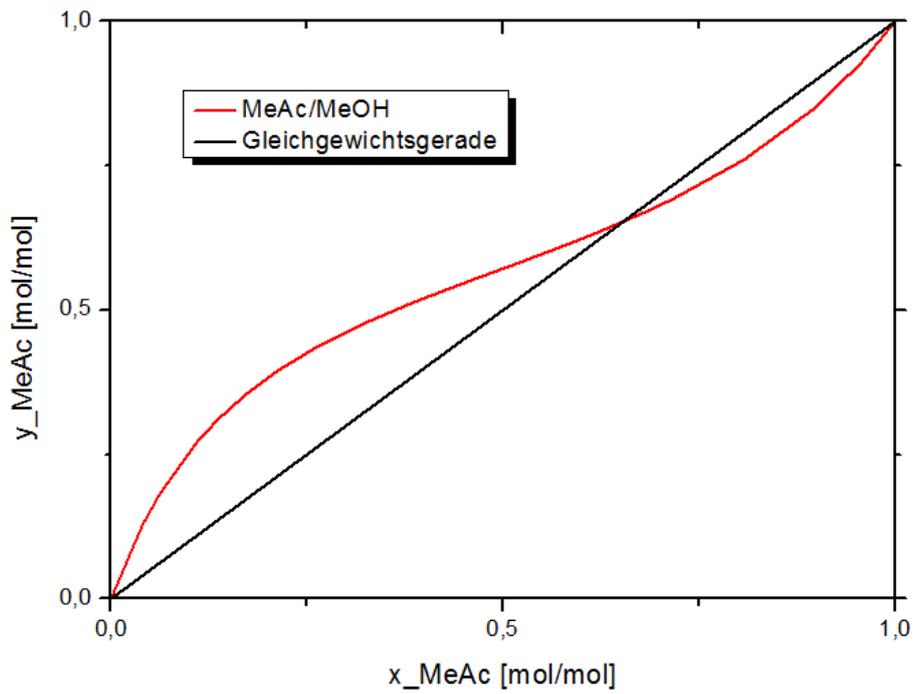


Abbildung 11: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht für das Stoffsystem Methanol/Methylacetat bei  $p=1$  atm (39)

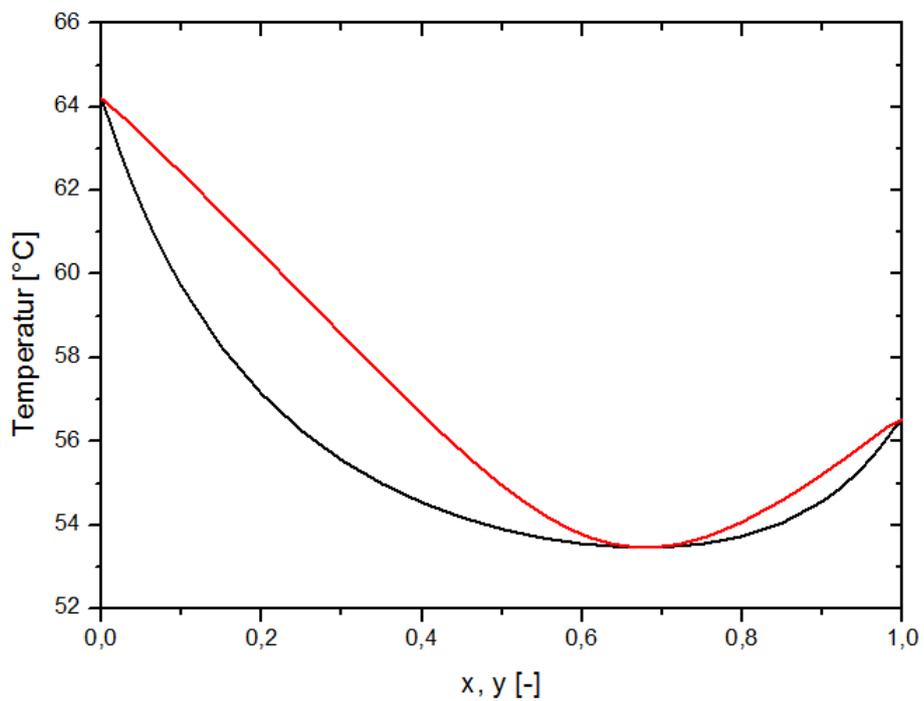


Abbildung 12: Txy-Diagramm für das Stoffsystem Methanol/Methylacetat bei  $p=1$  atm (39)

## 6.3 Versuchsaufbau

### 6.3.1 Die Versuchsanlage

In Abbildung 13 ist die für die Versuchsdurchführung verwendete Apparatur dargestellt. Sie wurde im Zuge der Dissertation von Herrn Winkler (31) am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz errichtet. Um ein besseres Verständnis für die Funktionsweise der Versuchsanlage zu bekommen, werden die einzelnen Komponenten mit Hilfe des in Abbildung 14 dargestellten Fließbildes genau erläutert.

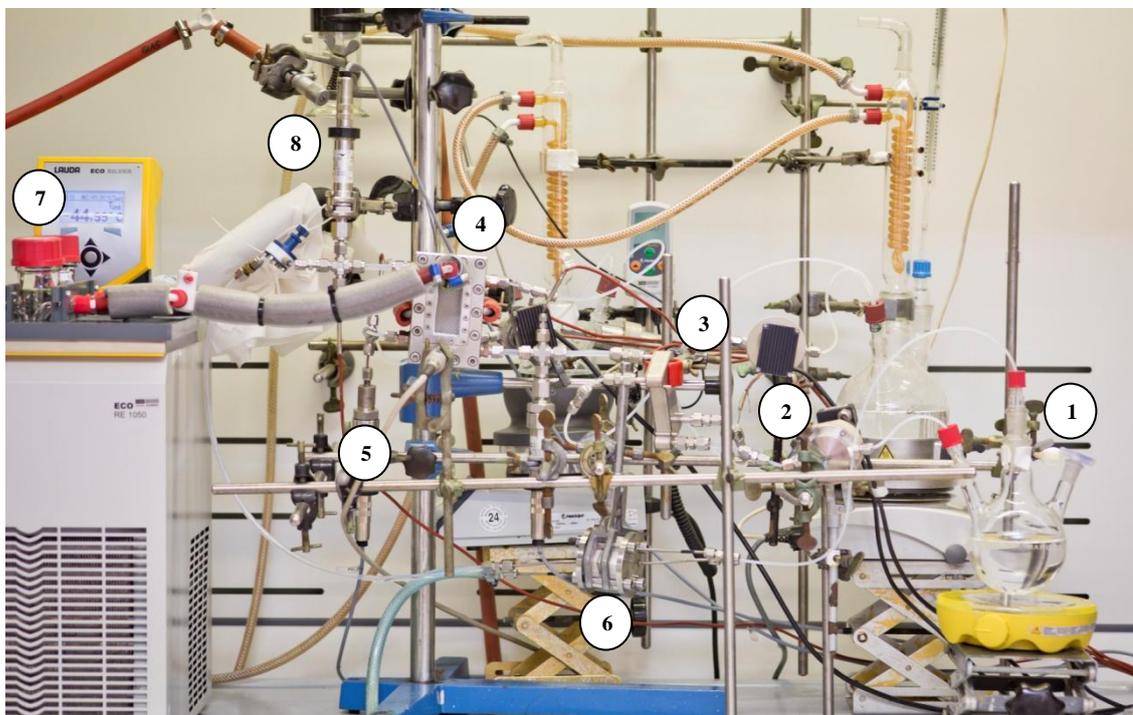


Abbildung 13: Pervaporationsversuchsanlage

Ausgangspunkt des zu trennenden Gemisches ist ein Dreihalskolben ① mit einem Fassungsvermögen von 500 ml. Um Konzentrationsunterschieden entgegenzuwirken, wird das Stoffgemisch über die gesamte Versuchsdauer mit Hilfe einer Rührplatte und dem dazugehörigen Rührfisch durchmischt. Die Beförderung aus dem Kolben erfolgt durch eine Verdrängerpumpe ② des Typen m<sub>zr</sub><sup>®</sup>-7255, die zusätzlich durch einen Partikelfilter vor Verunreinigungen geschützt werden soll. Mit Hilfe des nachgeschalteten Plattenwärmetauschers ③ wird der Feedstrom auf die erforderliche Betriebstemperatur gebracht. Als Heizmedium wird dabei Ethylenglykol herangezogen, da es aufgrund des

hohen Siedepunktes und der moderaten Viskosität geeignete Voraussetzungen mit sich bringt.

Im Anschluss daran wird der erwärmte Feedstrom dem Membranmodul ④ zugeführt in dem der eigentliche Pervaporationsvorgang stattfindet. Um einem Temperaturabfall durch die für den Phasenwechsel erforderlichen Verdampfungsenthalpie entgegenzuwirken, wird das Modul mittels eines zweiten Wärmekreislaufs temperiert und somit die Temperatur konstant gehalten. Das hierfür verwendete Heizmedium stellt destilliertes Wasser dar.

Während das dabei angefallene Retentat aufgrund des geringen Permeatstromes über das für den Gegendruck benötigte Druckventil ⑤ in den Vorlagebehälter rückgeführt werden kann, wird das dabei entstandene Permeat durch eine Vakuumpumpe (ILMVAC) bei einem Unterdruck von 50 mbar abgesaugt und zu den Kühlfallen geleitet. Eventuelle Fehlerausträge die durch eine Verdunstung der leichterflüchtigen Stoffkomponenten entstehen können, werden einerseits durch eine vollständige Dichtheit des Vorlagebehälters und andererseits durch die Abkühlung ⑥ des Retentats und der damit im Zusammenhang stehenden Reduktion des Dampfdruckes verhindert.

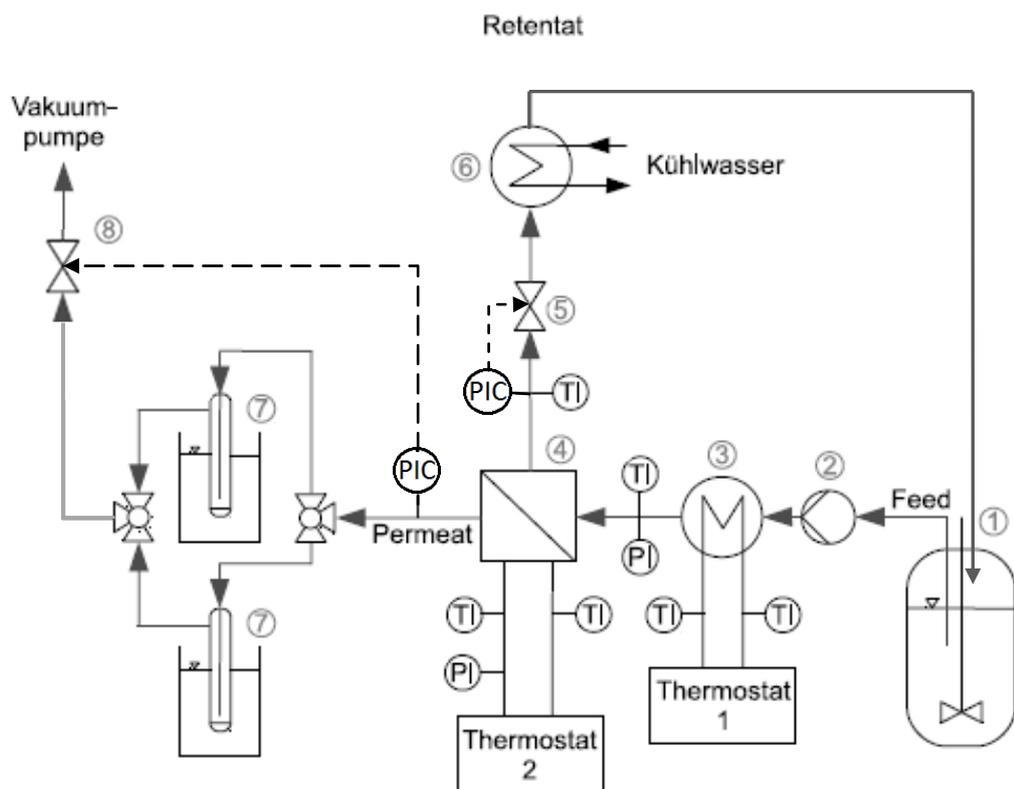
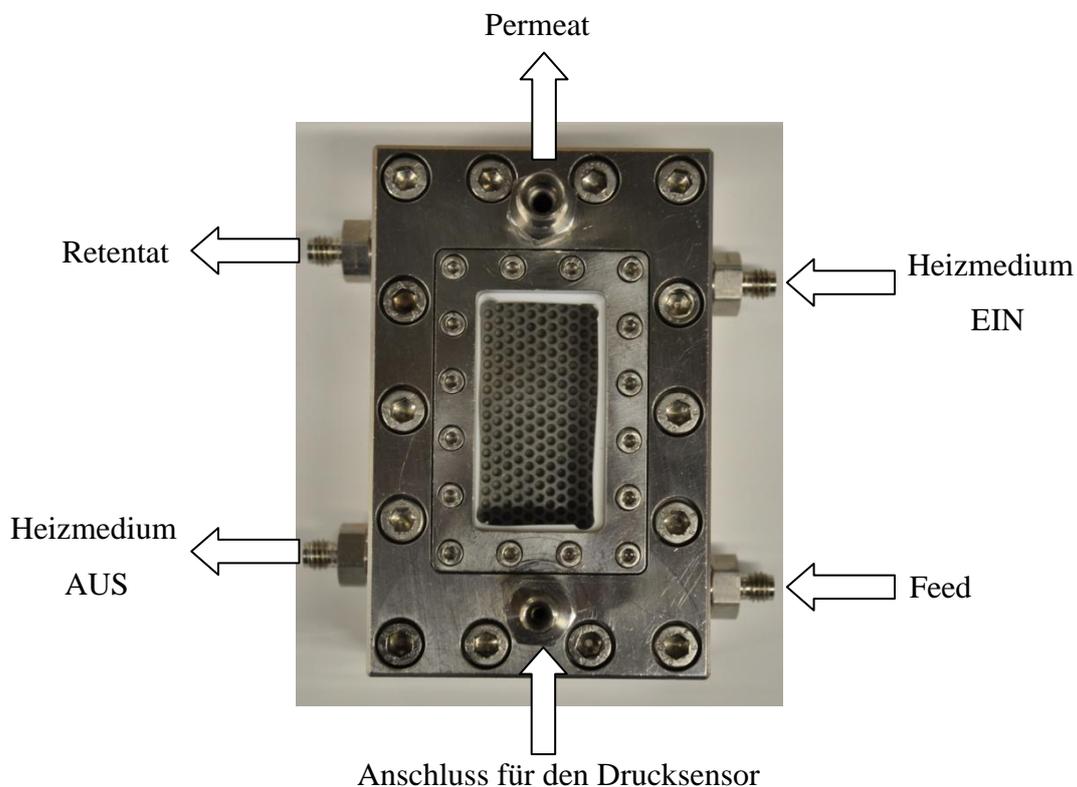


Abbildung 14: Fließbild der Pervaporationsversuchsanlage (13)

Wie in Abbildung 15 dargestellt, verlässt der dampfförmige Permeatstrom die Membraneinheit am oberen Ende des Moduls, wo es im Anschluss über einen wärmeisolierten Vakuumschlauch in einer der beiden Kühlfallen zum Auskondensieren gebracht wird. Während eine Kühlfalle ⑦ für den instationären Anlauf der Anlage Verwendung findet, wird die Zweite für die eigentliche Versuchsdurchführung herangezogen. Die Regelung zwischen den Beiden erfolgt dabei mit Hilfe eines Dreiwegeventils. Um eine ausreichende Kondensation des Permeats zu gewähren, befinden sich die Kühlfallen in einem mit Polydimethylphenylsiloxan gefüllten Badkryostaten (LAUDA ECO SILVER RE 1050), welcher eine Temperatur von  $-45^{\circ}\text{C}$  vorweisen kann. Nicht kondensierbare Gase werden über eine Vakuumpumpe abgezogen, die mit einem weiteren Kryostaten der Marke LAUDA ECOLINE RE 104 betrieben wird, siehe Abbildung 16. Der dabei entstehende Unterdruck wird durch ein Nadelventil ⑧ geregelt. Damit ein geregelter Versuchsablauf sicher gestellt werden kann, befinden sich in der gesamten Anlage verteilt mehrere Druck- und Temperatursensoren, deren Daten aufgezeichnet und überwacht werden können.



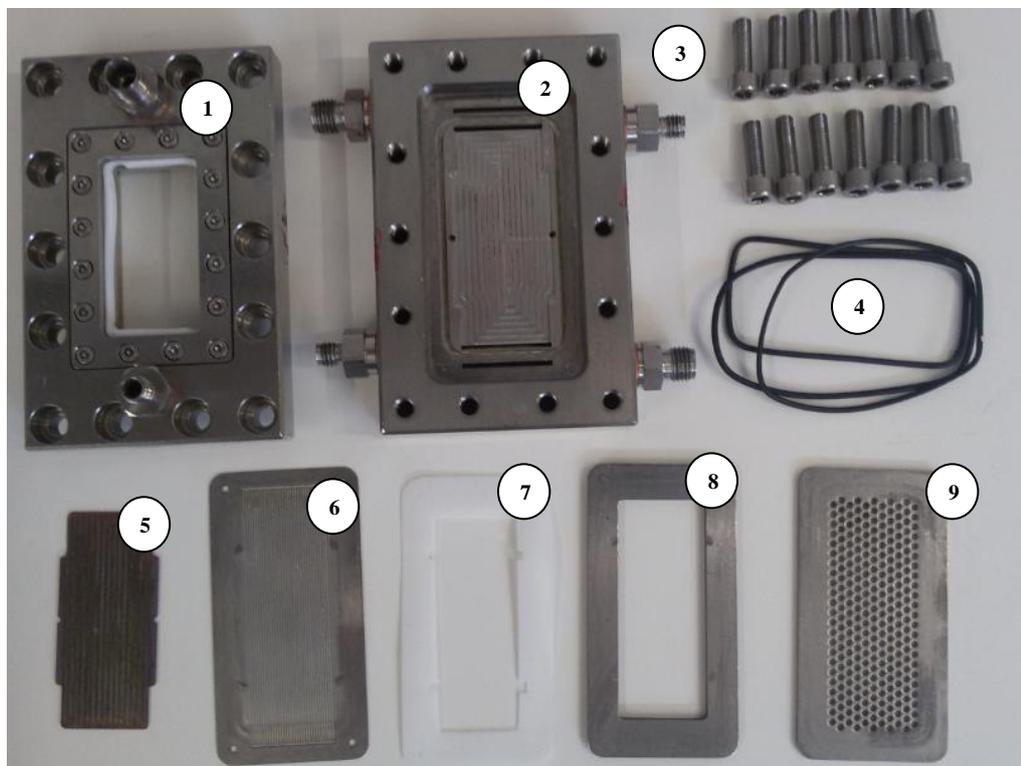
**Abbildung 15: Membranmodul**



**Abbildung 16: Vakuumpumpe mit dazugehörigem Kryostaten (11)**

### 6.3.2 Das Membranmodul

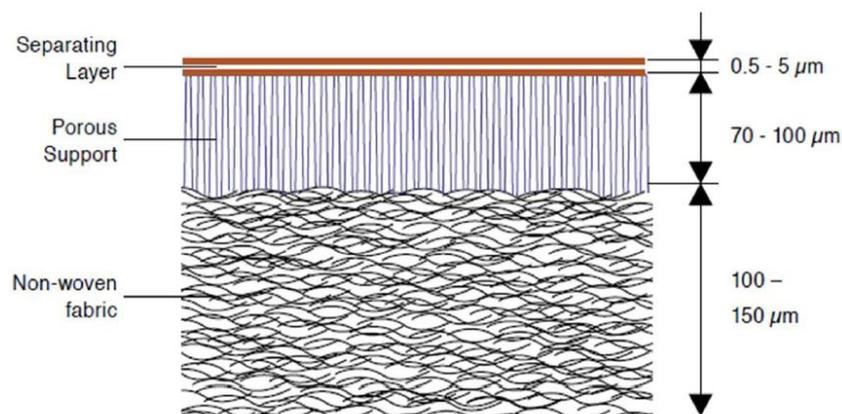
Das Membranmodul stellt ein Edelstahlgehäuse dar, dessen Einzelteile in Abbildung 17 dargestellt sind. Es handelt sich dabei um einen Fallfilm-Mikroreaktor der entsprechend dem Anwendungszweck angepasst wurde.



**Abbildung 17: Bestandteile der Membraneinheit**

Der adaptierte Mikroreaktor besteht aus einem Gehäusedeckel ① und einem Boden ②, der mit einem Sichtfenster versehen ist. Der Boden dient als Zu- und Ablauf für den Feedstrom als auch für das Wärmeträgermedium und ist mit mikrostrukturierten Kanälen versehen. Die Durchströmungen verlaufen dabei in entgegengesetzten Richtungen und werden durch eine Kupferplatte ⑤ und einen O-Ring ④ voneinander abgedichtet. Die Wärmeübertragung erfolgt somit ausschließlich über die einseitig mit Rippen versehene Kupferplatte, wodurch einem durch die Pervaporation verursachten Temperaturabfall entgegengewirkt wird.

