



Masterarbeit

PERVAPORATION ALS
PROZESSINTENSIVIERENDES WERKZEUG ZUR
AUFTRENNUNG DES GEMISCHES
METHANOL - METHYLACETAT

Vorgelegt von:

MICHAELA FORSTINGER

Matrikelnummer: 0630216

Betreuerin:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Susanne Lux

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technischen Universität Graz

Inffeldgasse 25C

Graz, September 2012

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 entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

(Datum)

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

(date)

(signature)

Danksagung

Die Fertigstellung dieser Arbeit begründet nicht nur das Ende meines Studiums. Es ist vielmehr ein großer Schritt in Richtung Zukunft, der Beginn meines Lebens als Verfahrenstechnikerin. Ohne Unterstützung hätte ich es nicht bis hierher geschafft und darum ist es an der Zeit all jenen zu danken, die mich auf meinem Weg begleitet haben.

Der erste Dank geht an das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik und an Univ.-Prof. Matthäus Siebenhofer für die Möglichkeit diese Masterarbeit durchführen zu können. Dr. Susanne Lux möchte ich für die fabelhafte Betreuung danken und dass sie immer Zeit für mich und meine Probleme gefunden hat. Ein besonderes Dankeschön geht an Dipl.-Ing. Thomas Winkler, der mir vor allem im Labor mit Rat und Tat zur Seite stand und mich auch nach Rückschlägen immer wieder ermutigt hat weiter zu machen.

Danke an all meine Freunde/-innen und Studienkollegen/-innen für das gemeinsame Lachen, Lernen, Kaffeetrinken und für die notwendige Ablenkung vom Unistress. Allen voran möchte ich besonders Georg Berger Danke sagen. Er hat mich durch mein Studium begleitet und alle Hürden gemeinsam mit mir bestritten. Er wich nicht von meiner Seite und gab mir den Rückhalt den ich brauchte.

Meiner Familie gebührt der größte Dank. Meinen Geschwistern, die immer für mich da waren, Erfolge mit mir feierten und immer einen Weg fanden um mich aufzubauen. Meinen Eltern, die es mir überhaupt erst ermöglicht haben diesen Studium zu absolvieren. Sie standen immer hinter mir, hatten ein offenes Ohr für meine Probleme und immer die richtigen Worte um mich von Neuem zu motivieren.

Vielen Dank!

Kurzfassung

Der Einsatz eines intensivierten Prozesses ist besonders dort vielversprechend, wo herkömmliche Verfahren an ihre Grenzen stoßen. Pervaporationsverfahren eignen sich wie die Destillation zur Auftrennung flüchtiger Stoffe, liefern aber wegen der selektiven Durchlässigkeit der Membran ein anderes Trennergebnis. Dadurch ist es möglich azeotrope Mischungen mit geringem Energieaufwand zu trennen. Um das Potential der Produktauftrennung mittels Pervaporation ausschöpfen zu können, sind für die Trennaufgabe optimal angepasste Betriebsbedingungen, sowie die Auswahl geeigneter Membranmaterialien und Membranmodule notwendig.

In dieser Arbeit sollte der Einsatz der Pervaporation zur Auftrennung von Mischungen aus Methanol und Methylacetat getestet werden. Dafür wurde mit den drei hydrophilen Membranen PERVAP® 2255-30, PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80 von Sulzer Chemtech ein „Screening“ durchgeführt. Der Methanolanteil des Zulaufs wurde zwischen 0 und 100 Gewichtsprozent variiert und Durchfluss und Selektivität der Membranen untersucht. Als Betriebsbedingungen wurden eine Zulauftemperatur von 50 °C, ein Gegendruck von 1,5 bar und ein Permeatdruck von 150 mbar gewählt. Die Ergebnisse wurden im Anschluss in ein Modell überführt und das Anwendungspotential der einzelnen Membranen diskutiert. Der Einfluss des Permeatdrucks auf die Trennleistung wurde ebenfalls untersucht.

Die Ergebnisse zeigten, dass alle drei Membranen in der Lage sind das Tiefsiedeazeotrop des Stoffsystems zu überwinden. Aus dem Vergleich der Membranen wurde deutlich, dass die Trenngrößen stark von der Vernetzung abhängen. Der steigende Vernetzungsgrad führte zu besseren Selektivitäten bei gleichzeitig geringeren Durchflüssen. Für den großtechnischen Einsatz ist die PERVAP® 2255-70 durch ihr gutes Verhältnis von Trennleistung und Durchfluss am besten geeignet. Bei der Untersuchung des Druckeinflusses konnte festgestellt werden, dass eine Verringerung des permeatseitigen Drucks eine Steigerung der Selektivität mit sich bringt.

Abstract

Intensified processes are especially promising in those fields, where common unit operations reach their limitations. Pervaporation can be used for separating volatile compounds. Compared to processes like distillation, this method is able to achieve different results due to its selective, semi-permeable membrane. Thus it is possible to split azeotropic mixtures with low energy effort. To tap the full potential of product separation with pervaporation, it is necessary to choose the right membrane materials and modules and to optimize the operating conditions.