Die Unterseite der Feedkammer bildet eine dünne Stahlplatte ⑥, die wiederum mit feinen Kanälen versetzt ist, um somit eine gleichmäßige Überströmung der Membran zu gewähren. Der Feedstrom tritt dazu durch einen auf der Stahlplatte befindlichen Schlitz ein und verlässt ihn auf dem horizontal gegenüberliegenden Schlitz. Anliegend an die Stahlplatte befindet sich ein Teflonblatt ⑦, um mögliche Leckagen zu vermeiden und ein Spacer ⑧, der die Größe des Feedraums bestimmt. Mit Hilfe eines O-Dichtringes wird nun die Flachmembran aufgebracht, die zusätzlich durch eine darauf befindliche Lochplatte gegen mechanische Verformungen geschützt wird. Wichtig ist, dass die aktive Schicht in Richtung des Feedstromes ausgerichtet wird, während die Trägerschicht auf die Seite des Permeats zeigt. Zusätzlich ist eine möglichst vertikale Lage des Moduls nötig, um eine vollständige Benetzung der Membran garantieren zu können. Auf das fertiggestellte Gehäuse kann nun der Deckel mit integriertem Sichtfenster durch 14 M6-Inbusschrauben ③ kraftschlüssig verschraubt werden.



**Abbildung 18: Aufbau einer Kompositmembran des Typs PERVAP™ 4155 der Firma Sulzer Chemtech AG, Schweiz (45)**

Bei der Wahl der Membran fiel die Entscheidung auf Grund der von Herrn Winkler (31) vorangegangenen Untersuchungen auf PERVAP™ 4155-70 (alte Bezeichnung: PERVAP™ 2255-70) von der Firma Sulzer Chemtech AG, Schweiz. Wie aus Abbildung 18 hervorgeht, handelt es sich dabei um eine Kompositmembran, die sich aus drei Schichten zusammensetzt. Die aktive Schicht besteht aus vernetztem Polyvinylalkohol (PVA) und weist eine Dicke von etwa 2,5 µm auf. Je nach Grad der Vernetzung steigt oder sinkt die Trennleistung einer Membran. Je stärker die Vernetzung der aktiven Schicht, desto höher ist die Selektivität bei sinkendem Fluss durch die Membran. Um die Membran zu stabilisieren, wird sie von einem Gerüst aus Polyacrylnitril (PAN) mit einer Dicke von 70- 100 µm unterstützt. Als unterste Lage dient ein 100-150 µm dickes Polyestervlies welches zusätzlich aus Stabilitätsgründen angebracht wird.

Wie aus der Arbeit von Frau Forstinger (13) hervorgeht, kommt es bei der Verwendung von trockenen Membranen aufgrund der mechanischen Beanspruchungen in der Trägerschicht und durch die zusätzliche Stabilisierung der Membran im Modul zu starken Aufwölbungen. Um diese Aufwölbungen auf ein Minimum zu reduzieren, ist nicht nur ein Vorkonditionieren der Membran in der Ausgangslösung notwendig, sondern auch ein möglichst schneller Einbau in das Modul sind unumgänglich, siehe Abbildung 19. Was jedoch nicht bestätigt werden konnte, ist der Einfluss der O-Ringdichtung auf die aktive Schicht, wodurch gelbliche Verfärbungen auftreten sollten. Ein Grund dafür könnte der Austausch aller Ringe zu Beginn des Versuches gewesen sein.



**Abbildung 19: Aufwölbung der Membran auf ein Minimum reduziert;  
links: aktive Schicht, rechts: Stützschrift**

## 6.4 Versuchsdurchführung

Um eine repräsentative Aussage treffen zu können, wurden sämtliche Versuche nach dem gleichen Schema durchgeführt.

### 6.4.1 Versuchsvorbereitung

Da das Quellverhalten einen wesentlichen Einfluss auf den Permeatfluss und die Selektivität hat, muss wöchentlich mit einer neuen Membran gearbeitet werden. Je nachdem um welche Zusammensetzung es sich bei dem Stoffsystem für den Versuch handelt, wird die Membran vorab in der gleichen Lösung 3 Tage lang vorgequollen. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass die Membran vollständig benetzt ist und es somit aufgrund von Kontraktionen nicht zu Mikrorissen in der aktiven Schicht kommt. Ebenso ist während der gesamten Versuchswoche von immenser Bedeutung, dass die Membran über Nacht stets feucht gehalten wird, da sonst eine Verfälschung der Ergebnisse entstehen würde.

### 6.4.2 Instationäre Phase

Für den Anfahrvorgang wird ebenso wie für die eigentliche Versuchsdurchführung eine Zeit von ca. 1,5 Stunden angesetzt. Um die gewünschten Betriebsparameter zu erreichen werden zuerst die beiden Heizkreisläufe inklusive Rührfisch und Kühlwasserzufuhr gestartet. Die Heizplatten werden dazu auf 150 °C für den Plattenwärmetauscher bzw. auf 125 °C für das Membranmodul eingestellt. Die beiden Heizmedien (Ethylenglykol und Wasser) werden auf 65 °C temperiert. Zeitgleich werden auch die beiden Kryostaten, einmal für die zwei Kühlfallen und einmal für die Vakuumpumpe, auf -45 °C und 1 °C eingestellt.

Zu Beginn ist außerdem darauf zu achten, dass einerseits der Dreiwegehahn in Richtung der Anfahrkühlfalle zeigt, und andererseits dass die Kühlfalle auf der Seite mit dem Vakuumschlauch verschraubt wird in die das Permeat durch ein Innenrohr in die Kühlfalle gelangt. Danach kann bereits die Quellmischung in den Vorlagebehälter gefüllt und mittels Rührfisch in Bewegung versetzt werden. Um Lufteinschließungen durch Kondensation im System zu verhindern, werden gleich im Anschluss daran die zwei Pumpen für die Heizkreisläufe und die Pumpe für den Feedsrom gestartet. Je nachdem, ob es sich nun um ein binäres oder ternäres Gemisch handelt wird der Feeddruck händisch mittels

Druckventil auf 1,5 bar bzw. 2 bar eingestellt. Die Betriebstemperatur beträgt dabei 50 °C bei dem binären Gemisch und 40 °C bei dem ternären Gemisch. Die Regelung der Temperatur erfolgt über die Pumpenschaltung der Wärmekreisläufe. Sobald der Kryostat für die Vakuumpumpe die gewünschte Temperatur erreicht hat, kann auch die Vakuumpumpe gestartet werden. Über das Nadelventil wird dann der gewünschte Unterdruck von 50 mbar sichergestellt. Zusätzlich sollte bei der Nachjustierung an den Druckventilen darauf geachtet werden, dass es zu keinen Druckspitzen kommt, da diese die Membran schädigen könnten.

Konnten die Betriebsparameter über einen Zeitraum von 1,5 h konstant gehalten werden, ist es an der Zeit von der instationären Anlaufphase in die eigentliche Versuchsphase zu wechseln.

In Tabelle 4 sind die entsprechenden Betriebsparameter für das binäre und für das ternäre Stoffsystem dargestellt.

**Tabelle 4: Betriebsparameter**

	<b>MeOH/MeAC</b>	<b>MeOH/MeAC/MF</b>	
Feedtemperatur	50	40	°C
Retentattemperatur	50	40	°C
Feeddruck	1,5	2	bar
Permeatdruck	50	50	mbar
Feedfluss	14,8	15, 18, 21	ml/min

#### 6.4.3 Stationäre Phase

Für die allgemeine Versuchsdurchführung wird vorab ein neuer Vorlagebehälter mit 250 ml desselben Stoffgemisches bereitgestellt und eine Probe für die GC-Auswertung entnommen. Da die Permeatmenge zum Schluss gravimetrisch bestimmt wird, muss die zweite Kühlfalle vor dem Einbau abgewogen werden und kann erst dann mit dem Vakuumschlauch verbunden werden. Der Versuch wird gestartet indem die Feedpumpe kurzzeitig gestoppt wird. Der Feed- bzw. Retentatschlauch wird nun schnellstmöglich auf den neuen bereitgestellten Kolben umgesteckt und der Dreiwegehahn auf Richtung der Versuchskühlfalle umgelegt. Im Anschluss daran kann die Feedpumpe zusammen mit

einer Protokollierung der Messwerte wieder gestartet werden. Treten Unregelmäßigkeiten der Betriebsparameter auf muss durch Nachjustieren der Pumpen- und Druckeinstellungen entgegengewirkt werden. Um eine konstante Versuchsdauer von 1,5 h zu gewähren, müssen die Pumpen und die Ventile ständig nachgeregelt werden.

Bei Versuchsende wird der Dreiwegehahn wieder auf die Anfahrkühlfalle umgelegt. Die Versuchskühlfalle wird aus dem Kryostaten ausgebaut und aufgrund der leichtflüchtigen Komponenten sofort verschlossen. Für die Bestimmung des kondensierten Permeats wird die Kühlfalle abgetrocknet und abgewogen. Anschließend wird noch eine Probe für den Gaschromatographen gezogen um somit die Zusammensetzung bestimmen zu können. Um mit der neuen Feedmischung so rasch wie möglich starten zu können, wurde sie schon vorab bereitgestellt. Während Experimente mit dem binären Stoffgemisch zweimal pro Tag mit einem Durchfluss von 14,8 ml/min wiederholt werden, werden Versuche mit dem ternären Gemisch dreimal pro Tag mit den Durchflüssen von 15, 18 und 21 ml/min wiederholt.

#### 6.4.4 Abstellen der Anlage

Für ein ordnungsgemäßes Abstellen der Anlage muss darauf geachtet werden dass die Membran über Nacht auf jeden Fall im Stoffgemisch eingetaucht bleibt. Dafür wird am Ende des Versuchstages das Druckventil geschlossen wobei auch gleichzeitig die Pumpe für den Feedstrom beendet werden muss, damit es zu keiner Druckspitze kommt. Nacheinander können dann auch die Pumpen für den Feed- und Retentatstrom beendet werden, sowie beide Kryostaten und sämtliche Heizplatten ausgeschaltet werden. Ebenso kann im Anschluss daran das Kühlwasser wieder abgedreht werden. Da es sich um ein leichtflüchtiges Komponentengemisch handelt, sollte zudem darauf geachtet werden, dass der Dreiwegehahn richtig abgesperrt ist.

### 6.5 Problembhebung

Vor Beginn der Versuchsdurchführung wurde eine vollständige Wartung der Anlage durchgeführt. Im Zuge dessen wurden der Vakuumschlauch, sämtliche O-Ring-Dichtungen, das Druckhalteventil sowie die Kühlflüssigkeit im Kryostaten erneuert. Weiters wurde die Kupferplatte die in vorangegangenen Versuchen verformt wurde, bearbeitet und somit wieder passgenau mit der Aussparung abgestimmt. Ebenso wurde

aufgrund von anfänglich immer wieder auftretenden Temperaturschwankungen des Feedstromes der Temperatursensor ausgetauscht.

### **Dampfblasen**

Um Dampfblasen im System zu vermeiden, sollte bereits zu Beginn darauf geachtet werden, dass nicht wie zuvor in den Arbeiten von Winkler (31) und Forstinger (13) beschrieben, die Pumpen erst gestartet werden wenn die Temperaturen der Heizmedien erreicht sind, sondern sie sollten bereits von Anbeginn des Anfahrprozesses dazu geschaltet sein. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, dass der Feedstrom kontinuierlich erwärmt wird und es somit zu keiner Bildung von Dampfblasen aufgrund von Verdampfung kommen kann.

### **Druckschwankungen**

Bei den Verdrängerpumpen sollte unbedingt auf eine horizontale Lage geachtet werden, um somit das Auftreten von Plug Flow schon im Vorhinein zu vermeiden. Hauptmerkmal dieser Strömungsform sind die unterschiedlich auftretenden Geschwindigkeiten zwischen Wandnähe und Achsennähe, die zu Druckschwankungen im System führen können und somit das Ergebnis beeinflussen.

### **Undichte Membran**

Bei den Membranen sollte auf eine fachgerechte Lagerung sowie Handhabung geachtet werden, um Beschädigungen an der aktiven Schicht ausschließen zu können. Kommt es dennoch zu Rissen in der Membranoberfläche so macht sich dies häufig durch einen erhöhten Fluss an Permeat bemerkbar. Durch eine zusätzliche Kontrolle der neuen Membranblätter vor Versuchsbeginn kann auch diese Problemstellung behoben werden.

### **Kryostatkühlung**

Um den Beweis zu erbringen, dass bei einer Temperatur von  $-42\text{ °C}$  eine ausreichende Kühlleistung vorliegt, wurden die Dampfdrücke der einzelnen Komponenten mit Hilfe der Antoinegleichung berechnet, siehe Formel 6.5.

$$\log (P/mmHg) = A - \frac{B}{C+t} \quad (6.5)$$

Eine optimale Kondensation kann nur dann gewährleistet werden, wenn die Dampfdrücke den Permeatdruck von 50 mbar nicht überschreiten. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht sind alle drei Stoffkomponenten weit genug von der kritischen Druckgrenze entfernt, wodurch Einbußen durch fehlende Kühlleistung ausgeschlossen werden können.

**Tabelle 5: Dampfdrücke der einzelnen Komponenten in mbar**

<b>Komponente</b>	<b>Dampfdruck [mbar]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>
Methanol	2,21	-40
Methylacetat	14,78	-13
Methylformiat	24,58	-40

## 7. ANALYTIK

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Probenanalysen erfolgten ausschließlich durch den im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Gaschromatographen.

### 7.1.1 Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie (GC) handelt es sich um ein Analyseverfahren bei der ein Gemisch in seine einzelnen Stoffkomponenten aufgespalten wird. Die Analysemethode erfolgt dabei an Hand von stoffspezifischen Verteilungsgleichgewichten, die zwischen einer gasförmigen mobilen Phase (Trägergas) und einer festen stationären Phase aufgetrennt werden. Als Trägergase, auch Spülgase bezeichnet, dienen hauptsächlich Inertgase wie Helium, Stickstoff oder Wasserstoff. Weiters ist der GC nur auf Stoffkomponenten anwendbar die gasförmig sind oder unzersetzt verdampfen, kurz gesagt, thermostabil sind. Wie in Abbildung 20 zu erkennen ist, wird die Probe durch eine Injektionspritze in einen Einspritzblock eingebracht, stark erhitzt und zum Verdampfen gebracht. Das Trägergas wird mittels Druck in das System eingebracht und transportiert dabei das dampfförmige Stoffgemisch in die Trennsäule, wo die stationäre Phase unbeweglich vorliegt. Abhängig von physikalischen Eigenschaften des Gemisches wird es unterschiedlich gut von der stationären Phase zurückgehalten. Hinzu kommt dass die mobile Phase weder gegenüber der Probe noch gegenüber der stationären Phase Wechselwirkungen aufweist. Die Wahl der stationären Phase wird so getroffen, dass sie der Polarität der Probe ähnelt.

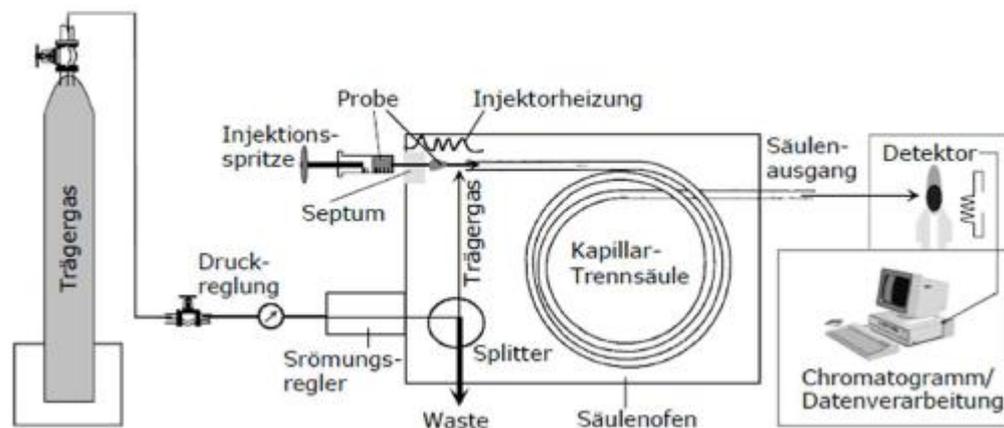
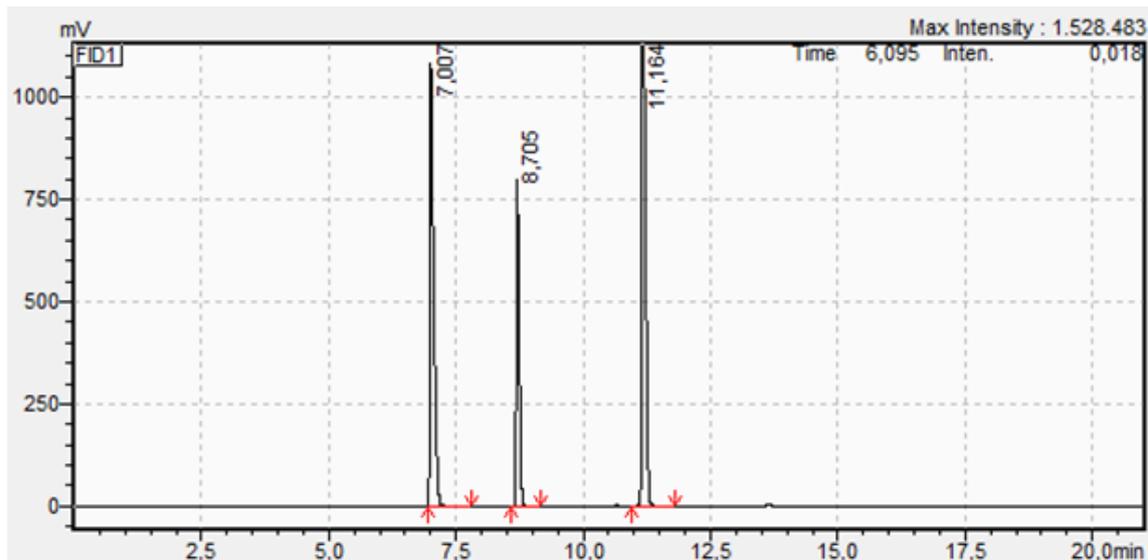


Abbildung 20: Aufbau eines Gaschromatographen (33)

Die Auftrennung selbst kann auf zwei Arten erfolgen, entweder gemäß ihrem Siedepunkt oder aufgrund ihrer polaren Eigenschaft, wodurch auch Komponenten mit sehr ähnlichen Siedepunkten ausgewertet werden können.

Beim Durchströmen des Detektors werden die einzelnen Stoffkomponenten erfasst und in einem Gaschromatogramm dargestellt, siehe Abbildung 21. Die Retentionszeit entspricht dabei der Durchflussdauer der Komponenten durch die Trennsäule. (32) (33)



**Abbildung 21: Gaschromatogramm der Komponenten Methanol, Methylformiat und Methylacetat**

Je nachdem um welchen Detektor es sich handelt, wird zwischen massenstrom- und konzentrationsempfindlich unterschieden. Zu den am häufigsten eingesetzten Gaschromatographen zählen der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und der Flammenionisationsdetektor (FID).

Der WLD ist sowohl konzentrationsempfindlich als auch für alle Stoffgemische universell anwendbar. Wie in Abbildung 22 zu erkennen ist, besteht dieser aus einem thermostatisierten Metallblock der sich aus zwei identischen Messzellen aufbaut. Während eine Zelle mit der zu analysierenden Probe durchströmt wird, wird die zweite Messzelle für Vergleichszwecke mit reinem Trägergas durchströmt. Durch eine Erhöhung der Temperatur mit Hilfe eines Heizdrahtes kann dann die Wärmeleitfähigkeit der durchströmenden Proben mit dem des reinen Trägergas verglichen werden. Der Unterschied zwischen den beiden Gasen wird als Signal aufgezeichnet und ist der Probenkonzentration im Trägergas proportional. (34)

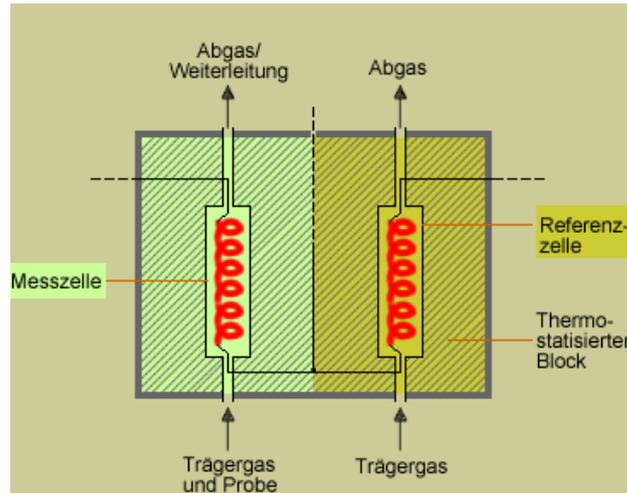


Abbildung 22: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (40)

Beim FID handelt es sich um einen massenstromabhängigen Detektor der zur Messung von organischen Verbindungen eingesetzt wird. Je mehr Kohlenstoffatome ein Molekül besitzt, desto stärker ist der Ausschlag des Detektors. Da es sich bei dem FID um keinen universell anwendbaren Detektor handelt, können chemische Verbindungen wie Wasser,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  usw. nicht oder nur teilweise detektiert werden.