This thesis is about the suitability of pervaporation for separating a mixture of methanol and methyl acetate. Therefore a screening was performed with the three hydrophilic membranes PERVAP® 2255-30, PERVAP® 2255-70 and PERVAP® 2255-80 from Sulzer Chemtech. The amount of methanol in the feed was varied between 0 to 100 weight percent and selectivity and permeate flux were analysed. A feed temperature of 50 °C, a back pressure of 1,5 bar and a permeate pressure of 150 mbar were chosen as operating conditions. The results were transferred into a model and the application potential of the three membranes was discussed. The influence of permeate pressure on separation characteristics was also tested.

The tested membranes were able to split the system's low boiling azeotrope. Comparing their results an influence of the crosslinking of the membrane on its separating characteristics has been found. The higher the degree of crosslinking, the better its selectivity. Simultaneously flux is decreasing. The membrane PERVAP® 2255-70 is most suitable for industrial use due to its good selectivity to flux ratio. The experiments on the influence of permeate pressure on separation characteristics showed that a decrease in pressure leads to an increase in selectivity.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	x
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Membranverfahren	3
2.1.1 Funktionsweise	3
2.1.2 Membranmodule	5
2.1.3 Charakteristische Kenngrößen	7
2.1.4 Pervaporation und Dampfpermeation	10
2.2 Prozessintensivierung	14
2.2.1 Was ist Prozessintensivierung?	14
2.2.2 Teilgebiete der Prozessintensivierung	16
2.3 Das Stoffsystem	20
2.3.1 Methanol CH_3OH	20
2.3.2 Methylacetat $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	21
2.3.3 Besonderheit und Vorkommen des Gemisches	21
2.4 Zugrundeliegende Forschungsergebnisse	24
3 Experimenteller Teil	27
3.1 Der Versuchsaufbau	27
3.2 Die Membraneinheit	29
3.3 Versuchsdurchführung	32
3.3.1 Gewählte Parameter und Ablauf eines Versuchszyklus	32
3.3.2 Beobachtungen und Erkenntnisse	34

3.3.3	Analyse der Proben	38
4	Ergebnisse	39
4.1	Selektivität	39
4.2	Permeatfluss	44
4.2.1	Sulzer PERVAP® 2255-30	44
4.2.2	Sulzer PERVAP® 2255-70	47
4.2.3	Sulzer PERVAP® 2255-80	49
4.2.4	Vergleich der drei Membranen	51
4.3	Anwendbarkeit der Membranen	52
5	Modellierung	54
5.1	Das Modell	54
5.2	Modellierung der Sulzer PERVAP® 2255-30	57
5.3	Modellierung der Sulzer PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80	59
6	Variation des Permeatdrucks	62
6.1	Durchführung der Versuche	62
6.2	Ergebnisse	63
7	Zusammenfassung	67
	Literaturverzeichnis	69
A	Messwerte	i
A.1	Sulzer PERVAP® 2255-30	i
A.2	Sulzer PERVAP® 2255-70	iii
A.3	Sulzer PERVAP® 2255-80	v
B	Ergebnisse Selektivität und Permeatfluss	vii
B.1	Sulzer PERVAP® 2255-30	vii
B.2	Sulzer PERVAP® 2255-70	ix
B.3	Sulzer PERVAP® 2255-80	xi
C	Ergebnisse Modellierung	xiii
C.1	Sulzer PERVAP® 2255-30	xiii
C.2	Sulzer PERVAP® 2255-70	xiv
C.3	Sulzer PERVAP® 2255-80	xiv

C.4	MATLAB TM -Skripts	xv
D	Permeatdruck	xix
D.1	Messwerte	xix
D.2	Ergebnisse	xx

Abbildungsverzeichnis

2.1.1	Schema eines Membranverfahrens	4
2.1.2	Aufbau eines Membrankissens	6
2.1.3	Schema eines Wickelmoduls	6
2.2.1	Einteilung der Prozessintensivierung	16
2.2.2	Verschaltung von PV/DP mit Rektifikation	19
2.3.1	Txy-Diagramm des Systems Methanol - Methylacetat	22
2.3.2	McCabe-Thiele-Diagramm des Systems Methanol - Methylacetat	22
2.4.1	Selektivitätsdiagramm nach [31]	25
3.1.1	Die Versuchsanlage	27
3.1.2	Fließbild der Versuchsanlage	28
3.2.1	Aufbau einer Kompositmembran	29
3.2.2	Komponenten des Membranmoduls	30
3.3.1	Membran mit Wölbung	34
3.3.2	Neue Konditionierungsmethode: keine Falte	35
3.3.3	Membranstücke in MeOH, MeOAc und 50:50	37
4.1.1	Selektivitätsdiagramm	40
4.1.2	Darstellung des Trennfaktors α	41
4.1.3	Darstellung des Anreicherungs faktors β	43
4.2.1	Molenströme der PERVAP [®] 2255-30	45
4.2.2	Massenströme der PERVAP [®] 2255-30	46
4.2.3	Molenströme der PERVAP [®] 2255-70	47
4.2.4	Massenströme der PERVAP [®] 2255-70	48
4.2.5	Molenströme der PERVAP [®] 2255-80	49
4.2.6	Massenströme der PERVAP [®] 2255-80	50
4.2.7	Vergleich der Permeatströme	51
5.1.1	Entscheidungsbaum für Aktivitätskoeffizientenmodelle	55

5.2.1	Modellierung der Durchflüsse der PERVAP® 2255-30	58
5.3.1	Modellierung der Durchflüsse der PERVAP® 2255-70	59
5.3.2	Modellierung der Durchflüsse der PERVAP® 2255-80	60
6.2.1	Selektivitätsdiagramm bei Variation des Permeatdrucks	64
6.2.2	Permeatfluss bei Variation des Permeatdrucks	65

Tabellenverzeichnis

2.3.1	Eigenschaften von Methanol	20
2.3.2	Eigenschaften von Methylacetat	21
3.3.1	Wichtige GC-Daten und Temperaturzyklus der Trennsäule	38
5.1.1	Für die Modellierung benötigte Parameter	57
5.2.1	Permeanzen der PERVAP [®] 2255-30	58
5.3.1	Permeanzen der PERVAP [®] 2255-70 und PERVAP [®] 2255-80	61

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

gew% Gewichtsprozent

mol% Molprozent

vol% Volumsprozent

GC Gaschromatograph

MeOAc Methylacetat

MeOH Methanol

NRTL Non-Random-Two-Liquid Aktivitätskoeffizientenmodell

PAN Polyacrylnitril

PVA Polyvinylalkohol

Indices

calc berechnet

F Feed, Ausgangsgemisch

i Komponente i

j Komponente j

MeOAc Methylacetat

MeOH Methanol

P Permeat

Symbole

α Trennfaktor

α_{ij} Non-Randomness-Parameter für NRTL

β Anreicherungsfaktor

γ_i Aktivitätskoeffizient

$\delta_{Membran}$ Membrandicke [m]

μ_i	Chemisches Potenzial	
τ_{ij}	Wechselwirkungsparameter für NRTL	
A_i	Parameter der Antoinegleichung	
A_{Membran}	Membranfläche	[m ²]
B_i	Parameter der Antoinegleichung	
C_i	Parameter der Antoinegleichung	
G_{ij}	Wechselwirkungsparameter für NRTL	
Δg_{ij}	Wechselwirkungsenergieparameter für NRTL	
\dot{J}_i	Permeatfluss auf Massenbasis	[kg/(s·m ²)]
$\dot{J}_{n,i}$	Permeatfluss auf Molbasis	[mol/(s·m ²)]
\dot{m}_i	Massenfluss	[kg/s]
P_F	Gegendruck	[bar]
P_i	Permeabilität	[mol/(s·m·bar)]
P_i^S	Sättigungsdampfdruck	[bar]
P_P	Permeatdruck	[bar]
Q_i	Permeanz	[mol/(s·m ² ·bar)]
R	Rückhaltevermögen	
R	Universelle Gaskonstante	[J/(mol·K)]
S_M	Quellfaktor	
S_{30}	Quellfaktor für PERVAP [®] 2255-30	
$S_{70,80}$	Quellfaktor für PERVAP [®] 2255-70 und -80	
T	Temperatur	[K]
ΔTK_i	Triebkraftänderung	[bar]
w_i	Gewichtsanteil	
x_i	Molanteil in Flüssigphase	
y_i	Molanteil in Gasphase	

1 Einleitung

Die stetig steigenden Anforderungen an Produkte und chemische Anlagen führten zur Suche nach neuen Methoden um schneller, energieeffizienter, günstiger und umweltschonender produzieren zu können. Daraus entwickelte sich das Fachgebiet der Prozessintensivierung, deren Ziel es ist durch neue Ansätze Effizienzsteigerungen zu erreichen. Dabei distanziert man sich vom strikten Denken in Grundoperationen und versucht mehrere Arbeitsschritte und Phänomene in einem einzigen Anlagenteil zu verbinden.

Ein wichtiger Themenbereich, welcher durch Prozessintensivierung verbessert werden kann, sind thermische Trennverfahren wie die Rektifikation. Sie sind meist mit hohem Energieaufwand verbunden und stoßen bei engsiedenden Gemischen oder Systemen mit Azeotropen schnell an ihre Grenzen. Als Alternative kann das Membranverfahren Pervaporation herangezogen werden, da dessen Auftrennung im Gegensatz dazu nicht auf dem thermodynamischen Dampf-Flüssig-Gleichgewicht beruht und dadurch andere Trennergebnisse liefert. Neben der Entwässerung von Lösungsmitteln und der Entfernung organischer Komponenten aus Abwasser ist die Verwendung der Pervaporation besonders für die Trennung rein organischer Mischungen von Interesse.