Das Messprinzip erfolgt durch die elektrische Leitfähigkeit einer Wasserstoffflamme, die anhand zweier Elektroden generiert wird, siehe Abbildung 23. Die von der Säule kommende organische Substanz wird bei der Verbrennung ionisiert und verändert somit die Leitfähigkeit proportional zur Probenmenge wodurch eine Darstellung mittels Peak ermöglicht wird. (32)

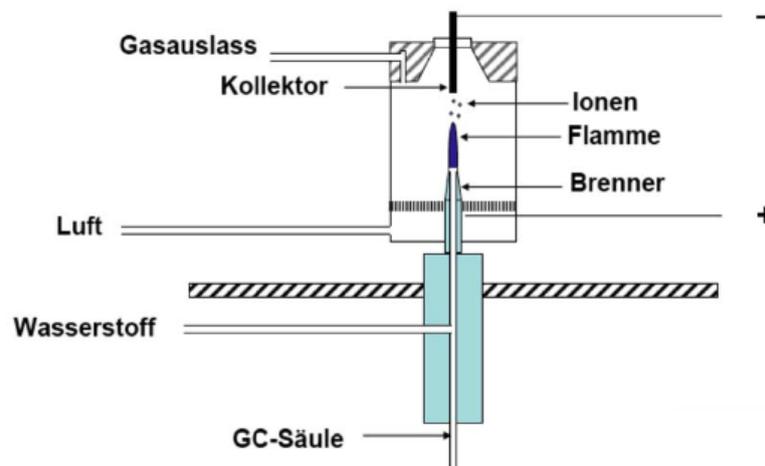


Abbildung 23: Flammenionisationsdetektor (32)

Die Analyse der in dieser Arbeit erstellten Proben erfolgte mit einem Gerät des Typs Shimadzu GC-2010 Plus. Die dabei verwendete Trennsäule besteht aus einer gepackten Quarzglaskapillarsäule mit einer Länge von 30 m und einem Durchmesser von 0,53  $\mu\text{m}$ .

Durch ein zusätzliches Splitinjektionssystem kann eine Teilung des Stoffgemisches erzielt werden, wodurch dann auch kleine Volumina vermessen werden können

Da ein FID gegenüber einem WLD um bis zu  $10^3$  mal empfindlicher ist, wurde dieser für die Auswertung der Versuchsergebnisse bevorzugt.

Die wichtigsten Betriebsparameter sind in Tabellen 6-8 ersichtlich.

**Tabelle 6: Wärmeleitfähigkeitsdetektor**

Temperatur	280	°C
Sampling Rate	40	ms
Strom	70	mA
Makeup-Fluss	8	ml/min
Analysedauer	21,1	min

**Tabelle 7: Flammenionisationsdetektor**

Temperatur	280	°C
Sampling Rate	40	ms
Makeup-Fluss	30	ml/min
H <sub>2</sub> Fluss	40	ml/min
Luft-Fluss	400	ml/min

**Tabelle 8: Injektor**

Injektionsmenge	0,4	$\mu\text{l}$
Trägergas	Helium	-
Temperatur	240	°C
Druck	21,3	kPa
Gesamtfluss	139,8	ml/min
Spülfluss	3	ml/min
Splitverhältnis	30	-

## 8. ERGEBNISSE

Im folgenden Kapitel werden einerseits die experimentellen Ergebnisse über das binäre Stoffsystem Methanol/Methylacetat und andererseits über das ternäre Stoffsystem Methanol/Methylacetat/Methylformiat präsentiert und diskutiert.

Aufgrund von Unregelmäßigkeiten in der Versuchsdurchführung (siehe Punkt 6.5) mussten Daten von der Auswertung ausgenommen werden. Im Anhang befindet sich ein Überblick über die gesamten Versuche mit einer Anmerkung zum Versuchsverlauf sowie weitere Daten und Ergebnisse. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden sämtliche Versuche mehrmals durchgeführt.

### 8.1 Das binäre Stoffgemisch

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse des binären Stoffsystems Methanol/Methylacetat bei ein Durchfluss von 14,8 ml/min dargestellt. Um eine Validierung bereits vorhandener Versuchsergebnisse dieses Systems durchzuführen, wurden bereits ermittelte Daten aus der Arbeit von Herrn Friesenbichler (11) herangezogen. Sämtliche dafür verwendete Daten wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, um somit auch eine Vergleichbarkeit sicherstellen zu können. Weiters wurde der Einfluss der Membranquellung auf die Trenncharakteristik über den Zeitraum einer Woche verfolgt.

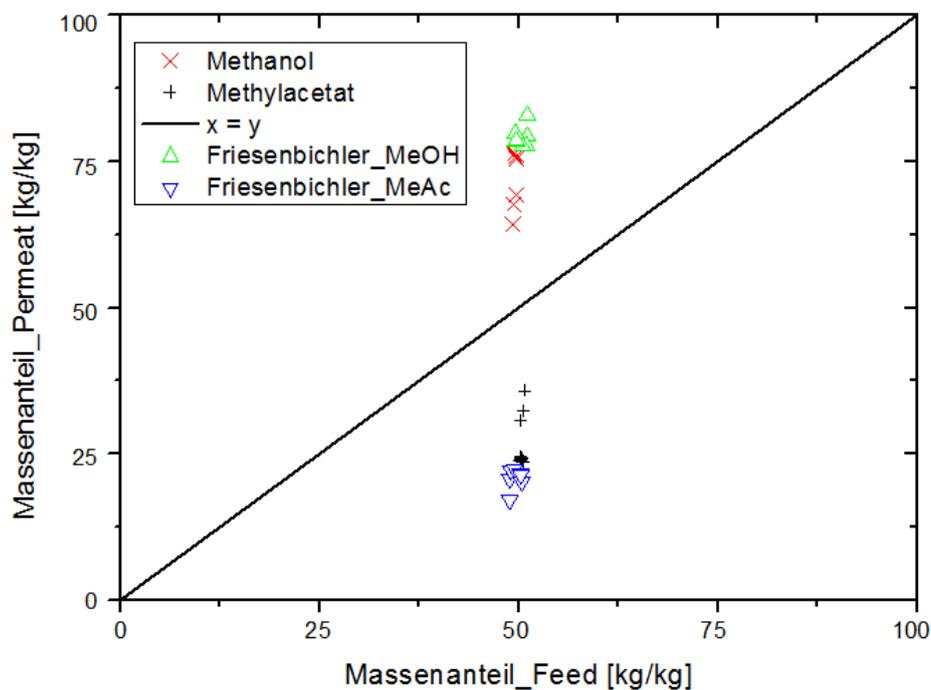
Wie in Abbildung 24 ersichtlich, ist die Trenncharakteristik des binären Gemisches in Form eines Selektivitätsdiagrammes dargestellt und entspricht der eines McCabe-Thiele Diagrammes. Die Abszisse in dieser Grafik kennzeichnet die im Feed enthaltenen Massenanteile an Methanol bzw. Methylacetat, während die Ordinate den korrespondierenden massenbezogenen Gehalt an Methanol und Methylacetat im Permeat kennzeichnet.

Die Diagonale  $x = y$  dient lediglich als Hilfslinie und beschreibt den Fall, dass sowohl die Flüssigphase als auch die Dampfphase die gleiche Zusammensetzung besitzen. Entlang dieser Linie besitzen beide Stoffkomponenten die gleiche Flüchtigkeit und können somit weder durch eine Destillation noch durch eine Rektifikation getrennt werden.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass ein erhöhter Permeatmassenfluss von Methanol gegenüber Methylacetat vorliegt. Zurückzuführen ist dies einerseits auf die höhere Polarität von Methanol und der damit im Zusammenhang stehenden stärkeren Quellung der hydrophilen Membran und andererseits durch das kleinere Molekülvolumen, wodurch

die Permeation durch die Membran von Methanol gegenüber Methylacetat erleichtert wird, siehe Tabelle 1 und 2.

Hinzu kommt, dass anhand der Versuchsdaten von Herrn Friesenbichler (11) eine vergleichbare Übereinstimmung mit dem für diesen Versuchsfall ermittelten Ergebnissen erzielt werden konnte. Die drei punktuell auftretenden Abweichungen von ca. 8% sind das Ergebnis einer Versuchswoche, die infolge von Mikrorissen in der Membran entstanden sein könnten. Ein Indiz dafür ist der leicht erhöhte Fluss durch die Membran (siehe Abbildung 25, Woche 1), welcher gleichzeitigen mit einer Abnahme der Selektivität einhergeht. Ein möglicher Grund dafür könnte der Austausch des Druckventiles darstellen, wodurch es zu einer partiellen Austrocknung der Membran kommen konnte.



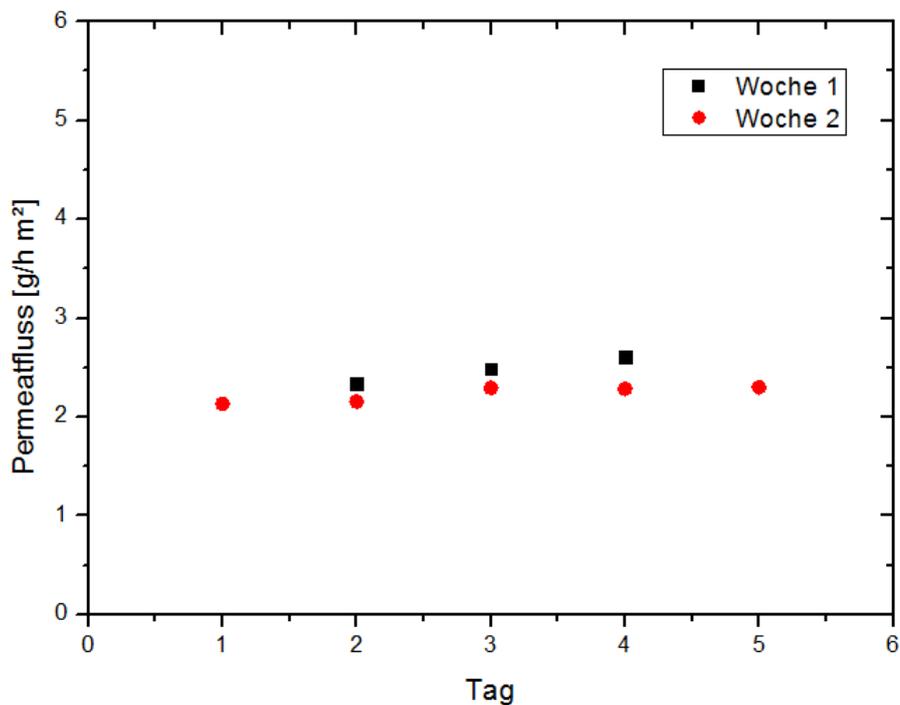
**Abbildung 24: Selektivitätsdiagramm des binären Gemisches MeOH/MeAc bei 50 gew.-% MeOH;  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=1,5\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70**

Der Einfluss der Membranquellung über eine Dauer von einer Woche kann aus Abbildung 25 entnommen werden. Wie hier dargestellt wurde eine Doppelbestimmung an zwei verschiedenen Wochen durchgeführt. Dabei nimmt der Permeatfluss über die erste Woche um 11,8 % und über die zweite Woche um 7,8 % zu. Basierend auf der Tatsache, dass die Membran über Nacht in dem binären Stoffgemisch gelagert werden muss, um somit eine

einheitliche Vorbehandlung der Membranen auch über die Dauer einer Woche sicherzustellen, kommt es anhand von Quellungsphänomenen zu einem Weiterquellen der Membran. Dadurch wird der Permeatdurchgang begünstigt.

Diese Eigenschaft kann auf die Abnahme der im Zusammenhang stehenden Barrierewirkung zurückgeführt werden, wodurch es zu einer Auflockerung der Polymerketten kommt und der Permeatfluss durch die Membran zunimmt. Die Zunahme des Flusses führt jedoch auch gleichzeitig zu einer verminderten Aufkonzentrierung von Methanol im Permeat und somit zu einer Abnahme der Trennschärfe.

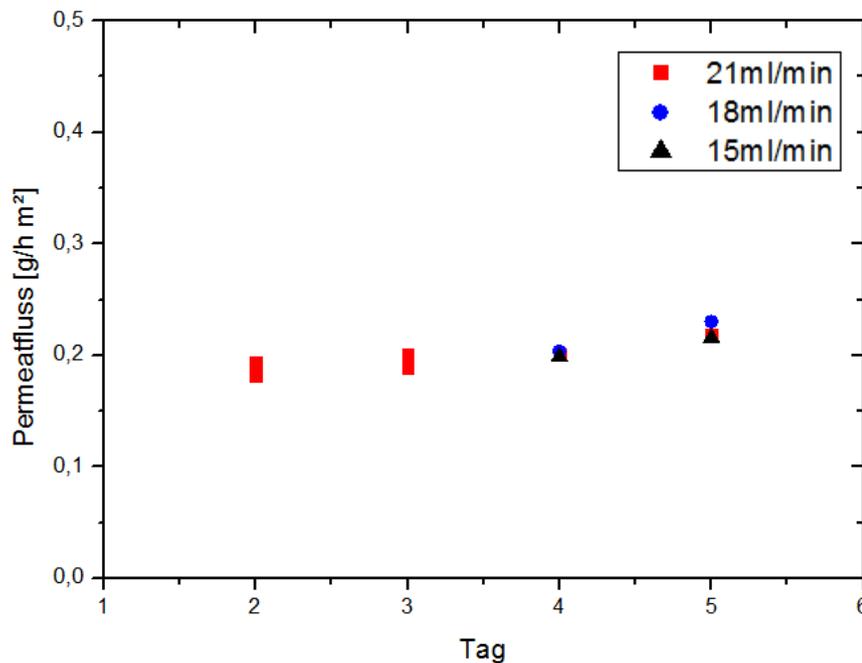
Der um fast 10 % erhöhte Permeatfluss von Woche 2 auf Woche 1 kann wie bereits oben erwähnt, auf Mikrorisse in der Membran zurückgeführt werden.



**Abbildung 25: Permeatfluss des binären Gemisches MeOH/MeAc über die Woche bei 50 gew.-% MeOH; T=50 °C,  $p_{\text{Feed}}=1,5$  bar,  $p_{\text{permeat}}=50$  mbar, Membran PERVAP™ 4155-70**

## 8.2 Das ternäre Stoffgemisch

Während die Versuche mit dem binären Stoffgemisch bei einem Durchfluss von 14,8 ml/min durchgeführt wurden, wurden sämtliche Versuche für das ternäre Stoffgemisch mit den Durchflüssen von 15, 18 und 21 ml/min betrachtet. Wie in Abbildung 26 dargestellt, soll dabei der Einfluss der unterschiedlichen Flussraten auf die Trenncharakteristik untersucht werden. Mit Hilfe der Reynoldszahlen (siehe Formel 8.1) und der dargestellten Grafik, kann jedoch ein maßgeblicher Einfluss der unterschiedlichen Durchflussmengen widerlegt werden. Ähnlich wie beim binären Stoffgemisch nahm zwar der Permeatfluss über die Woche im Durchschnitt um 9,8 % zu, aber ein Zusammenhang zwischen der Steigerung der Feedmenge mit der Permeatmenge konnte nicht erkannt werden.



**Abbildung 26: Permeatfluss des ternären Gemisches MeOH/MeA/MF über die Woche bei 20 gew.-% MeOH und 40 gew.-% MeAc;  $T=50\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70**

Die Reynoldszahl ist eine dimensionslose Kennzahl und dient zur Bestimmung der Strömungscharakteristik. Je nachdem ob eine laminare ( $Re < 2300$ ) oder eine turbulente Strömung ( $Re > 2300$ ) vorliegt, kann es zum Auftreten von Verwirbelungen im Strömungskanal kommen, die den Pervaporationsvorgang positiv beeinflussen können. Wie aus den Arbeiten von Sampranpiboon et al. (35), Trägårdh et al. (36) (37), und Lei Li

et al. (38) hervorgeht, kann durch eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit des Feeds eine Steigerung des Permeatflusses erzielt werden. Zurückzuführen ist dies auf die Erhöhung der hydrodynamischen Turbulenz über die Membran, wodurch es zu einer Abnahme bei der laminaren Grenzschichtdicke kommt und somit auch die Konzentrations- und Temperaturpolarisationen verringert werden. Je nach dem um welche Chemikalien bzw. um welche Membran es sich dabei handelt, variiert auch der Einfluss auf dem Permeatfluss. Die in der Literatur herangezogenen Reynoldszahlen erstrecken sich dabei stets über den laminaren Bereich von bis zu 1000 [-].

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, liegt im betrachteten Bereich kein Einfluss der Durchflussmenge vor und kann auch durch die in Tabelle 9 dargestellten Reynoldszahlen bestätigt werden. Aufgrund der Tatsache, dass das Ergebnis unabhängig von der Feedmenge ist (siehe Abbildung 26), wurden in weiterer Folge sämtliche Daten die über den Tag anhand von 3 Flussraten in der Reihenfolge von 15, 18 und 21 ml/min gesammelt wurden gemittelt.

Die Berechnung der Reynoldszahlen erfolgte anhand von Formel 8.1 und ist definiert als Verhältnis der Trägheitskraft zur Zähigkeitskraft. Sie setzt sich zusammen aus der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $v$ , dem hydraulischen Durchmesser  $d_H$ , der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$  des strömenden Mediums.

$$Re = \frac{v \cdot d_H \cdot \rho}{\eta} \quad [-] \quad (8.1)$$

**Tabelle 9: Reynoldszahlen bei unterschiedlichem Durchfluss**

Durchfluss	Reynoldszahl
15 [ml/min]	30,73 [-]
18 [ml/min]	36,87 [-]
21 [ml/min]	43,02 [-]

In Abbildung 27 sind sämtliche für die Diskussion herangezogenen Versuche bei unterschiedlichem Methanolgehalt in einem Dreiecksdiagramm dargestellt. Wie darauf zu erkennen ist, wurde dabei die Feedzusammensetzung mit der Zusammensetzung des Permeats aufgetragen und miteinander verbunden.

Die Änderung des Stoffgemisches wurde mit Hilfe der Pfeile gekennzeichnet und zeigt immer von Seiten niedrigerer Methanolkonzentration (Feed) in Richtung höherer Konzentration (Permeat). Die Zusammensetzungen von Feed und Permeat werden aufgrund der besseren Darstellung in Massenanteilen angegeben, wobei sich im Anhang auch Dreiecksdiagramme mit den Zusammensetzungen in Molanteilen befinden, siehe Abbildungen 39-41.

Wie bereits in den vorangegangenen Arbeiten von Arzberger (16), Winkler (31), Friesenbichler (11) und Forstinger (13) anhand eines binären Stoffgemisches von MeOH/MeAc sowie des ternären Stoffgemisches MeOH/MeAc/MF gezeigt werden konnte, nimmt auch im ternären Stoffgemisch die Selektivität mit sinkendem Methanolgehalt im Feed zu.

Eine Ausnahme davon bilden die Feedzusammensetzungen zwischen 30 und 40 gew.-% Methanol, die gegenüber einem Methanolgehalt von 20 und 45-50 gew.-% eine um bis zu 12 % verringerte Selektivität vorweisen. Dies zeigt sich auch im Dreiecksdiagramm durch die längeren Pervaporationslinien bei einem Gehalt von 20 gew.-% Methanol im Vergleich zu 40 gew.-% wieder. Besonders bei einem Methanolgehalt von 20 gew.-% weist die Endzusammensetzung des Permeats eine sehr hohe Konzentration an Methanol (97,5 gew.-%) auf und nur noch geringe Mengen an Methylformiat (0,5 gew.-%) und Methylacetat (1,9 gew.-%). Diese Eigenschaft beruht auf der Tatsache, dass polare Komponenten bei hydrophilen Membranen zu einer Auflockerung der Polymerketten führen und somit die Barrierewirkung senken. In diesem Versuchsfall stellt Methanol die polare Komponente dar. Methylacetat und Methylformiat haben im Gegensatz dazu kaum Einfluss auf die Quellwirkung. Nimmt also der Gehalt an Methanol im Feed ab, so verdichtet sich auch die Molekülstruktur der eingesetzten Membran. In weiterer Folge führt dies zu einer höheren Selektivität der polaren Komponente während es zu einem erschwerten Durchgang der unpolaren Komponenten kommt.