Das Stoffsystem Methanol – Methylacetat, welches zum Beispiel für die Methylacetatsynthese wirtschaftliche Relevanz besitzt, bildet bei etwa 30 mol% Methanol [11] ein Tiefsiedeazeotrop, welches mit herkömmlichen Verfahren nur mit großem Aufwand getrennt werden kann. Aus diesem Grund ist die Intensivierung dieses Trennprozesses das dieser Arbeit zugrunde liegende Ziel.

Die Aufgabe war es Pervaporation mit hydrophilen Membranen als alternatives Trennverfahren für Mischungen aus Methanol und Methylacetat zu untersuchen. Für die Versuche wurden die kommerziell erhältlichen Kompositmembranen PERVAP® 2255-30, PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80 von Sulzer Chemtech eingesetzt. Diese

werden üblicherweise zur Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln verwendet, durch den polaren Charakter von Methanol sind sie jedoch auch auf das gegebene Trennproblem anwendbar.

Mit den Membranen sollte ein „Screening“ durchgeführt werden, bei welchem die Trennleistung und der Durchfluss über den gesamten Konzentrationsbereich von 0 bis 100 gew% Methanol aufgenommen wurde. Für Vergleichszwecke wurden die Parameter Druck und Temperatur konstant gehalten.

Das Ziel dieser Arbeit war es die Ergebnisse der Versuche in ein Modell zu überführen und Aussagen über die industrielle Anwendbarkeit der einzelnen Membranen zu treffen. Zum Schluss wurde mit einer der Membranen untersucht, ob und wie eine Veränderung des Permeatdrucks die Trennleistung der Pervaporation beeinflusst.

2 Stand der Technik

Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über die wichtigsten theoretischen Grundlagen dieser Arbeit geben. Dabei wird die Funktionsweise von Membranverfahren betrachtet und im Speziellen auf die Besonderheiten der Pervaporation eingegangen. Weiters soll definiert werden, was allgemein unter dem Begriff „Prozessintensivierung“ zu verstehen ist und wie diese in der Industrie umgesetzt wird. Im Anschluss wird das System Methanol – Methylacetat betrachtet, seine Besonderheit und sein Auftreten in chemischen Prozessen. Abschließend wird auf frühere Arbeiten anderer Autoren eingegangen, welche für die hier durchgeführten Versuche von Bedeutung sind.

2.1 Membranverfahren

2.1.1 Funktionsweise

Unter einem Membranverfahren versteht man einen Prozess, welcher ein Gemisch anhand physikalischer oder chemischer Größen wie Molekülgröße, Form, Ladung, Partialdruck oder Löslichkeit auftrennt.

Das Kernstück dieser Verfahren bildet eine semipermeable Membran. Natürliche Beispiele hierfür sind die Haut oder Zellwände. Daneben wurde auch eine Reihe synthetischer Membranen entwickelt, welche durch individuelle Eigenschaften den unterschiedlichen Einsatzgebieten angepasst werden können.[15, 20, 22]

Die einzelnen Membranverfahren unterscheiden sich hinsichtlich des Aggregatzustandes des zu trennenden Gemisches und des treibenden Gefälles. Der Aufbau eines Membranmoduls, wie es zum Beispiel bei der Pervaporation eingesetzt wird, ist in Abbildung 2.1.1 dargestellt. Das Ausgangsgemisch (Feed) tritt auf einer Seite in das Modul

ein und überströmt die Membran. Da diese nur für einen Teil der Mischung durchlässig ist, permeiert die abzutrennende Komponente durch sie hindurch und reichert sich im sogenannten Permeat an. Der Feed wird dadurch über die Membranlänge mit der nicht permeierenden Komponente aufkonzentriert und verlässt die Einheit als Retentat. Für die großtechnische Umsetzung werden schließlich mehrere solcher Module miteinander verschaltet um entweder die Aufkonzentrierung zu verbessern oder die möglichen Flüsse zu erhöhen.[3, 22]