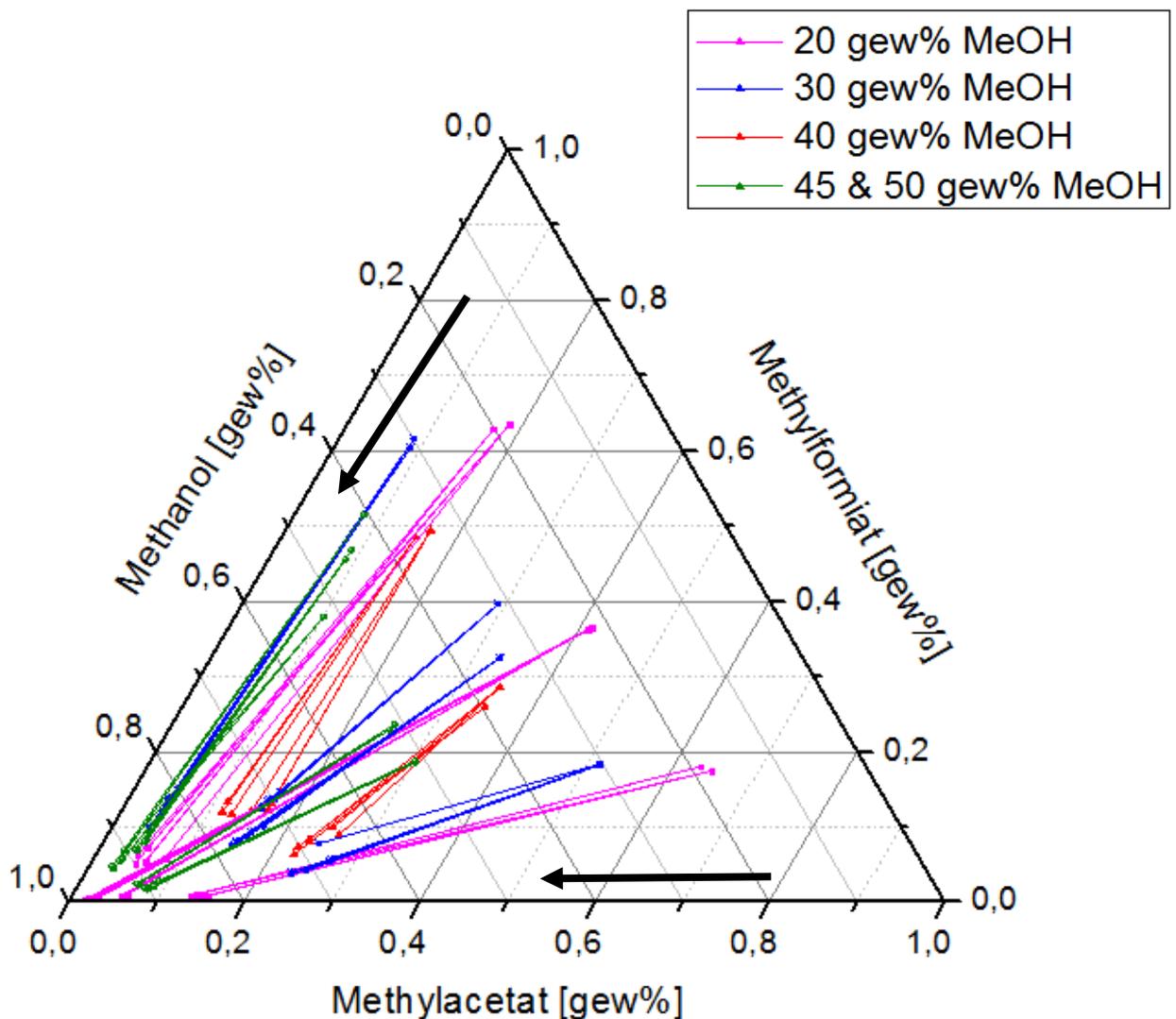


Abbildung 27: Feed- und Permeatzusammensetzungen bei unterschiedlichem Methanolgehalt im Feed, die Pervaporationslinien zeigen vom Feed zum Permeat (durch Pfeile gekennzeichnet);  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

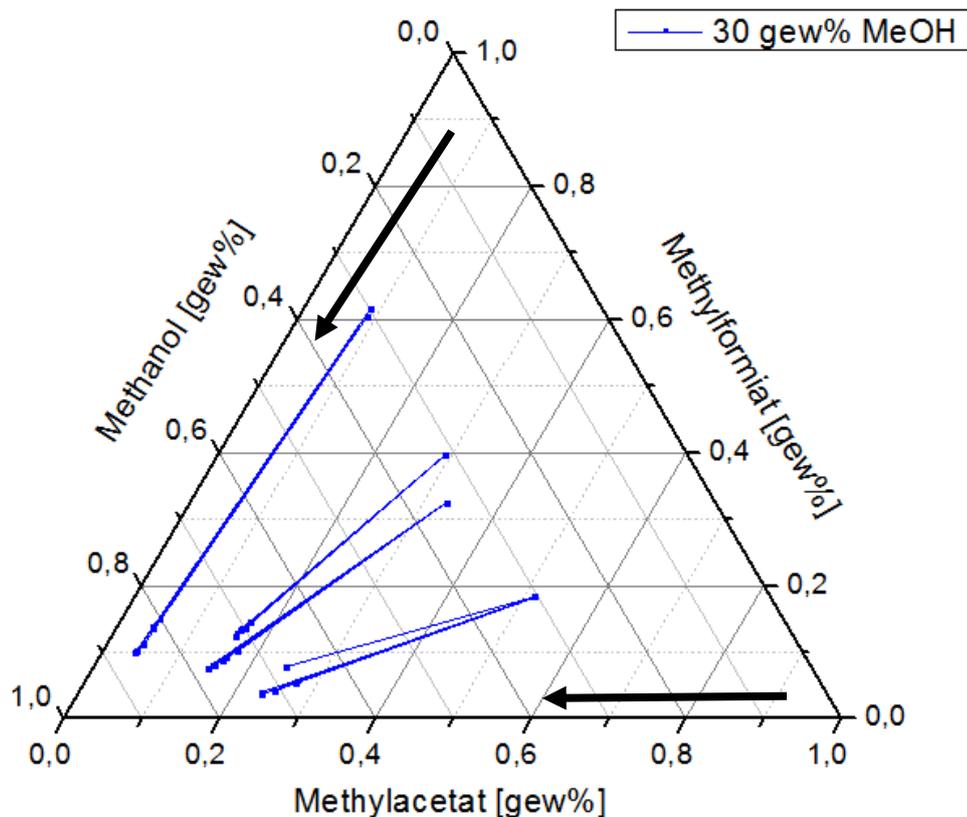
Die Trennschärfe definiert die Fähigkeit einer Membran eine möglichst hohe Aufkonzentrierung der gewünschten Komponente aus einem Stoffgemisch zu erzielen. In diesem Versuchsfall charakterisiert sie somit, die höchste Anreicherung von Methanol im Permeat bezogen auf die Konzentration im Feed. Wie es anhand des Beispiels von 30 gew.-% Methanol im Feed zu erkennen ist, erscheint es so, dass bei gleichbleibender Methanolkonzentration im Feed die Trennleistung mit steigender Methylformiat- und sinkendem Methylacetatkonzentration um bis zu 16 % zunimmt, siehe Abbildung 28. Weiters kann anhand der in Tabelle 10 dargestellten Zusammensetzungen von Feed und Permeat ein gegenläufiges Verhalten von Methylacetat und Methylformiat beobachtet

werden. Es scheint so, dass mit sinkendem Gehalt an Methylacetat im Feed die dazugehörige Konzentration im Permeat zunimmt, wohingegen bei steigendem Gehalt von Methylformiat im Feed die Konzentration im Permeat sinkt.

Dieser Trend kann mit Ausnahme der Feedzusammensetzung von 20 gew.-% Methanol, bei allen MeOH-Feedgehalten erkannt werden. Dies kann letztlich auf den Dampfdruck von Methylformiat zurückgeführt werden, wodurch gilt, je höher der Dampfdruck desto höher ist auch dessen Flüchtigkeit. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, weist Methylformiat, im Gegensatz zu Methylacetat mit 14,78 mbar und Methanol mit 2,21 mbar, einen Dampfdruck von 24,58 mbar vor. Da Methylformiat somit besonders leichtflüchtig ist, könnten geringe Mengen einerseits durch die Vakuumpumpe mit abgesaugt werden oder beim Öffnen der Kühlfalle bzw. beim Ziehen der Probe verloren gehen, was zu einer scheinbar höheren Trennschärfe führt. Die höchste Trennschärfe konnte wie in der Abbildung 27 ersichtlich, bei 20 gew.-% Methanol und bei einem Gehalt von 40 gew.-% Methylacetat und 40 gew.-% Methylformiat erzielt werden. Die Permeatzusammensetzung aus dieser Versuchsdurchführung ergab eine Reinheit von 97,6 gew.-% Methanol bei 0,5 gew.-% Methylformiat und 1,9 gew.-% Methylacetat.

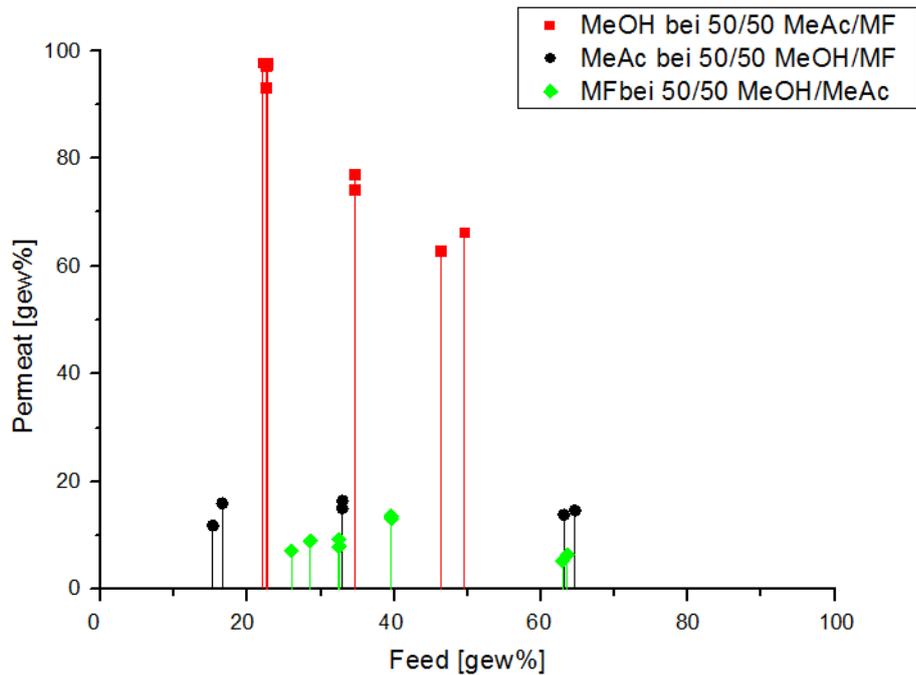
**Tabelle 10: Feed- und Permeatzusammensetzung bei einem Methanolgehalt von 30 gew.-%**

Feed			Permeat		
MeOH	MeAc	MF	MeOH	MeAc	MF
30	52	18	72	4	24
34	33	33	78	7	15
31	40	29	72	12	16
30	9	61	86	10	4



**Abbildung 28: Feed- und Permeatzusammensetzungen bei 30 gew.-% Methanolgehalt im Feed, die Pervaporationslinien zeigen vom Feed zum Permeat (durch Pfeile gekennzeichnet);  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70**

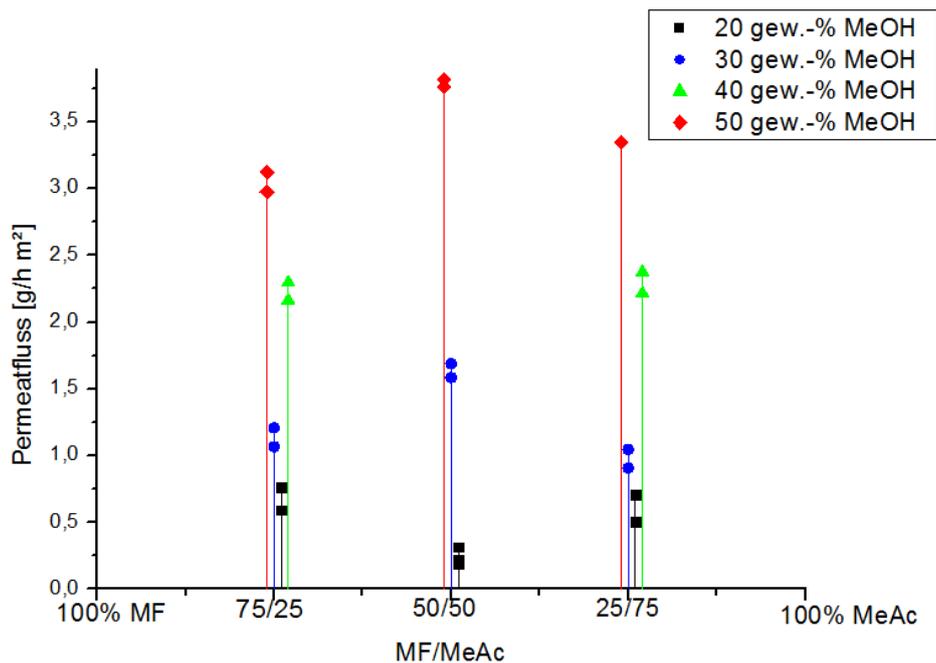
Die Erkenntnis, dass mit sinkendem Methanolgehalt im Feed die Trennschärfe an Methanol im Permeat erhöht wird, kann auch mit Abbildung 29 bestätigt werden. Wie aus der Grafik ersichtlich ist, wird auf der Abszisse der Feedgehalt einer variierten Komponente aufgetragen, während die beiden weiteren Komponenten in einem Mischungsverhältnis von 50/50 zueinander stehen. Der Permeatgehalt derjenigen Komponente, die im Feed variiert wurde, kann über die Ordinate abgelesen werden. In der dargestellten Abbildung ist ersichtlich, dass die Konzentration an Methanol im Permeat mit zunehmender Methanolkonzentration im Feed, abnimmt. Bei einer Feedkonzentration zwischen 15 gew.-% und 65 gew.-% weist dahingegen das Permeat konstante Anteile von im Mittel 1,6 gew.-% an Methylacetat und von im Mittel 1,0 gew.-% an Methylformiat auf. Der geringere Anteil an Methylformiat im Permeat gegenüber Methylacetat könnte dabei, wie bereits erläutert, auf unumgängliche, prozessbedingte Verluste zurückzuführen sein, die aufgrund der Leichtflüchtigkeit von Methylformiat entstehen.



**Abbildung 29: Feed- und Permeatzusammensetzung des ternären Gemisches;**  
 **$T=40\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70**

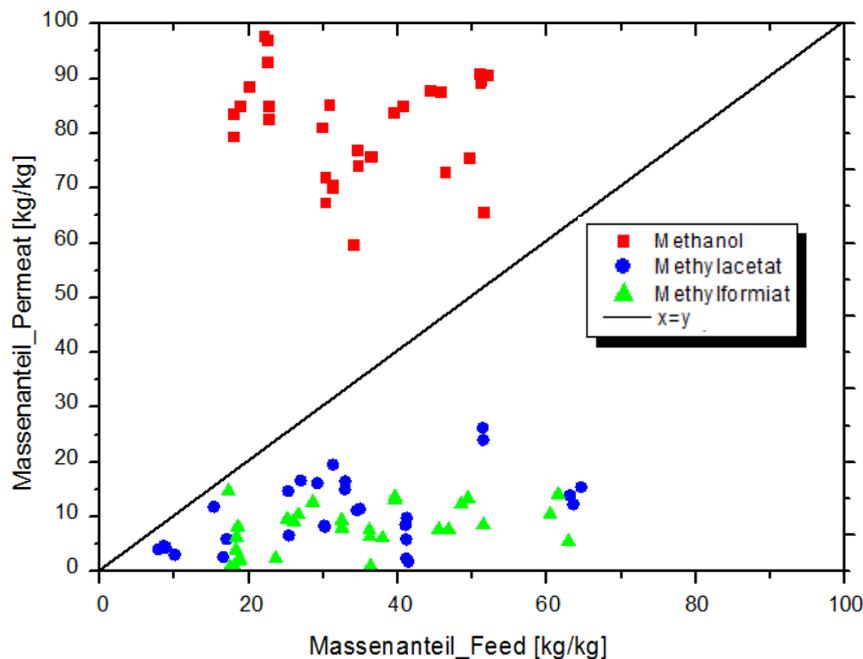
Während die Methanolkonzentration im Permeat bei sinkendem Methanolgehalt im Feed steigt, nimmt dahingegen die Menge an Permeat und somit auch der Fluss durch die Membran ab, siehe Abbildung 30. In der Abbildung wird der Gesamtpermeatfluss für verschiedene Methanolfeedgehalte gegen das Feedverhältnis von Methylformiat zu Methylacetat von 75/25, 50/50 und 25/75 aufgetragen.

Mit sinkender Konzentration an bevorzugt permeierender Komponente im Feed sinkt auch der Fluss durch die Membran. Eine Unterschreitung von 20 gew.-% Methanol im Feed hat bei diesem Versuchsablauf zufolge, dass eine zu geringe Menge an Permeat für die Auswertung mittels Gaschromatographie zustande kommt. Ein klarer Trend hinsichtlich des Methylacetat/Methylformiat Feedverhältnisses konnte nicht abgelesen werden. Der maximale Permeatfluss von  $3,81\text{ g}/(\text{h m}^2)$  wird bei einem Ausgangsgehalt von 50 gew.-% Methanol und einem Mischungsverhältnis von 50 % Methylformiat und 50 % Methylacetat erreicht. Die niedrigsten Permeatflüsse bei einer Zusammensetzung von 20 gew.-% Methanol liegen bei  $0,19\text{ g}/(\text{h m}^2)$ .



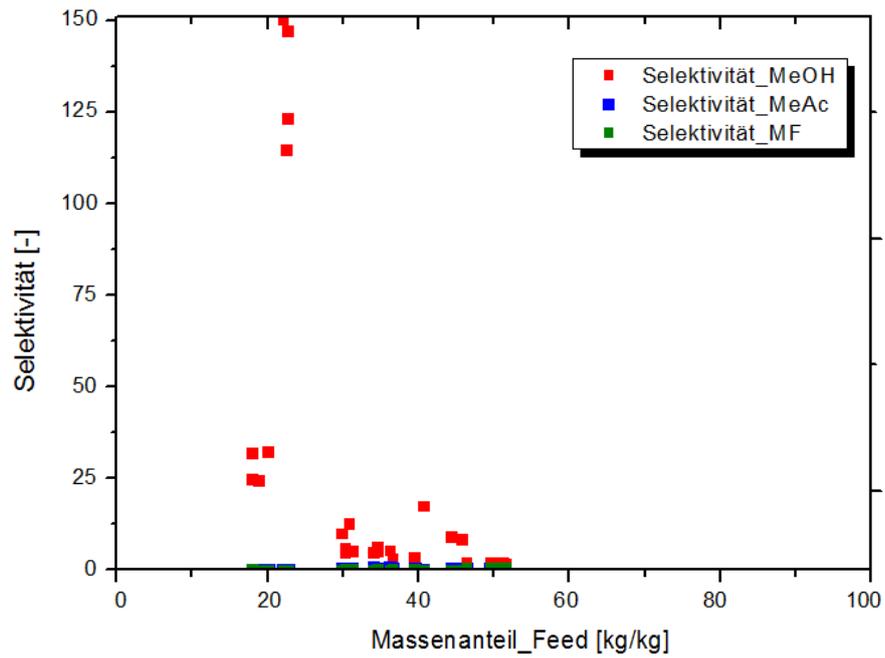
**Abbildung 30: Permeatfluss bei unterschiedlichem Methanolgehalt und einer MF/MeAc- Zusammensetzung von 75/25, 50/50 und 25/75; T=40 °C,  $p_{\text{Feed}}=2$  bar,  $p_{\text{permeat}}=50$  mbar, Membran PERVAP™ 4155-70**

In Abbildung 31 wird die Trenncharakteristik des ternären Gemisches in Form eines McCabeThiele ähnlichen Diagrammes dargestellt. Wie bereits in Abbildung 24 für das binäre Stoffgemisch festgestellt wurde, liegt auch hier ein erhöhter Massenfluss von Methanol gegenüber Methylacetat und Methylformiat vor. Das dabei auftretende Rückhaltevermögen der hydrophilen Membran auf die beiden Ester ist bei allen untersuchten Konzentrationen, auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Substanzen zurückzuführen. Gekennzeichnet wird diese Eigenschaft einerseits durch die höhere Polarität und andererseits durch das kleinere Molekülvolumen von Methanol, wodurch die Permeation durch die Membran begünstigt wird.



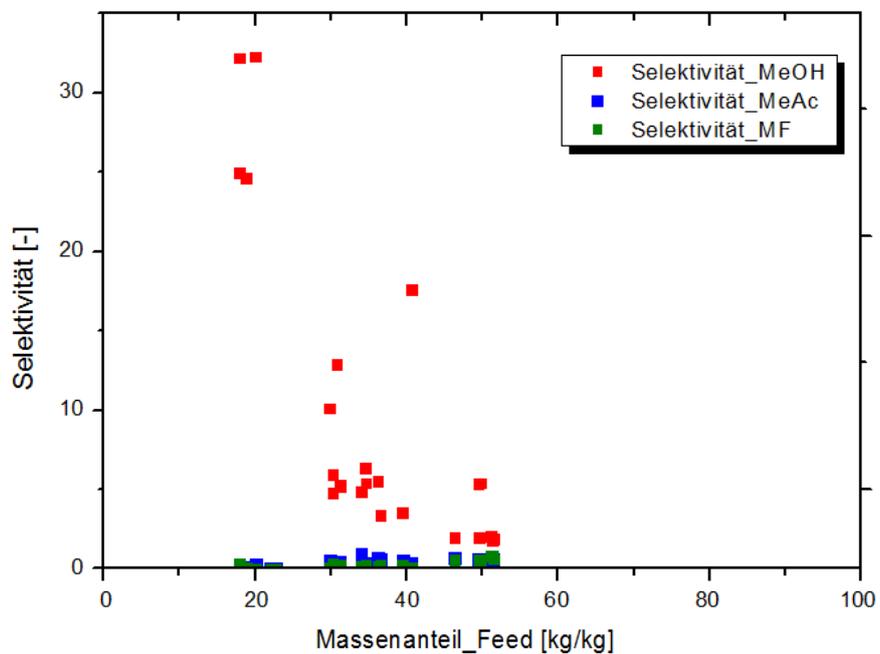
**Abbildung 31: Trenncharakteristik des ternären Gemisches MeOH/MeAc/MF;  
 $T=40\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70**

Die Methanolaufkonzentrierung kann auch mit Hilfe der Selektivität dargestellt werden. In Abbildung 32 wird der Massenanteil von Methanol im Feed auf der Abszisse gegen die dazugehörigen Selektivitäten der Stoffkomponenten auf der Ordinate aufgetragen. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass für dieselbe Feedmenge an Methanol, jedoch unterschiedliche Methylacetat- und Methylformiatmengen, die Selektivitäten von Methylacetat und Methylformiat immer viel geringer sind, als im Vergleich zu Methanol. Diese Erkenntnis ist wiederum ein Indiz dafür, dass eine ausgeprägte Barrierewirkung der aktiven Membranschicht gegenüber den beiden Estern besteht. Zurückzuführen ist dies wiederum auf die Polarität von Methanol sowie durch das kleinere Molekülvolumen von Methanol gegenüber den beiden Estern, siehe Tabelle 1-3. Die starke Streuung der Selektivität bei einem Methanolgehalt von 20 gew.-% ist aufgrund der geringen Konzentration von Methylacetat und Methylformiat im Permeat zurückzuführen. Infolge dessen erhöhen sich natürlich die Konzentrationen an Methanol, die sich schlussendlich auch in der Permeatzusammensetzung durch geringste Schwankungen stark bemerkbar machen können. Zur detaillierteren Darstellung der Versuche mit höherem Gehalt an Methanol und damit geringeren Selektivität ist in Abbildung 33 ein Ausschnitt von Abbildung 32 dargestellt



**Abbildung 32: Selektivität des ternären Gemisches**

$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70



**Abbildung 33: Ausschnitt der Selektivität des ternären Gemisches bei 20 gew.-% MeOH**

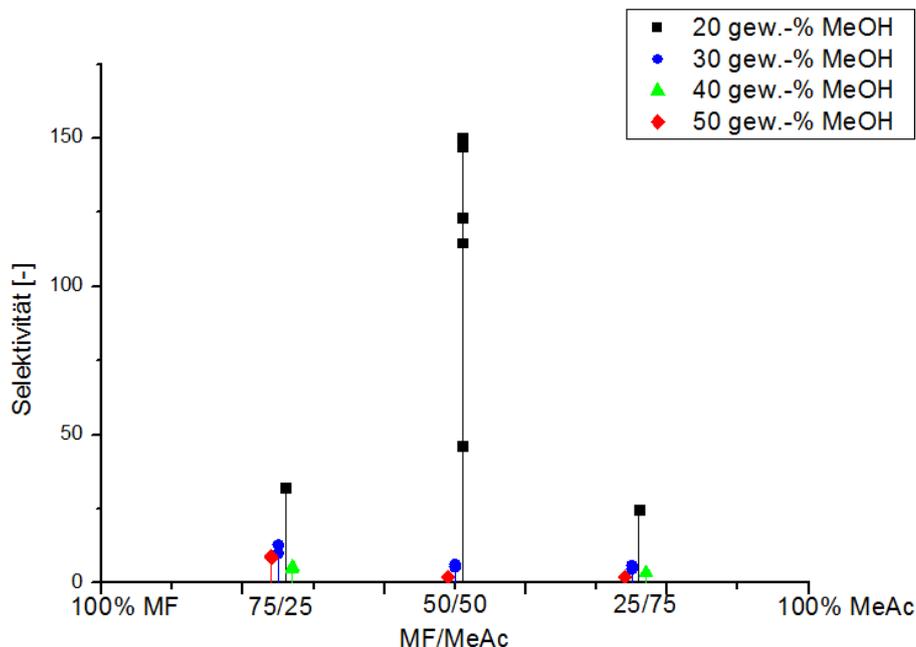
$T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

Weiters kann aus Abbildung 34 entnommen werden, dass mit steigendem Anteil an Methanol im Feed, die Selektivität sinkt. Wie bereits in der Arbeit von Winkler (31) erwähnt, kann auch hier der allgemeine Zusammenhang bestätigt werden, dass die Selektivität gegenüber dem Permeatfluss ein gegenläufiges Verhalten aufweist. In Richtung methanolreicher Bereiche nimmt somit die Selektivität aufgrund von Quellungseinflüssen ab, während der Fluss durch die Membran steigt.

Die beste Trennwirkung kann, wie bereits aus dem Dreiecksdiagramm zu erkennen ist, bei geringem Methanolanteil und bei einem 50/50-Verhältnis von Methylacetat zu Methylformiat erreicht werden. Wie aus Tabelle 11 ersichtlich ist, liegt die maximale Selektivität von Methanol bei einem Wert von 150, wohingegen die Werte von Methylacetat und Methylformiat in allen Versuchen immer unter 1 liegen.

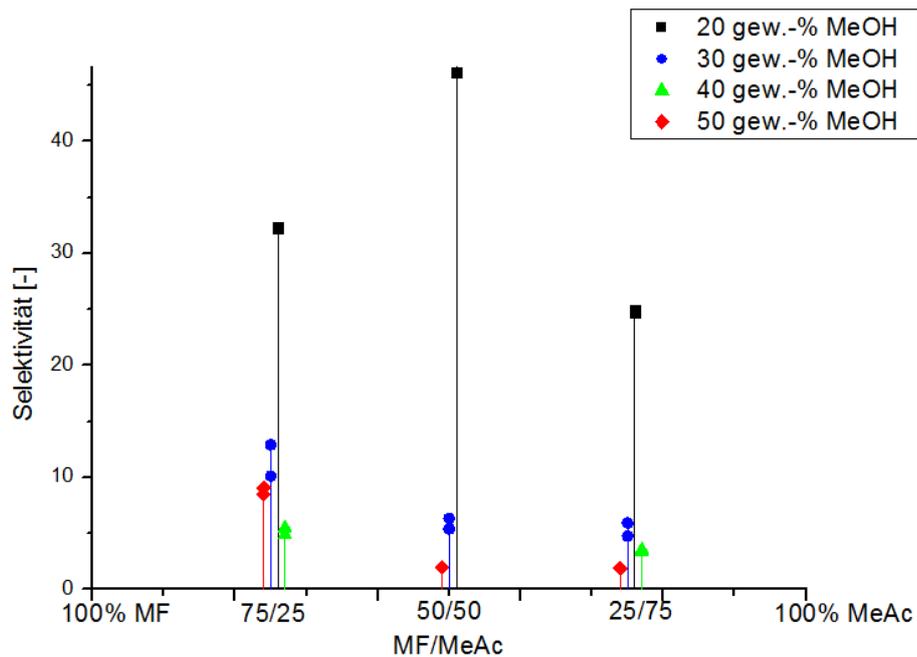
**Tabelle 11: Selektivitäten der Substanzen MeOH, MeAc und MF bei  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70**

	MeOH	MeAc	MF
<b>Minimum der Selektivität</b>	1,84	0,03	0,01
<b>Maximum der Selektivität</b>	150,34	0,96	0,62



**Abbildung 34: Selektivität bei unterschiedlichem Methanolgehalt und einer MF/MeAc- Zusammensetzung von 75/25, 50/50 und 25/75 im Feed;  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70**

In Abbildung 35 wird ein vergrößerter Ausschnitt der Selektivität von Abbildung 34 dargestellt. Wie hier ersichtlich ist, scheint es, dass mit steigendem Gehalt an Methylformiat und mit sinkendem Gehalt an Methylacetat die Selektivität zunimmt. Zurückzuführen ist dies, wie bereits erläutert, auf eine erhöhte Flüchtigkeit von Methylformiat wodurch es zu einer scheinbaren Erhöhung der Selektivität kommt.



**Abbildung 35: Ausschnitt der Selektivität bei unterschiedlichem Methanolgehalt und einer MF/MeAc- Zusammensetzung von 75/25, 50/50 und 25/75 im Feed bei 20 gew.-% MeOH; T=40 °C, p<sub>Feed</sub>=2 bar, p<sub>permeat</sub>=50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70**

## 9. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Leistungsfähigkeit eines pervaporativen Trennprozesses anhand des Gemisches Methanol/Methylacetat/Methylformiat zu quantifizieren. Die Besonderheit des dabei verwendeten Stoffgemischs liegt in der Überwindung eines Tiefsiedeazeotropes zwischen Methanol und Methylacetat, welches anhand einer konventionellen Destillation nicht trennbar ist.

Die Durchführung erfolgte mit Hilfe einer hydrophilen Kompositmembran von Sulzer Chemtech AG des Types PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70, die zur Abtrennung stark polarer Chemikalien wie in diesem Fall Methanol, herangezogen wird.

Die Validierung der Versuchsdurchführung wurde mit dem binären Gemisch MeOH/MeAc vor Beginn der Versuche mit dem Dreistoffsystem durchgeführt. Anhand einer Doppelbestimmung an zwei verschiedenen Wochen, konnte dabei ein annähernd konstantes Ergebnis in der Permeatzusammensetzung erzielt werden. Lediglich der Permeatfluss nahm über die Woche 1 um 11,8% und über die Woche 2 von 7,8% zu, die sich auf eine Abnahme der Barrierewirkung der Membran infolge der Auflockerung der Polymerketten über die Woche zurückzuführen lässt.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Feedzusammensetzung sowie der unterschiedlichen Durchflüsse auf die Selektivität und den Permeatfluss beurteilen zu können, wurde der Methanolgehalt im Ausgangsgemisch zwischen 20 und 50 Massenprozent variiert. Die dabei verwendeten Versuchsparameter wie Permeatdruck, Feedtemperatur, und waren sowohl beim binären als auch beim ternären Stoffgemisch über den gesamten Versuchszeitraum identisch. Das Dreistoffgemisch Methanol, Methylacetat und Methylformiat wurde bei einer Temperatur von 40 °C und den Feedflüssen von 15, 18 und 21 ml/min untersucht. Zusätzlich wurde die Membran vorab drei Tage lang in der Ausgangslösung zum Konditionieren vorgequollen, um stationären Betrieb und die Vergleichbarkeit mit einer im Betrieb befindlichen Anlage zu schaffen.

Bereits zu Beginn konnte der Einfluss der unterschiedlichen Feedflüsse hinsichtlich der Trennleistung mit Hilfe der Reynoldszahl ausgeschlossen werden und mit Hilfe von experimentellen Ergebnissen belegt werden.

Aus den Ergebnissen des ternären MeOH/MeAc/MF- Gemisches ist ersichtlich, dass die

Selektivität mit sinkendem Gehalt an Methanol im Feed zunimmt, während der Permeatfluss abnimmt. Selektivität und Permeatfluss weisen somit ein gegenläufiges Verhalten vor, die durch Quellungsphänomene ausgelöst durch Methanol, die polarste Komponente, innerhalb der Membran begünstigt werden.

Im Zuge der Versuchsdurchführung konnte die beste Trennleistung bei einem Methanolgehalt von 20 gew.-% Methanol und einem Gehalt von jeweils 40 gew.-% Methylacetat und 40 gew.-% Methylformiat erreicht werden. Die Permeatzusammensetzung aus dieser Versuchsdurchführung ergab eine Reinheit von 97,6 gew.-% Methanol bei 0,5 gew.-% Methylformiat und 1,9 gew.-% Methylacetat, wohingegen der Fluss durch die Membran lediglich Werte zwischen 0,2 und 0,8 g/(h m<sup>2</sup>) erreichte.

Eine Absenkung des Methanolmassengehaltes im Feed auf unter 20% wäre prinzipiell möglich und würde eventuell zu noch besseren Ergebnissen führen, jedoch reduziert sich die Permeatmenge auf ein Minimum, was eine Auswertung mittels Gaschromatographen unmöglich macht.

Im Zuge dieser Arbeit konnte der Beweis erbracht werden, dass eine pervaporative Trennung des Dreistoffsystems Methanol, Methylacetat und Methylformiat mit methanolselektiven Membranen möglich ist und auch das Tiefsiedeazeotrop überschritten werden kann. Eine aufwendige Trennung wie sie sonst durch eine Extraktion oder unter Zugabe von Schlepptmitteln durchgeführt wird, kann somit umgangen werden.

## 10. VERZEICHNISSE

### 10.1 Literaturverzeichnis

1. *Reaktive Trennung von Essigsäure/Ameisensäure/Wasser-Gemischen aus der Bioraffinerie*. **Painer, Daniela, Lux, Susanne und Siebenhofer, Matthäus**. Graz : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2015.
2. **Koros, W. J., Ma, Y.H. und Shimidzu, T.** Terminology for Membranes and Membrane Processes. Great Britain : Pure & Appl. Chem., 1996. Bd. Vol. 68, No. 7.
3. **Caetano, Ana, et al.** *Membrane Technology: Applications to Industrial Wastewater Treatment*. Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1995.
4. **Ohlrogge, Klaus und Eber, Katrin.** *Membranen: Grundlagen, Verfahren und Industrielle Anwendungen*. Germany : WILEY-VCH Verlag, 2006.
5. **Wett, Martin.** *Foulingverhalten des Membranbelegungsverfahrens und Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit*. Kassel : kassel university press GmbH, 2005. Bd. 26.
6. **Rautenbacher, Robert und Melin, Thomas.** *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Aachen : Springer, 1997.
7. **Gittel, Thomas.** *Aufarbeitung mizellarer Lösungen durch organophile Pervaporation*. Karlsruhe : s.n., 2004.
8. **Walitza, Eckehard, Stroh, Norbert und Brunner, Herwig.** Synthetische Membranen. *Stofftransport, Herstellung, Verwendung*. [Online] Stuttgart. [Zitat vom: 31. 01 2016.] <http://www.analytik-news.de/Fachartikel/Volltext/CLB7.pdf>.
9. **Feßmann, Jürgen und Orth, Helmut.** *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure*. Augsburg : J. P. Himmer, 2002.
10. **Goedecke, Ralf.** *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*. s.l. : WILEY-VCH, 2006.
11. **Stefan, Friesenbichler.** *Pervaporative Trennung von azeotropen Gemischen am Beispiel von Methylacetat-Methanol-Wasser*. Graz : s.n., 2014.
12. **Jatz, Jochen.** *Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoff-Zellen*. Aachen : Forschungszentrum Jülich GmbH, 2008.
13. **Forstinger, Michaela.** *Pervaporation als prozessintensivierendes Werkzeug zur Auftrennung des Gemische Methanol - Methylacetat*. Graz : s.n., 2012.
14. **Hoinkis, Jan.** *Chemie für Ingenieure*. Weinheim : WILEY-VCH, 2016.
15. [Online] Leibnitz Universität Hannover, 2014. [Zitat vom: 17. 05 2016.] [https://www.imp.uni-hannover.de/fileadmin/imp/pdf/Studium/Kleine\\_Laborarbeit\\_\\_AML\\_\\_Skript\\_2013.pdf](https://www.imp.uni-hannover.de/fileadmin/imp/pdf/Studium/Kleine_Laborarbeit__AML__Skript_2013.pdf).
16. **Veit Leonhard Arzberger.** *Pervaporative Auftrennung des Dreistoffgemisches Methylacetat, Methylformiat und Methanol*. Graz : s.n., 2015.
17. **Flemming, Hans-Curt.** *Biofouling bei Membranprozessen*. Berlin : Springer-Verlag, 1995.
18. **Smitha B., Suhanya D.** *Separation of organic-organic mixtures by pervaporation-a review*. s.l. : Journal of Membrane Science, 2004.
19. **Othmer, D. F. und Kirk, R. E.** *Encyclopedia of Chemical Technology*. s.l. : John Wiley & Sons, Inc. , 2007.
20. **Rautenbach R., Albrecht R.** *Separation of organic binary mixtures by pervaporation*. s.l. : Journal of Membrane Science, 1980.
21. —. *Die Trennung engsiedender und azeotroper Gemische durch Pervaporation*. s.l. : Chem.-Ing.-Tech., 1982.

22. **Rautenbach R., Dahm W., Herion C., Janisch I.** *Membranverfahren zur Fraktionierung von Gemischen mit organischen Komponenten*. s.l. : Chem.-Ing.-Tech., 1989.
23. **Alberto Figoli, Alfredo Cassano, Angelo Basile.** *Membrane Technologies for Biorefining*. s.l. : Woodhead Pub, 2016.
24. **Bünter, Herbert.** Pervaporation und Dampfpermeation. [Online] 2013. [Zitat vom: 04. 06 2016.] [http://www.i-net.ch/wp-content/uploads/2013/06/Foalex-Buenter-Pervaporation\\_20131024-i-net-Event.pdf](http://www.i-net.ch/wp-content/uploads/2013/06/Foalex-Buenter-Pervaporation_20131024-i-net-Event.pdf).
25. IHS Chemical Week. [Online] 2015. [Zitat vom: 05. 06 2016.] [http://www.chemweek.com/lab/IHS-Chemical-Irans-methanol-capacity-could-soar-if-sanctions-are-lifted\\_73308.html](http://www.chemweek.com/lab/IHS-Chemical-Irans-methanol-capacity-could-soar-if-sanctions-are-lifted_73308.html).
26. GESTIS-Stoffdatenbank. [Online] [Zitat vom: 05. 06 2016.] [www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank](http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank).
27. Wacker. [Online] [Zitat vom: 05. 06 2016.] <http://www.wacker.com/cms/de/products/product/product.jsp?product=13618>.
28. Methylformiat. [Online] [Zitat vom: 05. 06 2016.] <http://toxcenter.org/stoff-infos/m/methylformiat.pdf>.
29. Pubchem. [Online] [Zitat vom: 05. 06 2016.] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methyl\\_formate#section=Industry-Uses](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methyl_formate#section=Industry-Uses).
30. **Werner, Markus.** *Pervaporative Auftrennung von Methanol/Methylformiat und Methanol/Methylformiat/Methylacetat - Modellierung des Permeatflusses*. Graz : s.n., 2015.
31. **Thomas, Winkler.** *Prozessintensivierung am Beispiel der Methylacetatsynthese*. Graz : s.n., 2013.
32. Analytische Chemie. [Online] 2011. [Zitat vom: 13. 06 2016.] [http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemie\\_Skript\\_4\\_GC.pdf](http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemie_Skript_4_GC.pdf).
33. **M., Gey.** *Chromatographie. In: Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Berlin : Springer, 2008.
34. **Huber, Konrad.** *Pervaporation von Reinflüssigkeiten und binären Gemischen durch Membranen von Polybutylenterephthalat im Glasübergangsbereich*. München : Herbert Utz, 1998.
35. *Separation of Aroma Compounds from Aqueous Solutions by Pervaporation Using Polyoctylmethyl Siloxane (POMS) and Polydimethyl*. **Sampranpiboon, P., et al.** s.l. : Journal of Membrane Science, 2000.
36. *Aroma compound recovery with pervaporation - feed flow effects*. **Karlsson, Hans O. E. und Trägårdh, Gun.** Sweden : Journal of Membrane Science, 81 (1993) 163-171.
37. *Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds*. **Olsson, Jenny und Trägårdh, Gun.** Sweden : Journal of Food Engineering 39 (1999) 107-115.
38. *Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation*. **Li, Lei, et al.** China : Journal of Membrane Science 243 (2004) 177-187.
39. **Gmehling J., Onken U., Arlt W.** *Chemistry data series: Vapor Liquid equilibrium*. Dechema : s.n., 1982.
40. ChemgaPedia. [Online] 2015. [Zitat vom: 17. 06 2016.] <http://www.chemgapedia.de>.
41. **Mackay, Donald, et al.** *Physical-Chemical Properties and Environment Fate for Organic Chemicals*. s.l. : Taylor & Francis Group, 2006.