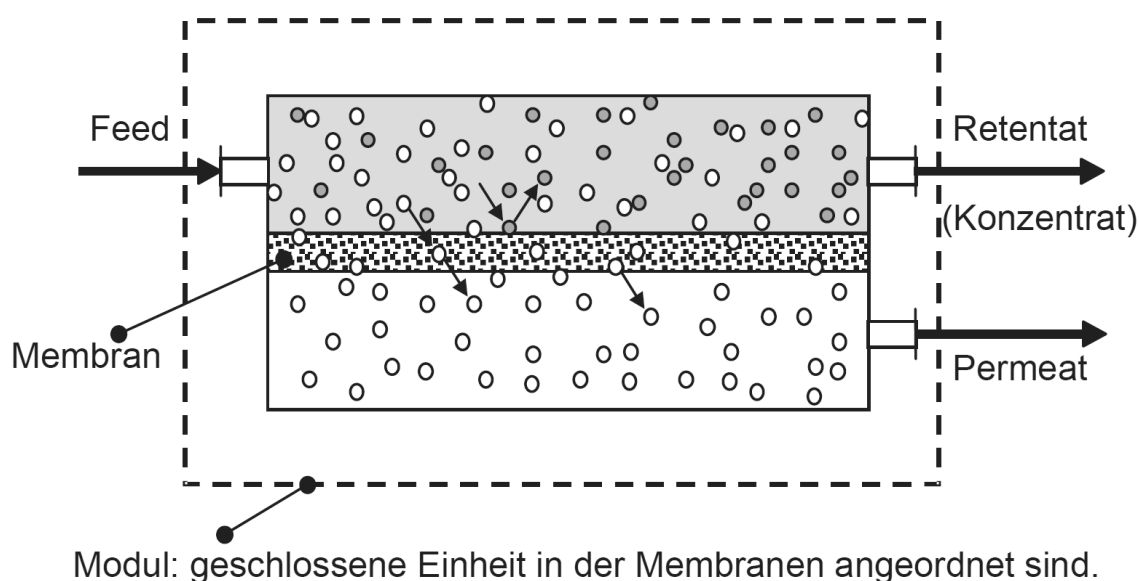


Abbildung 2.1.1: Schema eines Membranverfahrens [22]

Membranverfahren werden in den verschiedensten Bereichen unseres Lebens eingesetzt. Die bekanntesten Vertreter sind die Umkehrosmose für die Entsalzung von Meerwasser oder die medizinische Dialyse zur Reinigung von Blut. In der chemischen, pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie sind aber auch Prozesse wie die Mikro-, Ultra- und Nanofiltration von Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur auf die sehr ähnlichen Verfahren Pervaporation und Dampfpermeation näher eingegangen, da diese für die durchgeführten Versuche von Bedeutung sind.[15, 22, 26]

2.1.2 Membranmodule

Für die Funktion eines Membranverfahrens ist auch die Wahl eines geeigneten Moduls von Bedeutung. Dieses hat die Aufgabe die Membran zuverlässig zu fixieren und eine getrennte Führung von Feed- und Permeatstrom zu ermöglichen. Zusätzlich werden folgende Anforderungen an Membranmodule gestellt [3, 22]:

- Eine gleichmäßig turbulente Umströmung der Membran wird ermöglicht. Toträume und Kurzschlussströme sind zu vermeiden.
- Das Modul ist mechanisch, thermisch und chemisch stabil.
- Eine möglichst hohe Packungsdichte¹ ist anzustreben.
- Die Fertigung ist kostengünstig.
- Reinigung und Wartung sind mit geringem Aufwand möglich.
- Der Membranwechsel ist einfach durchzuführen.
- Triebkraftmindernde Effekte wie Druckverlust werden vermieden.

Prinzipiell können die Module zunächst nach der Form der verwendeten Membran unterteilt werden. Dabei unterscheidet man zwischen Flach- und Schlauchmembranen. Flachmembranen können in Form von Platten-, Kissen- und Wickelmodulen verwendet werden, Schlauchmembranen finden in Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodulen Anwendung.[3, 9, 15]

Für Plattenmodule werden dünne Flachmembranen gestapelt. Um diese abzustützen und um Kammern für Feed und Permeat zu bilden werden diese durch Stahlplatten getrennt. Der gesamte Stapel wird schließlich mit zwei Endplatten miteinander verspannt. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass die Membranfläche relativ einfach durch Ein- und Ausbau der Membranelemente variiert werden kann. Das Modul weist nur eine geringe Empfindlichkeit gegen Verschmutzungen auf, kann einfach zerlegt werden und ist als mechanisch stabil zu betrachten. Allerdings sind der Platzbedarf dieser Bauart und deren Anschaffungskosten hoch, wobei sie gleichzeitig eine kleine Packungsdichte aufweist.[15, 22, 26]

¹Verhältnis Membranfläche zu Membranvolumen; [m²/m³]

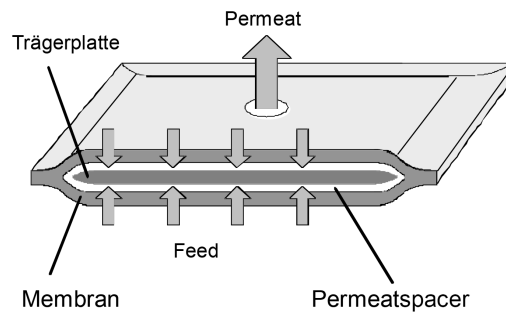


Abbildung 2.1.2: Aufbau eines Membrankissens [22]

Kissenmodule bestehen aus mehreren gestapelten Membrankissen. Diese bestehen, wie in Abbildung 2.1.2 aus zwei Flachmembranen, welche miteinander verschweißt oder verklebt werden. Um Raum zu schaffen wird dazwischen ein Spacer (Abstandhalter) platziert. Die Permeatabfuhr erfolgt über eine zentrale Bohrung. Solche Module haben, wie auch die Plattenmodule, geringe Packungsdichten und werden zum Beispiel für Umkehrosmose oder Ultrafiltration eingesetzt. Ein großer Nachteil der Kissenmodule ist, dass die Membranen verschweiß- oder verklebbar sein müssen.[9, 22]

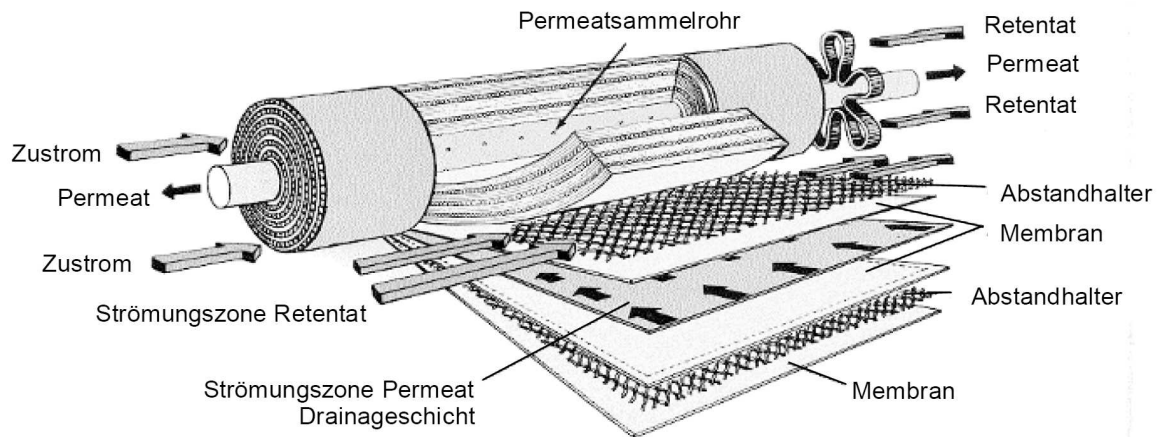


Abbildung 2.1.3: Schema eines Wickelmoduls [22]

Zur Herstellung eines Wickelmoduls, wie es in Abbildung 2.1.3 dargestellt ist, werden zwei Membranen mit einem dazwischen liegenden Spacer an drei Seiten miteinander verschweißt. Die letzte offene Seite wird mit einem perforierten Rohr verbunden und die Membran um dieses gewickelt. Der Feed wird auf der Stirnseite in das Modul geleitet, das Permeat fließt entlang der Zwischenräume zum Zentralrohr und wird in diesem abgeführt. Die Vorteile dieses Aufbaus liegen in der großen Packungsdichte und

in der günstigen Fertigung. Allerdings müssen auch hier Materialien gewählt werden, die verschweißt werden können. Außerdem kann die Reinigung nur chemisch erfolgen, weswegen Wickelmodule nur für Anwendungen mit geringen Feststoffgehalten zu verwenden sind.[9, 15, 22, 26]

Bei Rohrmodulen befinden sich schlauchförmige Membranen an der Innenseite poröser Rohre mit Durchmessern zwischen 5 und 25 mm. Mehrere solcher Einzelrohre sind in einem gemeinsamen druckfesten Mantelrohr zusammengefasst. Der Feed wird durch das Rohrinne geleitet, das Permeat strömt durch die Membran in das Mantelrohr. Der Vorteil dieser Modulart liegt in den relativ großen Rohrdurchmessern. Dadurch kommt es selten zu Verblockungen und Ablagerungen können leicht entfernt werden. Aus diesem Grund werden Rohrmodule meist bei hohen Feststoffkonzentrationen eingesetzt. Als Nachteil ist jedoch die geringe Packungsdichte zu betrachten.[9, 22]

Kapillar- und Hohlfasermodule funktionieren nach dem gleichen Prinzip wie Rohrmodule. Der Unterschied liegt in den Rohrdurchmessern. Bei Kapillarmodulen werden Durchmesser in einem Bereich zwischen 0,5 und 5 mm, bei Hohlfasermodulen zwischen 0,08 und 0,5 mm eingesetzt. Dadurch können größere Packungsdichten realisiert werden. Daneben steigen jedoch der Druckverlust und die Gefahr der Verblockung durch kleinste Partikel.[22, 26]

2.1.3 Charakteristische Kenngrößen

Um die Trennleistung eines Membranverfahrens zu charakterisieren sind zwei experimentell zu bestimmende Größen von Bedeutung [22]:

- Selektivität
- Permeatfluss

Die Selektivität beschreibt die Fähigkeit einer Membran die Komponenten eines Gemisches voneinander zu trennen. Zu deren Bestimmung wurden zwei unterschiedliche Kenngrößen definiert. Der Trennfaktor α stellt die Zusammensetzungen des Permeats und des Feeds ins Verhältnis, der Anreicherungsfaktor β ermöglicht eine Aussage darüber, inwieweit die leichter permeierende Komponente im Permeat angereichert werden kann. Die in den Gleichungen vorkommenden Größen $w_{i,P}$ und $w_{i,F}$ sind die Massenanteile der abzutrennenden Komponente im Permeat bzw. im Feed, $w_{j,P}$ und $w_{j,F}$ Analoges für die schwerer permeierende Komponente.