42. [Online] [Zitat vom: 30. 06 2016.]  
[http://www.eng.auburn.edu/~drmill/mans486/Diffusion%20Tube/Antoine\\_coefficient\\_table.PDF#page=1&zoom=auto,-99,798](http://www.eng.auburn.edu/~drmill/mans486/Diffusion%20Tube/Antoine_coefficient_table.PDF#page=1&zoom=auto,-99,798).
43. **Reinhart, Ralf.** *Aufbereitung der Extraktphase mittels Ultrafiltration.* Freiberg : s.n., 2006.
44. **Baker R., Wijmans J., Huang Y.** *Permeability, permeance and selectivity: A preferred.* s.l. : Journal of Membrane Science, 2010.
45. **AG, Sulzer Chemtech.** *Pervaporation and Vapor Permeation technology.* Schweiz : s.n., 2013.
46. *Verfahrenstechnische Methoden in der Wirkstoffherstellung.* **Kandal, Heinz G.** s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, 2006.

## 10.2 Abbildungen

<b>Abbildung 1:</b> Grundprinzip des Membrantrennverfahrens (43).....	3
<b>Abbildung 2:</b> Membranen-Klassifizierung (7) .....	4
<b>Abbildung 3:</b> Membranen-Klassifizierung nach Morphologie/Struktur (6) .....	6
<b>Abbildung 4:</b> Mechanismus der Stofftrennung bei synthetischen Membranen (5).....	7
<b>Abbildung 5:</b> Prinzip der Pervaporation, modifiziert (6) .....	9
<b>Abbildung 6:</b> Aufbau einer Lösungs-Diffusions-Membran (6).....	11
<b>Abbildung 7:</b> Einfluss der Konzentrations- und Temperaturabnahme auf den Fluss (10). 16	
<b>Abbildung 8:</b> Methanol .....	23
<b>Abbildung 9:</b> Methylacetat .....	24
<b>Abbildung 10:</b> Methylformiat .....	25
<b>Abbildung 11:</b> Dampf-Flüssig-Gleichgewicht für das Stoffsystem Methanol/Methylacetat bei p=1 atm (39) .....	25
<b>Abbildung 12:</b> Txy-Diagramm für das Stoffsystem Methanol/Methylacetat bei p=1 atm (39) .....	27
<b>Abbildung 13:</b> Pervaporationsversuchsanlage .....	28
<b>Abbildung 14:</b> Fließbild der Pervaporationsversuchsanlage (13) .....	29
<b>Abbildung 15:</b> Membranmodul .....	30
<b>Abbildung 16:</b> Vakuumpumpe mit dazugehörigem Kryostaten (11).....	31
<b>Abbildung 17:</b> Bestandteile der Membraneinheit .....	331
<b>Abbildung 18:</b> Aufbau einer Kompositmembran des Types PERVAP <sup>TM</sup> 4155 der Firma Sulzer Chemtech AG, Schweiz (45).....	32
<b>Abbildung 19:</b> Gas Aufwölbung der Membran auf ein Minimum reduziert; links: aktive aktive Schicht, rechts: Stüttschicht .....	33

<b>Abbildung 20:</b> Aufbau eines Gaschromatographen (33).....	39
<b>Abbildung 21:</b> Gaschromatogramm der Komponenten Methanol, Methylformiat und Methylacetat .....	40
<b>Abbildung 22:</b> Wärmeleitfähigkeitsdetektor (40) .....	41
<b>Abbildung 23:</b> Flammenionisationsdetektor (32).....	41
<b>Abbildung 24:</b> Selektivitätsdiagramm des binären Gemisches MeOH/MeAc bei 50 gew.-% MeOH; T=50 °C, p <sub>Feed</sub> =1,5 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70.....	44
<b>Abbildung 25:</b> Permeatfluss des binären Gemisches MeOH/MeAc über die Woche bei 50 gew.-% MeOH; T=50 °C, p <sub>Feed</sub> =1,5 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70.....	45
<b>Abbildung 26:</b> Permeatfluss des ternären Gemisches MeOH/MeA/MF über die Woche bei 20 gew.-% MeOH und 40 gew.-% MeAc; T=50 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70.....	46
<b>Abbildung 27:</b> Feed- und Permeatzusammensetzungen bei unterschiedlichem Methanolgehalt im Feed, die Pervaporationslinien zeigen vom Feed zum Permeat (durch Pfeile gekennzeichnet); T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70.....	49
<b>Abbildung 28:</b> Feed- und Permeatzusammensetzung des ternären Gemisches bei 30 gew.-% Methanolgehalt im Feed, die Pervaporationslinien zeigen vom Feed zum Permeat (durch Pfeile gekennzeichnet); T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70.....	51
<b>Abbildung 29:</b> Feed- und Permeatzusammensetzung des ternären Gemisches T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70 .....	52
<b>Abbildung 30:</b> Permeatfluss bei unterschiedlichem Methanolgehalt und einer MF/MeAc-Zusammensetzung von 75/25, 50/50 und 25/75; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70.....	53
<b>Abbildung 31:</b> Trenncharakteristik des ternären Gemisches MeOH/MeAc/MF; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70 .....	54
<b>Abbildung 32:</b> Selektivität des ternären Gemisches; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70.....	55
<b>Abbildung 33:</b> Ausschnitt der Selektivität des ternären Gemisches bei 20 gew.-% MeOH; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70 .....	55

<b>Abbildung 34:</b> Selektivität bei unterschiedlichem Methanolgehalt und einer MF/MeAc-Zusammensetzung von 75/25, 50/50 und 25/75 im Feed; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70.....	56
<b>Abbildung 35:</b> Ausschnitt der Selektivität bei unterschiedlichem Methanolgehalt und einer MF/MeAc- Zusammensetzung von 75/25, 50/50 und 25/75 im Feed; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70.....	56
<b>Abbildung 36:</b> Dreiecksdiagramm in Massenprozent bei einem Durchfluss von 15 ml/min; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 37:</b> Dreiecksdiagramm in Massenprozent bei einem Durchfluss von 18ml/min; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 38:</b> Dreiecksdiagramm in Massenprozent bei einem Durchfluss von 21 ml/min; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 39:</b> Dreiecksdiagramm in Molprozent bei einem Durchfluss von 15 ml/min; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 40:</b> Dreiecksdiagramm in Molprozent bei einem Durchfluss von 18 ml/min; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 41:</b> Dreiecksdiagramm in Molprozent bei einem Durchfluss von 21 ml/min; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 42:</b> Massenfluss des ternären Gemisches bei unterschiedlichem Durchfluss; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 43:</b> Massenfluss des ternären Gemisches bei unterschiedlichem Durchfluss; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 44:</b> Massenfluss des ternären Gemisches bei unterschiedlichem Durchfluss; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 45:</b> Permeatfluss des ternären Gemisches gemittelt; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70.....	D
<b>Abbildung 46:</b> Permeatfluss des ternären Gemisches bei unterschiedlichem Durchfluss; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70 .....	D
<b>Abbildung 47:</b> Trennfaktor von MeOH bei unterschiedlichem Durchfluss des ternären Gemisches; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70.....	D
<b>Abbildung 48:</b> Trennfaktor von MeAc bei unterschiedlichem Durchfluss des ternären Gemisches; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70.....	D
<b>Abbildung 49:</b> Trennfaktor von MF bei unterschiedlichem Durchfluss des ternären Gemisches; T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP™ 4155-70.....	D

**Abbildung 50:** Trennfaktor des binären Gemisches;..... D

### 10.3 Tabellen

<b>Tabelle 1:</b> Stoffdaten von Methanol (26) .....	24
<b>Tabelle 2:</b> Stoffdaten von Methylacetat (26) .....	25
<b>Tabelle 3:</b> Stoffdaten von Methylformiat .....	26
<b>Tabelle 4:</b> Betriebsparameter .....	35
<b>Tabelle 5:</b> Dampfdrücke der einzelnen Komponenten in mbar .....	38
<b>Tabelle 6:</b> Wärmeleitfähigkeitsdetektor.....	42
<b>Tabelle 7:</b> Flammenionisationsdetektor.....	42
<b>Tabelle 8:</b> Injektor.....	42
<b>Tabelle 9:</b> Reynoldszahlen bei unterschiedlichem Durchfluss .....	47
<b>Tabelle 10:</b> Feed- und Permeatzusammensetzung bei einem Methanolgehalt von 30 gew.-% .....	50
<b>Tabelle 11:</b> Selektivitäten der Substanzen MeOH, MeAc und MF bei T=40 °C, p <sub>Feed</sub> =2 bar, p <sub>permeat</sub> =50 mbar, Membran PERVAP <sup>TM</sup> 4155-70 .....	56
<b>Tabelle 12:</b> Antoineparameter in mmHg und °C (37).....	A
<b>Tabelle 13:</b> Stoffdaten für die Berechnung der Reynoldszahl.....	A
<b>Tabelle 14:</b> Modulparameter für die Berechnung der Reynoldszahl.....	A
<b>Tabelle 15:</b> Versuchsplan, gelb markierte Versuche wurden in den Ergebnissen nicht berücksichtigt .....	B
<b>Tabelle 16:</b> Versuchsergebnisse des binären und ternären Stoffgemisches.....	C

## 11. ANHANG

Die Berechnung der Dampfdrücke erfolgte mit Hilfe der Antoinegleichung. Die hierfür verwendeten Parameter sind in Tabelle 12 dargestellt.

**Tabelle 12: Antoineparameter in mmHg und °C (41) (42)**

Komponente	Temperaturbereich	Antoinparameter		
		A	B	C
Methanol	-44 bis 224 °C	7,44355	1712,316	-22,61
Methylacetat	-13 bis 112 °C	7,0146	1712,316	216
Methylformiat	-48 bis 51 °C	7,1704	1125,2	230,56

Die Berechnung der Reynoldszahl erfolgte anhand der in Tabelle 13 und 14 dargestellten Stoffdaten und Modulparameter.

$$Re = \frac{v \cdot d_H \cdot \rho}{\eta} [-]$$

$v$  = Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

$d_H$  = hydraulische Höhe/Durchmesser [m]

$\rho$  = Dichte [kg/m<sup>3</sup>]

$\eta$  = dynamische Viskosität [Pa s]

**Tabelle 13: Stoffdaten für die Berechnung der Reynoldszahl**

	MeOH	MeAc	MF	Mittelwert	Einheit
$\rho$	0,792	0,933	0,968	0,897666667	g/cm <sup>3</sup>
dyn. Viskosität	0,597	0,381	0,35	0,442666667	mPa/s

**Tabelle 14: Modulparameter für die Berechnung der Reynoldszahl**

A	0,00009	m <sup>2</sup>
dH	0,00545455	m

Tabelle 15: Versuchsplan, gelb markierte Versuche wurden in den Ergebnissen nicht berücksichtigt

Versuchsnummer:	Mischungsverhältnis			Masse [g]			Molanteile [mol/mol]		
	MeAc	MF	MeOH	MeAc	MF	MeOH	MeAc	MF	MeOH
V1-9	0,5	0	0,5	375	0	375	0,55230001	0	0,44769999
V10-12	0,5	0	0,5	375	0	375	0,5523	0,0000	0,4477
V13, V14	0,3	0,2	0,5	225	150	375	0,2777	0,3470	0,3752
V15, V16	0,1	0,2	0,7	75	150	525	0,0959	0,3596	0,5444
V17, V18, (V34, V35)	0,3	0,4	0,3	225	300	225	0,2320	0,5799	0,1881
V19, V20	0,1	0,4	0,5	75	300	375	0,0797	0,5974	0,3230
V21, V22, V23	0,5	0,4	0,1	375	300	75	0,3757	0,5634	0,0609
V24, V25	0,7	0,2	0,1	525	150	75	0,6056	0,3243	0,0701
V26, V27, V28	0,5	0,2	0,3	375	150	225	0,4472	0,3353	0,2175
V29	0,5	0	0,5	375	0	375	0,5523	0,0000	0,4477
V30, V31	0,1	0,6	0,3	75	450	225	0,0681	0,7662	0,1657
V32, V33	0,333	0,333	0,333	249,75	249,75	249,75	0,2714	0,5086	0,2200
V34, V35, (V17, V18)	0,3	0,4	0,3	225	300	225	0,2320	0,5799	0,1881
V36, V37, (V1-12, V29)	0,5	0	0,5	375	0	375	0,5523	0,0000	0,4477
V36-41, (V1-12, V29)	0,5	0	0,5	375	0	375	0,5523	0,0000	0,4477
V42- V46	0,4	0,4	0,2	300	300	150	0,3049	0,5715	0,1236
V47, V48	0,25	0,25	0,5	187,5	187,5	375	0,2224	0,4169	0,3606
V49	0,31	0,18	0,51	232,5	135	382,5	0,2922	0,3180	0,3897
V50, V51	0,15	0,15	0,7	112,5	112,5	525	0,1502	0,2815	0,5682
V52, V54	0,6	0,2	0,2	450	150	150	0,5277	0,3297	0,1426
V53, V55	0,2	0,6	0,2	150	450	150	0,1345	0,7564	0,1091
V56, V59	0,2	0,4	0,4	150	300	300	0,1570	0,5885	0,2545
V57, V58	0,4	0,2	0,4	300	150	300	0,3639	0,3410	0,2950
V60	0,1	0,45	0,45	75	337,5	337,5	0,0764	0,6447	0,2788
V61-V65	0,4	0,4	0,2	300	300	150	0,3049	0,5715	0,1236

V66, V69 (V13,V14)	0,3	0,2	0,5	225	150	375	0,2777	0,3470	0,3752
V67 (V47,V48)	0,25	0,25	0,5	187,5	187,5	375	0,2224	0,4169	0,3606
V68 (V19,V20)	0,1	0,4	0,5	75	300	375	0,0797	0,5974	0,3230

Tabelle 16: Versuchsergebnisse des binären und ternären Stoffgemisches

Vers. Nr:	Zusammensetzung Feed [gew.-%]			Zusammensetzung Permeat [gew.-%]			Permeatfluss [g/(h m <sup>2</sup> )]	Anmerkung
	MeAc	MF	MeOH	MeAc	MF	MeOH		
1	0,50034976	0	0,49965024					starke Schwankungen der Permeatmenge
2	0,50015991	0	0,49984009					
3	0,50007999	0	0,49992001					
4	0,50006997	0	0,49993003	0,25595944		0,74404056		
5	0,49895237	0	0,50104763	0,26181607		0,73818393		
6	0,49954068	0	0,50045932	0,26246536		0,73753464		
7	0,50039736	0	0,49960264	0,29323606		0,70676394		
8	0,49997002	0	0,50002998	0,28494567		0,71505433		
9	0,49869337	0	0,50130663					
10	0,50062916	0	0,49937084	0,35759512		0,64240488	2,334545455	
11	0,49968065	0	0,50031935	0,32290226		0,67709774	2,487272727	
12	0,50002999	0	0,49997001	0,30746974		0,69253026	2,610909091	
13	0,30018527	0,19996801	0,49984672	0,18929674	0,150844	0,65985927		Einarbeitung auf den ternären Versuchsablauf
14	0,29994008	0,19985354	0,50020638	0,16275875	0,15959077	0,67765048		
15	0,20047126	0,69953939	0,09998935	0,04767098	0,14719232	0,8051367		
16	0,20013058	0,69975084	0,10011859					
17	0,4002954	0,30021822	0,29948637	0,17127532	0,07864188	0,7500828		gerissene Membran
18	0,39997868	0,29994404	0,30007728	0,20550126	0,11907109	0,67542766		
19	0,39944684	0,50051859	0,10003457	0,04552979	0,07740356	0,87706665	2,973737374	
20	0,39980812	0,50011993	0,10007196	0,04421996	0,07707782	0,87870222	3,121616162	

21									Kein Permeat, da zu geringer MeOH-Anteil im Feed
22									
23									
24									
25									
26	0,49870688	0,19965782	0,3016353						
27	0,49941443	0,20082513	0,29976045	0,26262795	0,06333976	0,67403229		1,046464646	
28	0,49964034	0,19994672	0,30041295	0,24036354	0,03958498	0,72005148		0,907474747	
29									kein Permeat
30	0,10016254	0,59981614	0,30002132	0,04396129	0,10426564	0,85177308		1,067474747	
31	0,10019709	0,59966441	0,3001385	0,04684587	0,14150637	0,81164776		1,208080808	
32	0,33359982	0,33326671	0,33313347	0,15056325	0,07946051	0,76997624		1,584646465	
33	0,33351544	0,33335554	0,33312902	0,16487207	0,09402501	0,74110293		1,68969697	
34	0,39960572	0,30026374	0,30013054	0,16148865	0,13146967	0,70704168		1,676767677	
35	0,40001865	0,30015053	0,29983082	0,16212333	0,13671783	0,70115884		1,67030303	
36	0,39998934	0,30008527	0,29992539						kein Ergebnis
37	0,49996156	0	0,50003844	0,23706179		0,76293821		2,133333333	
38	0,50019976	0	0,49980024	0,24224831		0,75775169		2,157575758	
39	0,50007999	0	0,49992001	0,2419397		0,7580603		2,294949495	
40	0,49992679	0	0,50007321	0,24716138		0,75283862		2,286060606	
41	0,49957073	0	0,50042927	0,24178145		0,75821855		2,300606061	
42	0,40009593	0,39987609	0,20002798	0,45275266	0,23843595	0,30881139			Membran kaputt
43	0,40027974	0,39981351	0,19990675	0,4509969	0,2175463	0,3314568			
44	0,40020166	0,40001198	0,19978636	0,40390253	0,19538561	0,40071186			
45	0,39991743	0,39982421	0,20025836	0,3869647	0,15167288	0,46136242			
46	0,40005063	0,39983744	0,20011193	0,42965229	0,2700918	0,30025591			
47	0,25199415	0,24926881	0,49873704	0,1664894	0,10416102	0,72934958		3,814141414	
48	0,25001666	0,24991006	0,50007329	0,14722805	0,09663969	0,75613226		3,762424242	

49	0,31021387	0,17999867	0,50978746	0,19545658	0,14717356	0,65736986	3,347070707
50	0,1501852	0,14998534	0,69982946	0,03329587	0,01557092	0,95113321	1,656565657
51	0,15147765	0,14988091	0,69864144	0,03920012	0,02114279	0,93965709	1,768888889
52	0,59971227	0,200357	0,19993073	0,13942144	0,01043143	0,85014713	0,504242424
53	0,19970983	0,59968854	0,20060163	0,05962216	0,0550887	0,88528914	0,593939394
54	0,59972568	0,19995739	0,20031693	0,15467311	0,00864642	0,83668047	0,705454545
55	0,20039374	0,59967809	0,19992817	0,12321681	0,0824671	0,79431609	0,763636364
56	0,19981619	0,39983218	0,40035163	0,26847153	0,13433364	0,59719484	2,296565657
57	0,40015965	0,20046564	0,39937471	0,11468712	0,12687869	0,75843419	2,216565657
58	0,40001866	0,19990937	0,40007197	0,41119163	0,09186514	0,83847968	2,374141414
59	0,20038895	0,39995205	0,399659	0,11870675	0,12369106	0,7576022	2,163232323
60	0,10135099	0,44959045	0,44905856	0,41047611	0,08543124	0,85089093	1,678383838
61	0,39982951	0,39978955	0,20038094	0,05918212	0,01021854	0,93059935	0,316767677
62	0,40007465	0,39995468	0,19997067	0,02439906	0,0046967	0,97090424	0,187272727
63	0,39999467	0,40002132	0,19998401	0,01869629	0,00428686	0,97701685	0,195757576
64	0,3998827	0,40017595	0,19994135	0,09829904	0,07563252	0,82606844	0,201212121
65	0,39962724	0,3994808	0,20089197	0,08543124	0,06367783	0,85089093	0,221414141
66	0,3001585	0,20000799	0,4998335	0,08220301	0,0197495	0,89804749	1,737373737
67	0,25004664	0,25008661	0,49986676	0,06631776	0,02447581	0,90920643	1,701010101
68	0,10017175	0,40003462	0,49979364	0,03102305	0,06148308	0,90749388	1,857777778
69	0,29998136	0,20007192	0,49994673	0,08416696	0,02275227	0,89308077	1,95959596