Ein Trennfaktor von 1 bedeutet, dass im Prozess keine Trennung stattfindet. Wird dieser jedoch unendlich so ist die Membran perfekt semipermeabel.[7, 19, 26]

$$\alpha = \frac{w_{i,P}/w_{j,P}}{w_{i,F}/w_{j,F}} \quad (2.1.1)$$

$$\beta = \frac{w_{i,P}}{w_{i,F}} \quad (2.1.2)$$

$$R = \frac{w_{i,F} - w_{i,P}}{w_{i,F}} \quad (2.1.3)$$

Anstelle der Selektivität wird häufig auch das Rückhaltevermögen R zur Beschreibung der Trenneigenschaft einer Membran eingesetzt. Dieses stellt das Gegenstück zum Anreicherungsfaktor β dar.

Für die Berechnung dieser Kenngrößen können auch andere Konzentrationsmaße verwendet werden. Dabei ist jedoch vor allem für Vergleichszwecke zu beachten, dass dadurch andere Werte entstehen können.[22, 26]

Die zweite charakteristische Prozessgröße ist der Permeatfluss \dot{J}_i . Dieser beschreibt den Massenstrom an Permeat, welcher durch die Membran tritt und wird üblicherweise auf die Membranfläche bezogen.[22, 26]

$$\dot{J}_i = \frac{\dot{m}_i}{A_{Membran}} \quad (2.1.4)$$

$$P_i = \frac{\dot{J}_i \cdot \delta_{Membran}}{\Delta T K_i} \quad (2.1.5)$$

$$Q_i = \frac{\dot{J}_i}{\Delta T K_i} \quad (2.1.6)$$

Im Zusammenhang mit dem Permeatfluss werden auch die Größen Permeabilität P_i und Permeanz Q_i verwendet. Die Permeabilität entspricht dem Transmembranfluss \dot{J}_i , multipliziert mit der Dicke der Membran $\delta_{Membran}$ und bezogen auf die Triebkraft $\Delta T K_i$. Sie stellt somit den Reziprokwert des Transportwiderstandes dar. Ist die Dicke der Membran nicht bekannt kann an deren Stelle die Permeanz verwendet werden. Aus dem Verhältnis der Permeanzen der leichter und schwerer permeierenden Komponente

kann wiederum eine Aussage über die Selektivität des Membranprozesses getroffen werden.[3, 22]

Für einen Membranprozess ist eine geeignete Selektivität von größerer Bedeutung als der erreichbare Fluss. Sollte der Massenstrom durch die Membran zu klein sein, kann dieser einfach durch größere Membranflächen kompensiert werden. Eine zu geringe Selektivität führt jedoch dazu, dass der Prozess mehrstufig ausgeführt werden muss und somit an Wirtschaftlichkeit verliert.[22]

Sowohl Permeatfluss als auch Selektivität sind von mehreren Parametern abhängig. So ist nicht nur das Material der Membran, sowie die Dicke der Trennschicht ausschlaggebend für ihre Trennleistung. Auch die Feedkonzentration, die Temperatur und die Fahrweise der Anlage können das Ergebnis beeinflussen.

Entlang der Membran kommt es zu einer ständigen Änderung der Zusammensetzung. Der Anteil der schlechter permeierenden Komponente reichert sich im Feed an, wodurch auch deren Konzentration im Permeat steigen muss. Die Ergebnisse der Kenngrößen können sich somit entlang der Membran stark unterscheiden. Es sollte daher immer angegeben werden, ob mit lokalen oder integralen Größen gerechnet wurde.

Bei Polymermembranen kann es durch verschiedene Zusammensetzungen zu unterschiedlichem Quellverhalten kommen. Wenn durch Änderung der Feedkonzentration der Flüssigkeitsgehalt in der Membran steigt, weiten sich die Polymermoleküle und die Membran quillt auf. Die dadurch erhöhte Kettenbeweglichkeit erleichtert das Permeieren und der Permeatfluss steigt. Dies führt jedoch dazu, dass auch mehr Moleküle der nicht abzutrennenden Komponente durch die Membran treten und so die Selektivität senken.[12, 19, 22, 27]