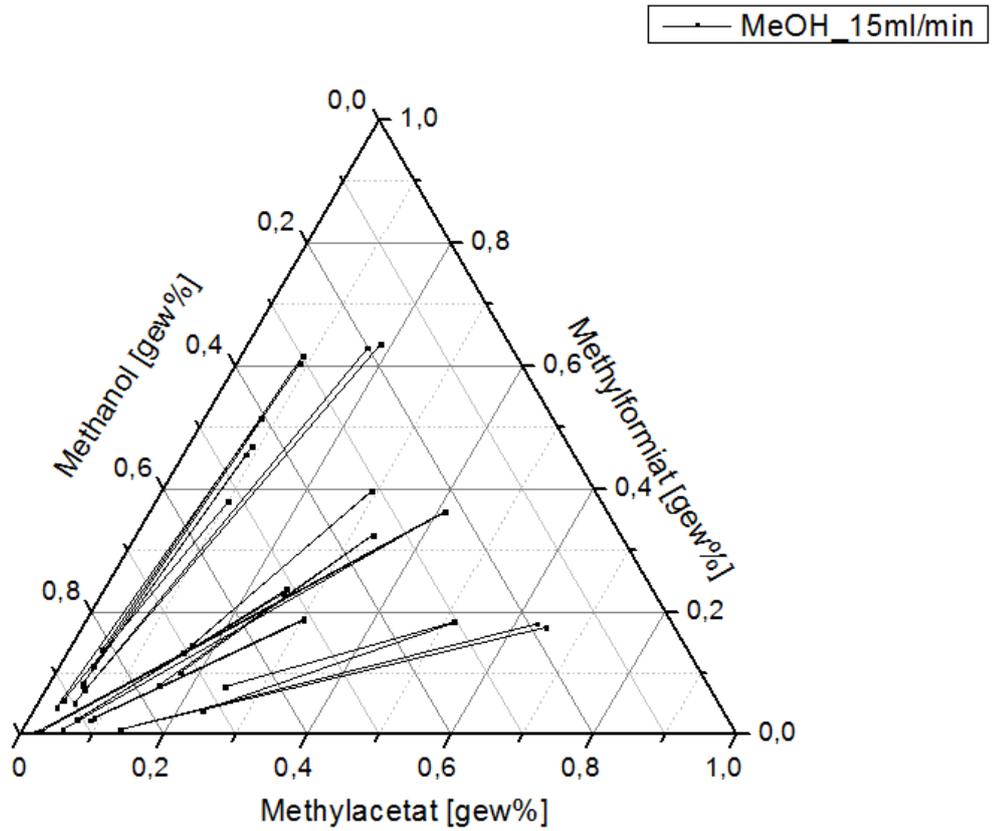


Abbildung 36: Dreiecksdiagramm in Massenprozent bei einem Durchfluss von 15ml/min;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

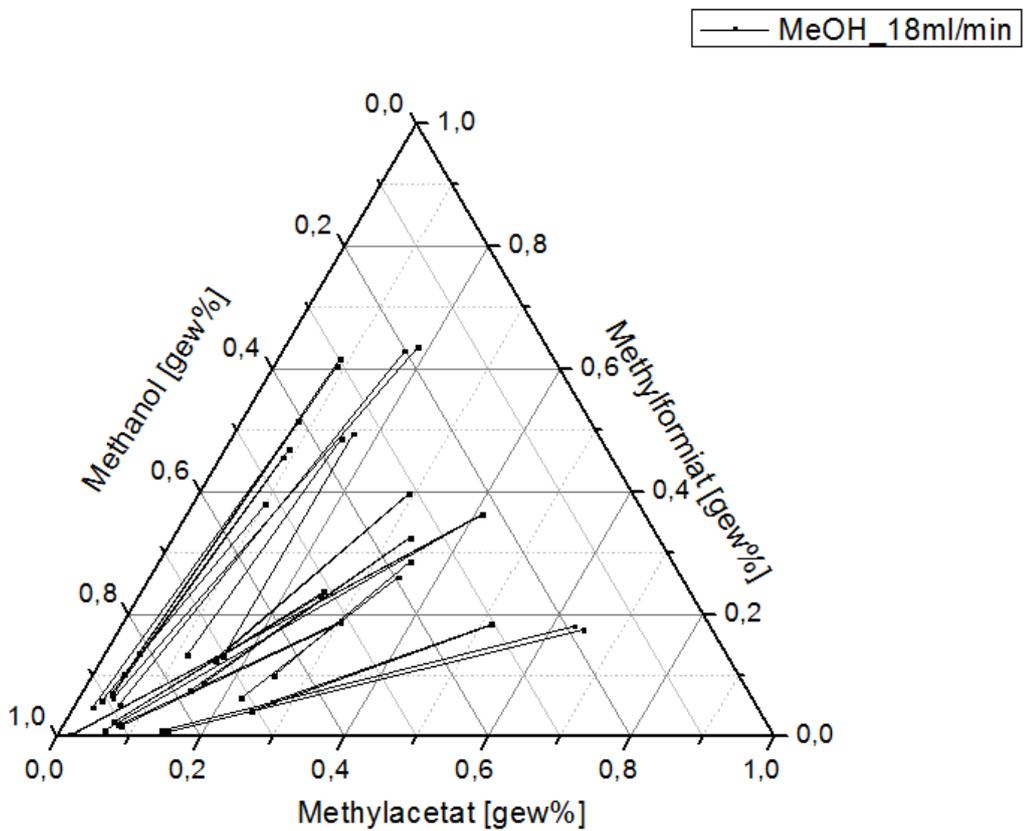


Abbildung 37: Dreiecksdiagramm in Massenprozent bei einem Durchfluss von 18 ml/min;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

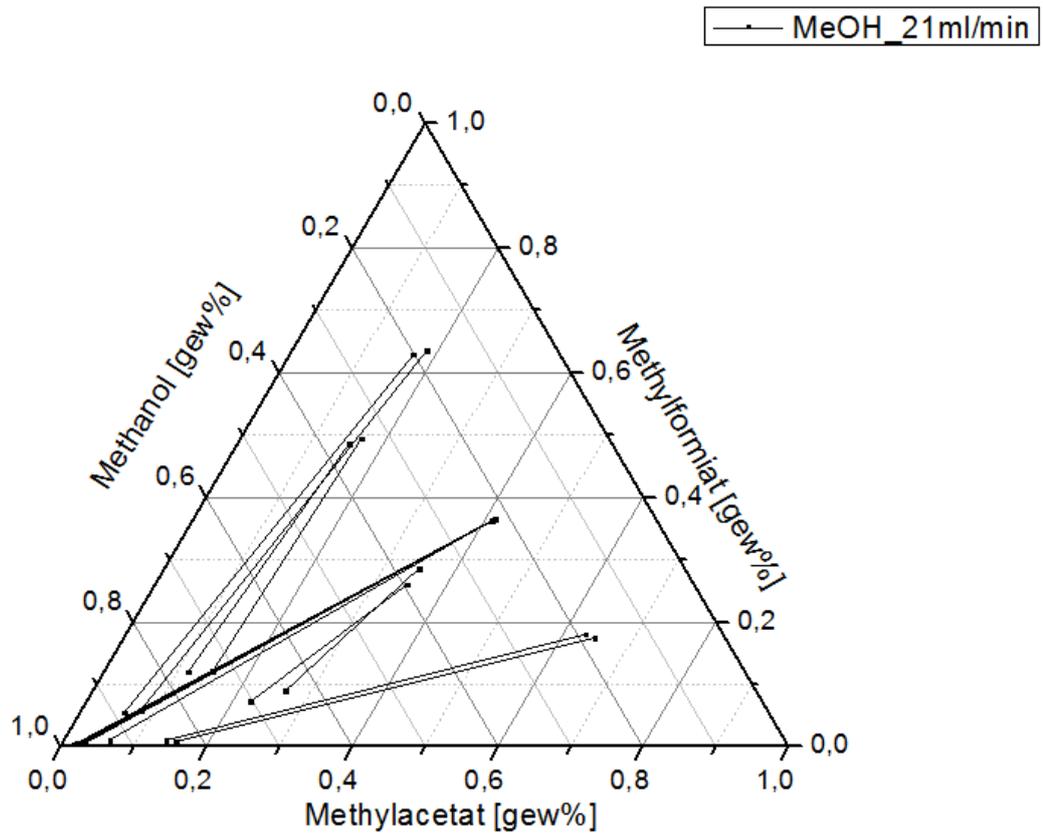


Abbildung 38: Dreiecksdiagramm in Massenprozent bei einem Durchfluss von 21 ml/min;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

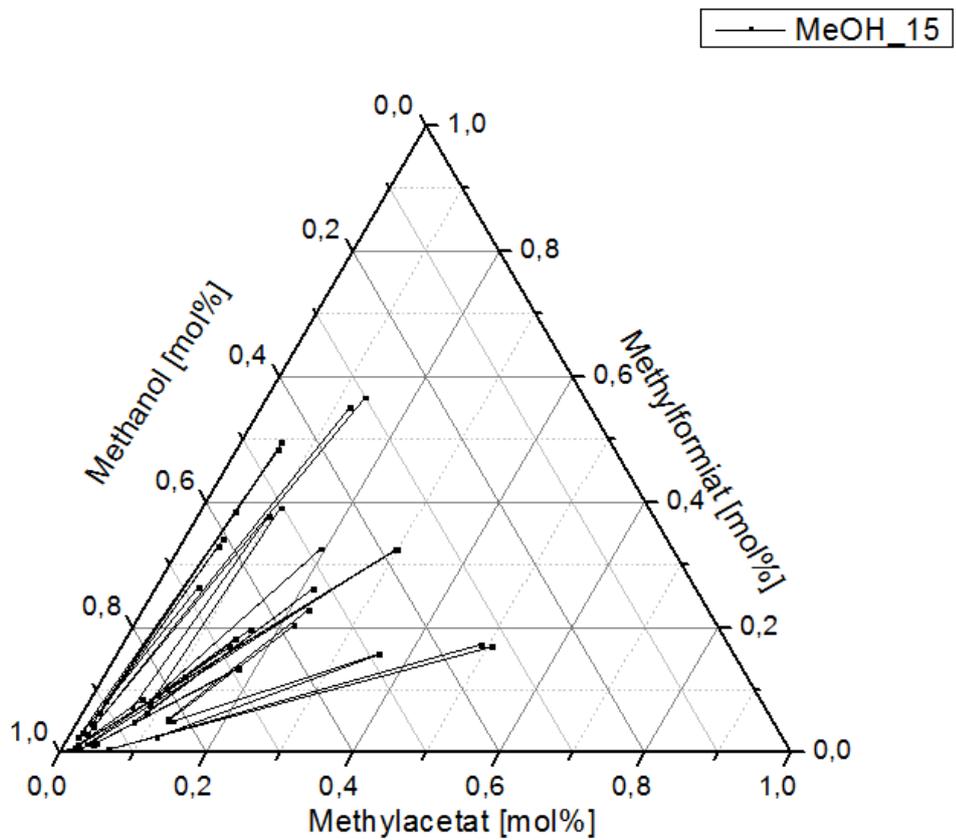


Abbildung 39: Dreiecksdiagramm in Molprozent bei einem Durchfluss von 15 ml/min;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

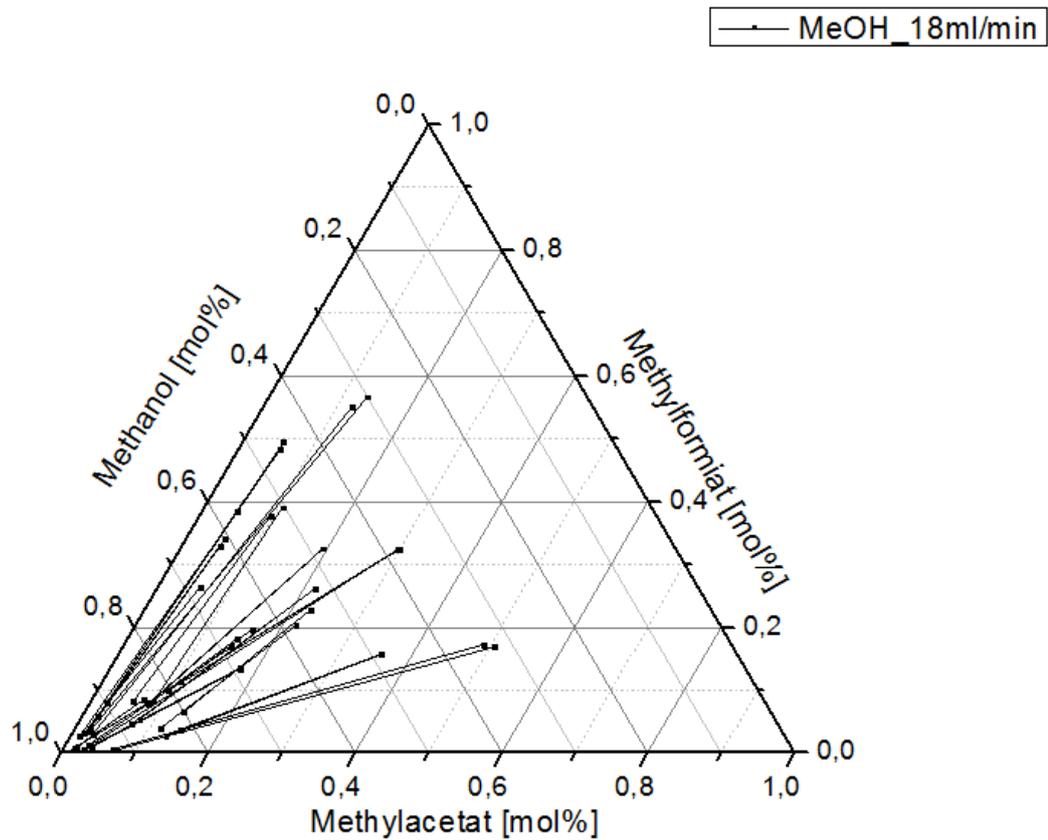


Abbildung 40: Dreiecksdiagramm in Molprozent bei einem Durchfluss von 18 ml/min;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

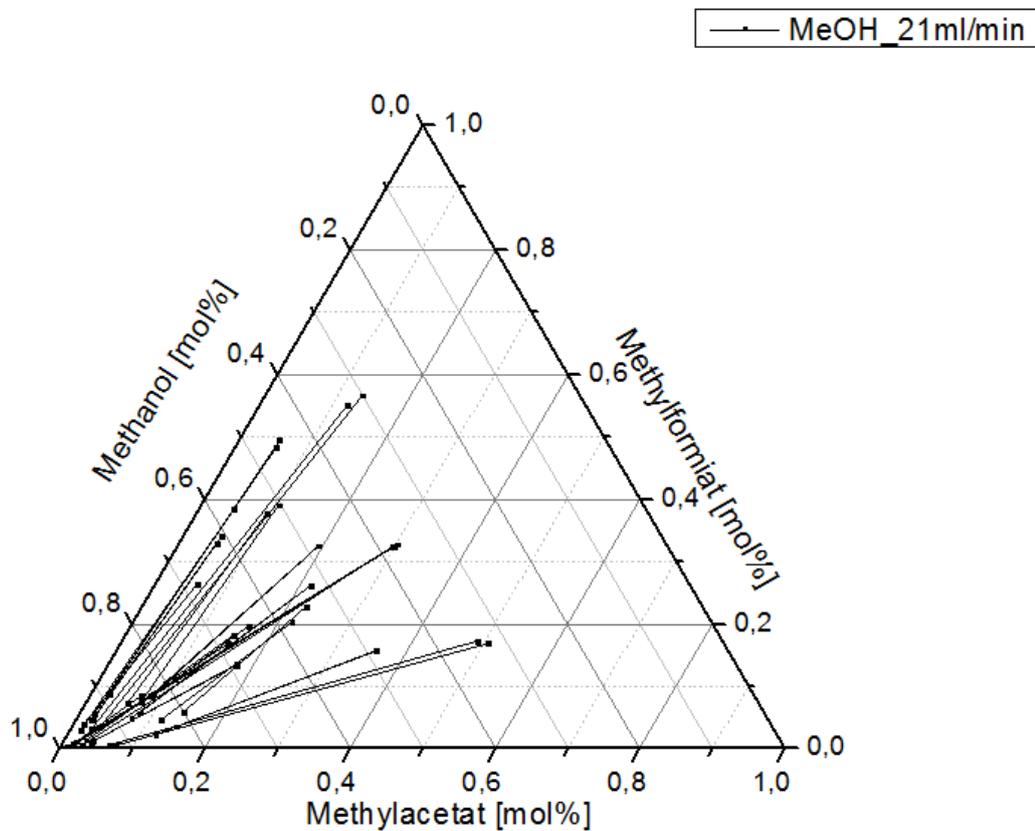


Abbildung 41: Dreiecksdiagramm in Molprozent bei einem Durchfluss von 21 ml/min;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

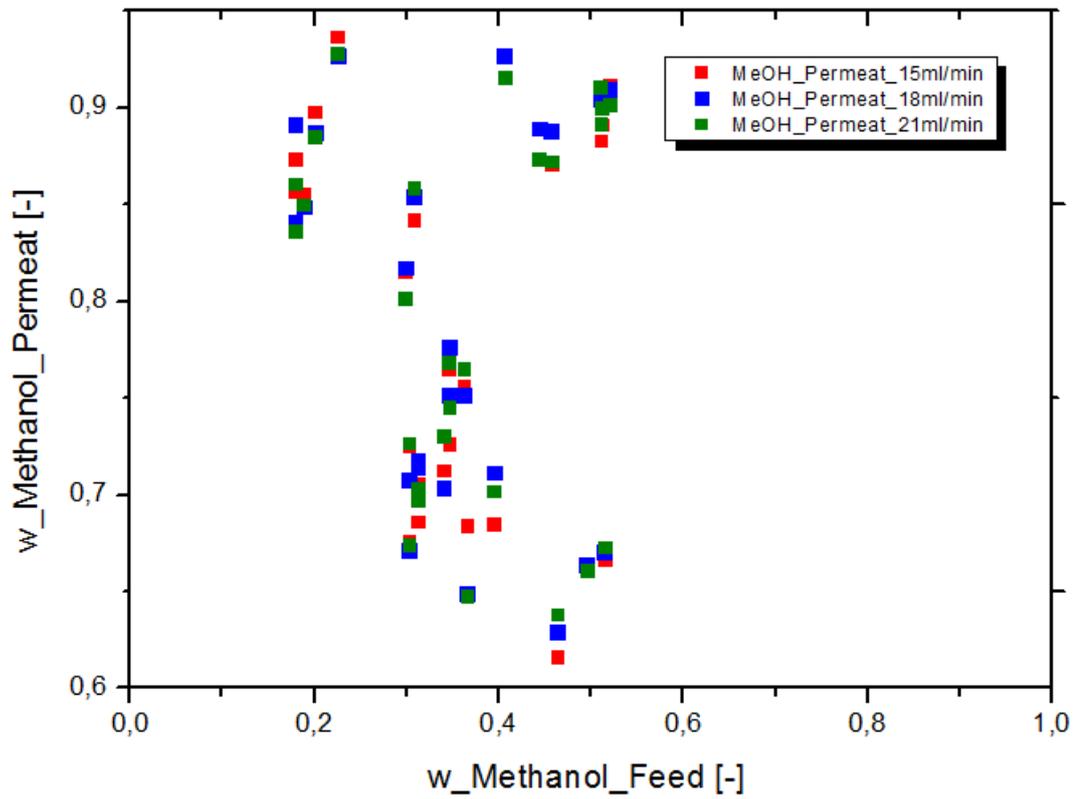


Abbildung 42: Massenfluss des ternären Gemisches bei unterschiedlichem Durchfluss;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

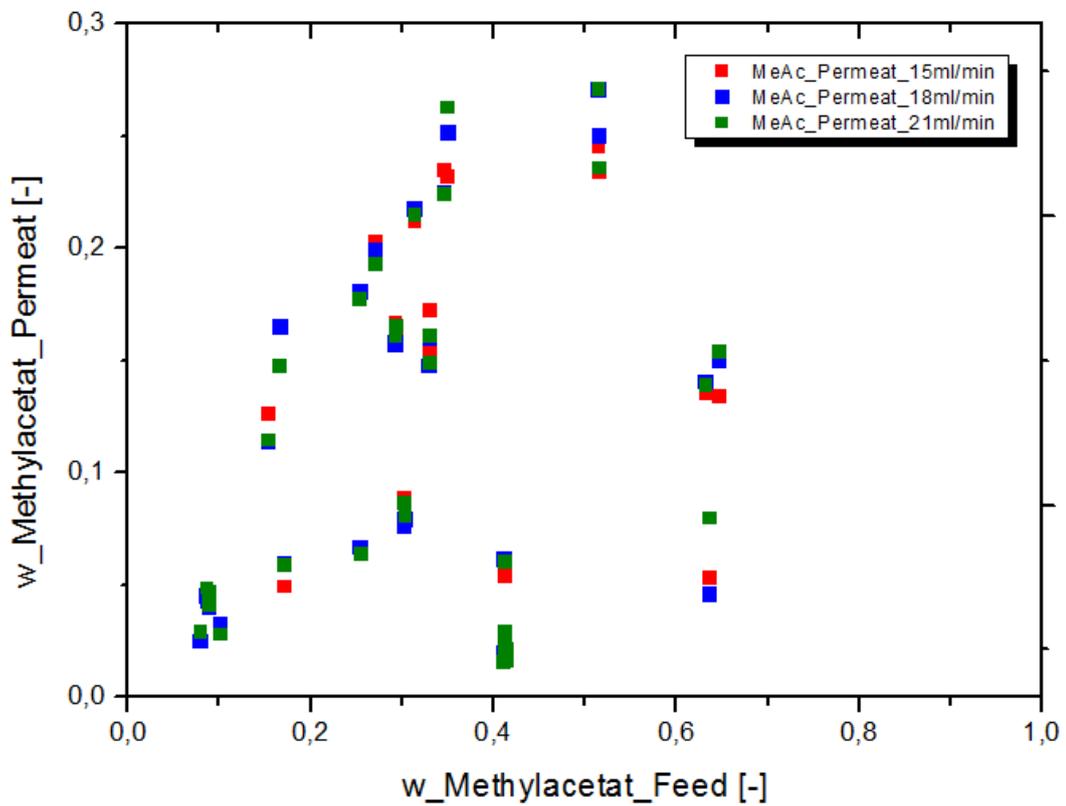


Abbildung 43: Massenfluss des ternären Gemisches bei unterschiedlichem Durchfluss;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

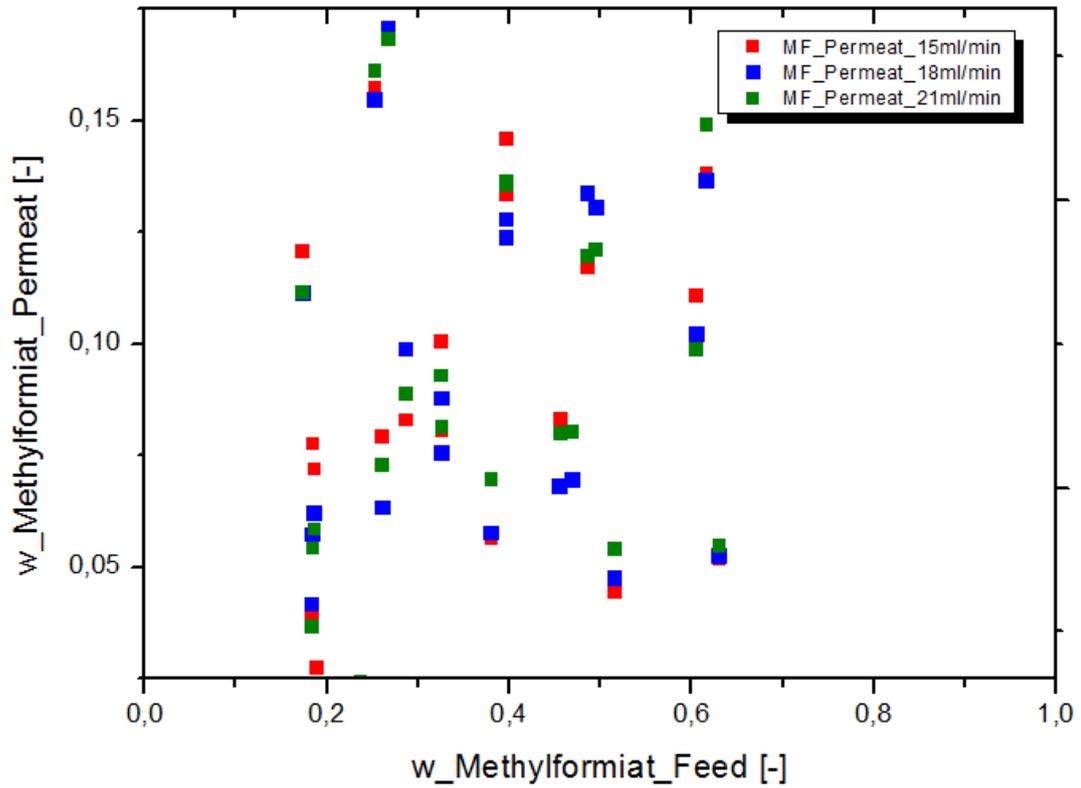


Abbildung 44: Massenfluss des ternären Gemisches bei unterschiedlichem Durchfluss;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70

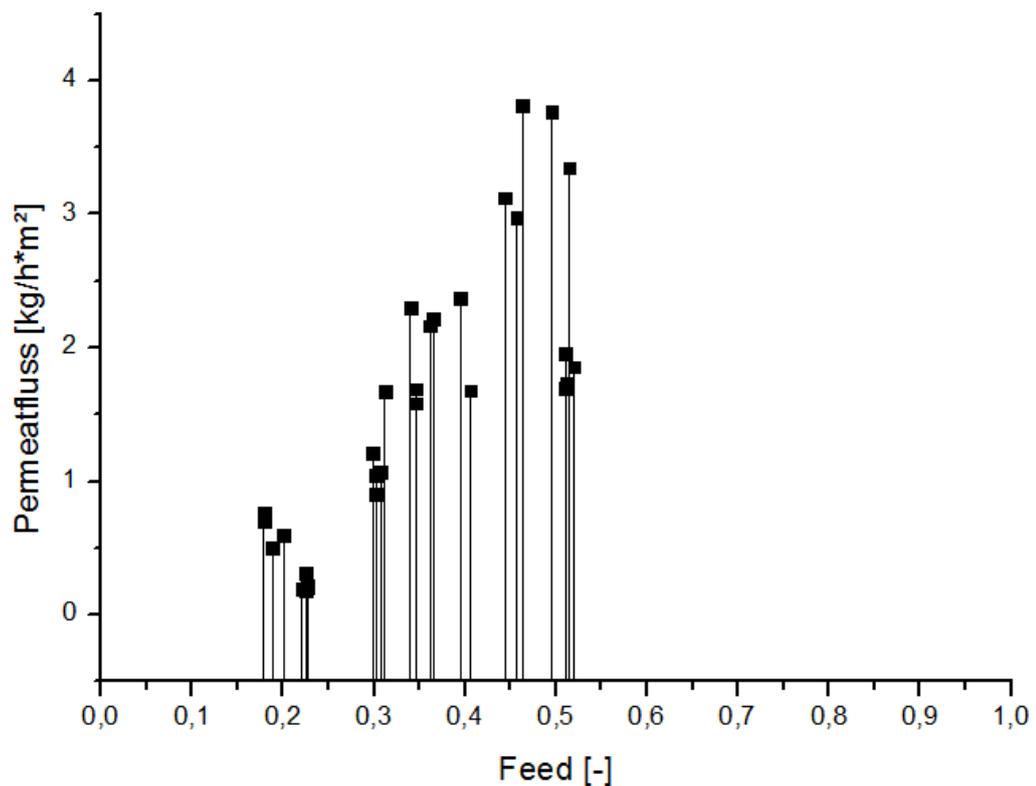


Abbildung 45: Permeatfluss des ternären Gemisches gemittelt;  
 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70

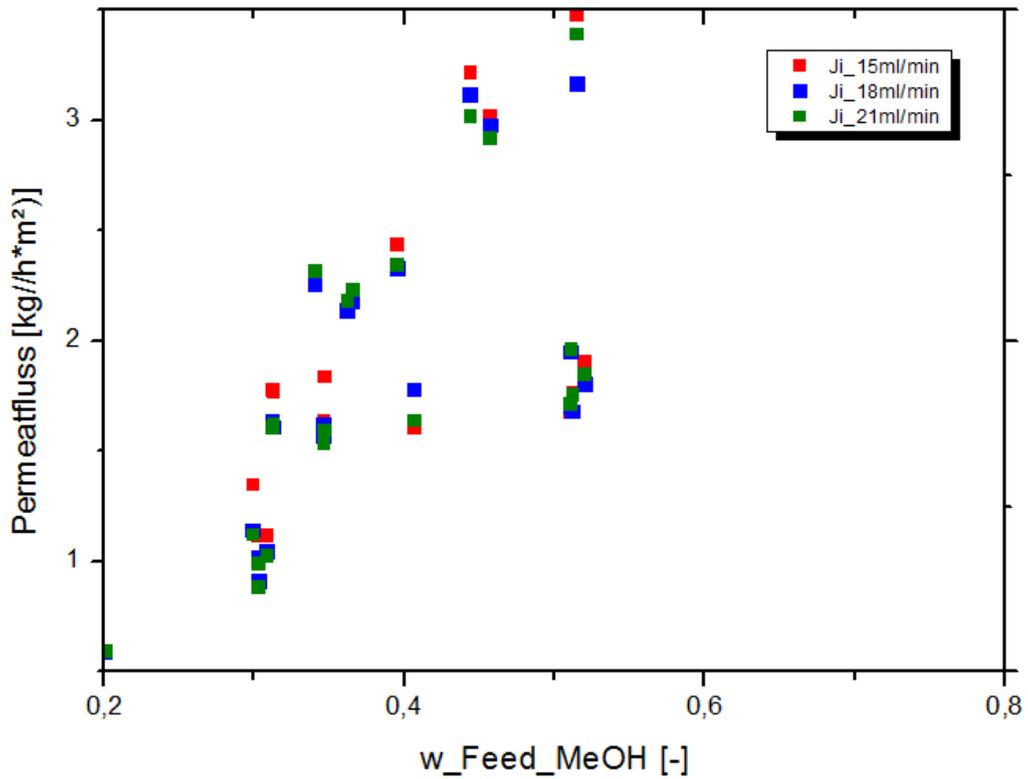


Abbildung 46: Permeatfluss des ternären Gemisches bei unterschiedlichem Durchfluss;  $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

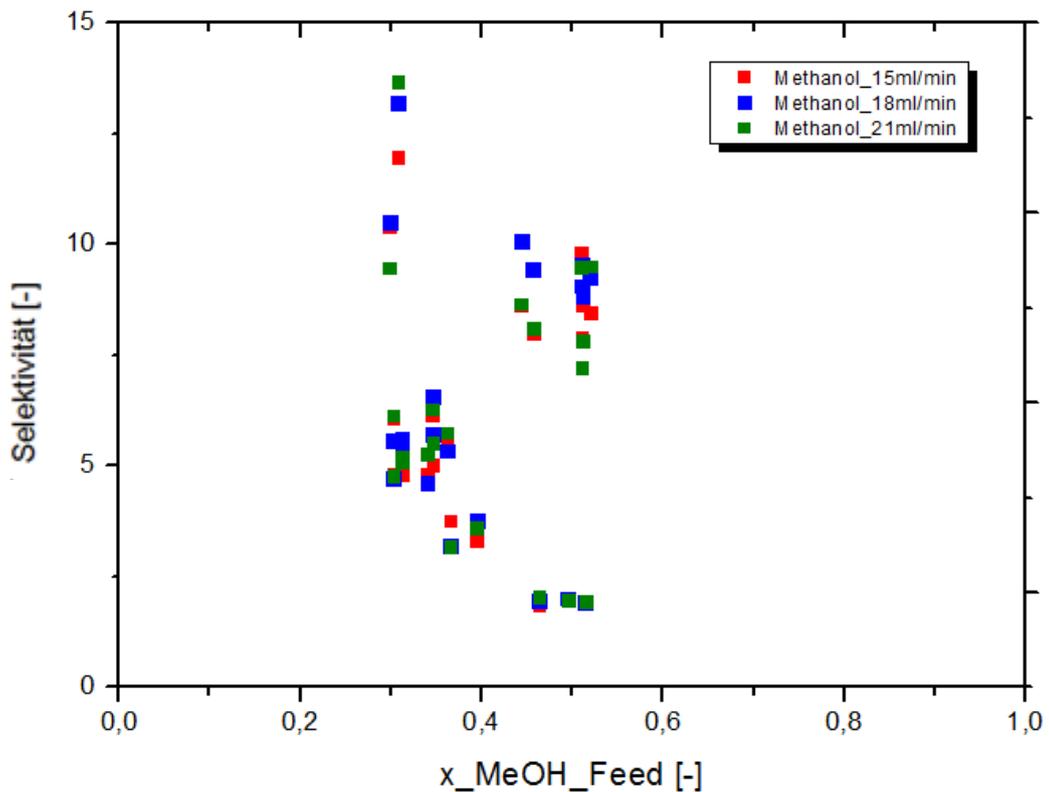


Abbildung 47: Trennfaktor von MeOH bei unterschiedlichem Durchfluss des ternären Gemisches;  $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70

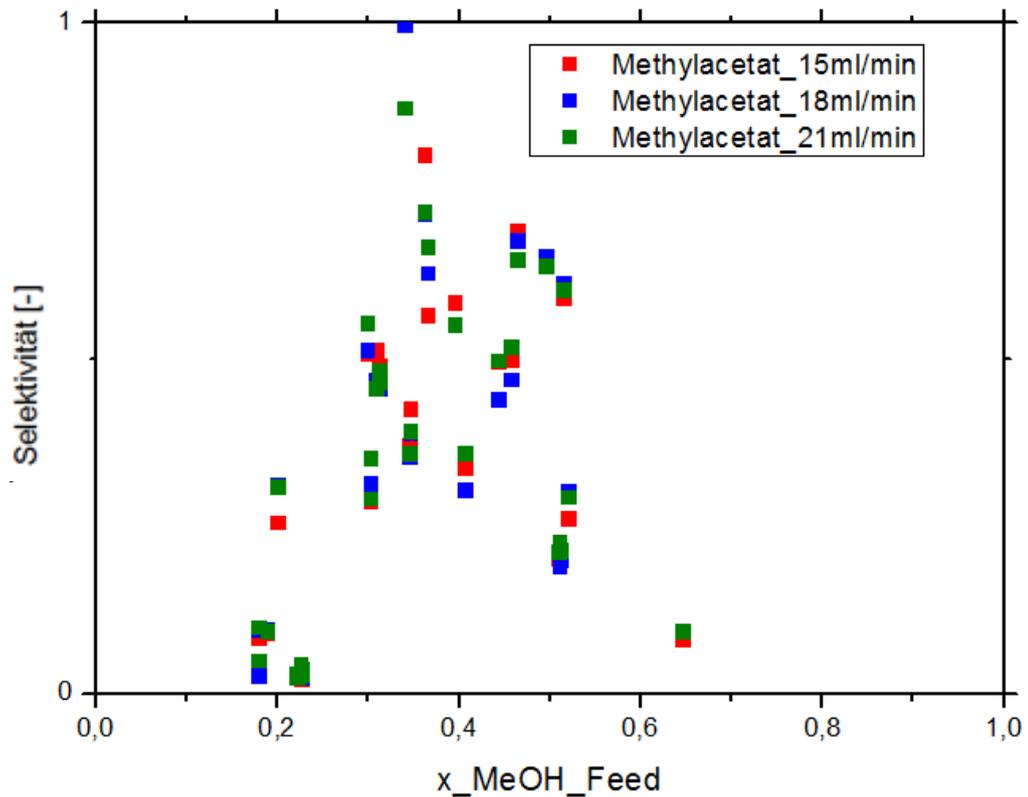


Abbildung 48: Trennfaktor von MeAc bei unterschiedlichem Durchfluss des ternären Gemisches;  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70

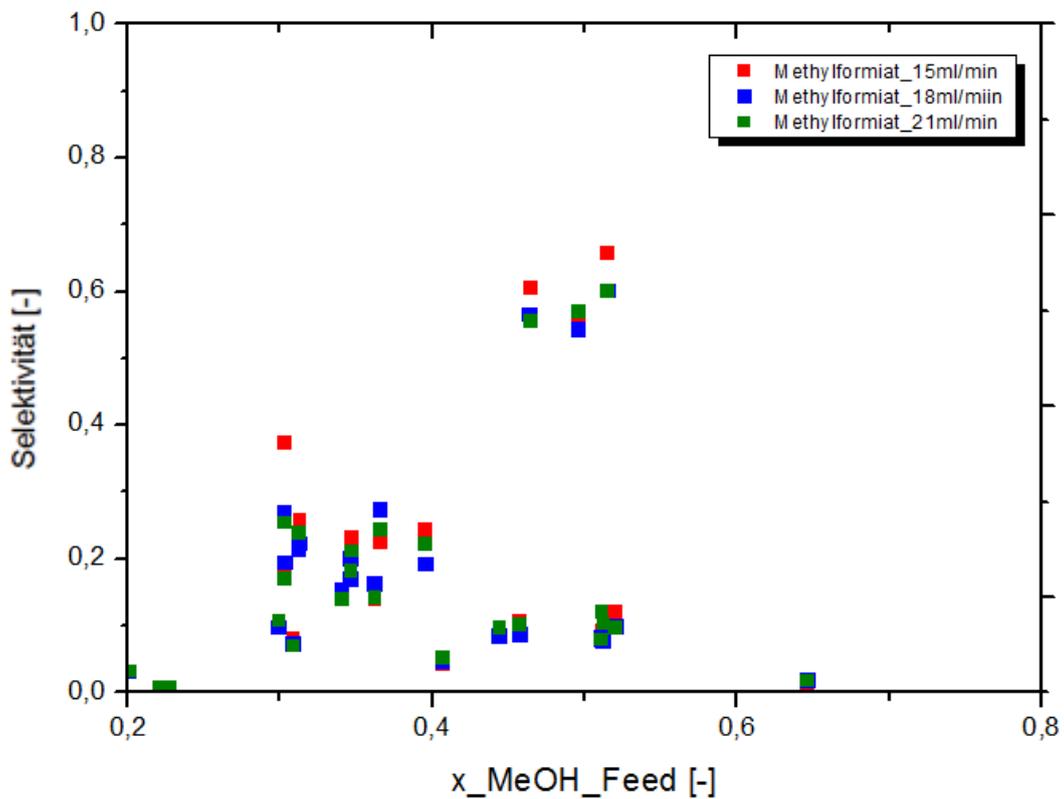


Abbildung 49: Trennfaktor von MF bei unterschiedlichem Durchfluss des ternären Gemisches;  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Feed}}=2\text{ bar}$ ,  $p_{\text{permeat}}=50\text{ mbar}$ , Membran PERVAP™ 4155-70

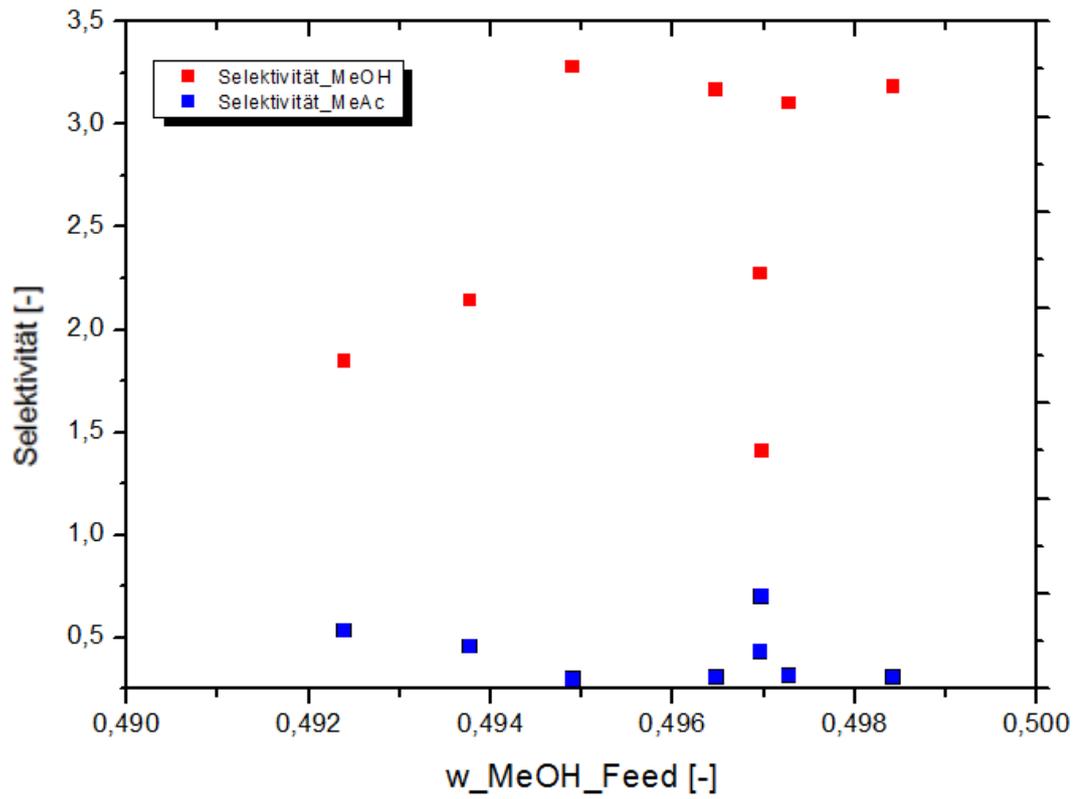


Abbildung 50: Trennfaktor des binären Gemisches;