Für die grafische Darstellung der Trennleistung einer Membran gibt es mehrere Möglichkeiten. Für eine bestimmte Temperatur werden zum Beispiel der Trennfaktor oder der Anreicherungsfaktor über dem Anteil der abzutrennenden Komponente im Feed (also α vs. $w_{i,F}$ und β vs. $w_{i,F}$) aufgetragen. Eine weitere Möglichkeit ist eine Darstellung ähnlich dem McCabe-Thiele-Diagramm. Dabei wird der Anteil der abzutrennenden Komponente im Permeat über deren Anteil im Feed ($w_{i,P}$ vs. $w_{i,F}$) aufgezeichnet. Zum Vergleich wird üblicherweise auch das zugehörige Dampf-Flüssig-Gleichgewicht eingetragen. Die Darstellung Permeatfluss über Feedanteil (J_i vs. $w_{i,F}$) wird ebenfalls verwendet.[19]

2.1.4 Pervaporation und Dampfpermeation

Bei der Pervaporation sind, wie bereits vom Namen abgeleitet werden kann, zwei Schritte charakteristisch: das Durchdringen der Membran (Englisch: *permeation*) und die Verdampfung (*evaporation*).

Das zu trennende Gemisch wird als flüssiger Feed in das Membranmodul geleitet und tritt auf einer Seite mit der Membran in Kontakt. Dabei kommt es zwischen dieser und den Gemischkomponenten zu Wechselwirkungen, welche bei Polymermembranen zum Quellen führen. Auf der anderen Membranseite wird entweder Vakuum angelegt oder ein Trägergas eingeleitet, wodurch eine Partialdruckdifferenz als Triebkraft bewirkt wird. Dadurch kommt es zu einem Phasenübergang und das Permeat wird dampfförmig abgezogen. Zum Schluss wird dieses wieder in einer Kühlfalle kondensiert und gesammelt.[7, 15, 19, 20]

Die Dampfpermeation arbeitet nach dem gleichen Prinzip. Der einzige Unterschied ist, dass der Feed nicht in flüssiger Form sondern als gesättigter Dampf in das Membranmodul geleitet wird. Dies bringt im Vergleich zur Pervaporation einige Vorteile mit sich. Zum einen werden mit dem Dampf keine Verunreinigungen zur Membran transportiert, wodurch deren Lebensdauer verlängert wird. Weiters kann keine Wechselwirkung der Membran mit einer Flüssigkeit stattfinden, wodurch das Quellen verhindert wird. Da dies die Trennleistung der Membran beeinflussen kann, weisen die Dampfpermeationsanlagen bessere Selektivitäten auf als vergleichbare Pervaporationsprozesse. Die transmembranen Flüsse sind jedoch, ebenfalls bedingt durch die fehlende Quellung, geringer. Zum anderen tritt bei der Dampfpermeation kein Phasenwechsel auf, wodurch Energie gespart werden kann, wenn der Einsatzstrom bereits dampfförmig vorliegt. Bei der Pervaporation wird dem Feed durch das Verdampfen Energie entzogen, was zum Abkühlen und zu einem Temperaturgradienten entlang der Membran führt. Um diesen Verlust auszugleichen ist es meist nötig einen Wärmetauscher zwischen die einzelnen Module zu schalten.

Fällt das zu trennende Gemisch als Flüssigkeit an, muss der Feed für die Dampfpermeation erst verdampft werden, was deren Einsatz im Vergleich zur Pervaporation energetisch aufwändiger gestaltet.[3, 12, 13, 15]

Die Transportmechanismen eines Pervaporationsprozesses sind komplex, da sie von den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und der Membran, sowie von Wechselwirkungen der Komponenten untereinander bestimmt werden. Um diese zu beschreiben wurde das sogenannte Lösungs-Diffusions-Modell entwickelt. Dabei wird

davon ausgegangen, dass der Stofftransport durch eine dichte Membran aus drei Schritten besteht [3, 7]:

1. Sorption der permeierenden Komponenten aus dem Feed an die Membran
2. Diffusion durch die Membran
3. Desorption der permeierenden Komponenten in die Dampfphase

Anwendungsgebiete der Pervaporation

Im Vergleich zu anderen thermischen Verfahren wie der Destillation hat die Pervaporation einen großen Vorteil: ihre Trennung beruht nicht auf dem thermodynamischen Dampf-Flüssig-Gleichgewicht. Dadurch ist es möglich Gemische zu behandeln, welche mit anderen Verfahren nicht oder nur mit großem Aufwand getrennt werden können. Beispiele hierfür sind engsiedende Stoffsysteme oder Azeotrope bildende Komponenten. Allerdings ist der Massentransport durch die Membran häufig sehr gering, weswegen der Einsatz eines Pervaporationsprozesses eher bei geringen Konzentrationen der abzutrennenden Komponente sinnvoll ist. Ansonsten wird die Pervaporation mit anderen Verfahren kombiniert, wobei zum Beispiel durch die Pervaporation das Azeotrop aufgebrochen wird und die gewonnenen Produkte durch Destillation weiter behandelt werden.[3, 7, 19]

In [3] werden folgende Bereiche als die wichtigsten Einsatzgebiete der Pervaporation genannt:

- Entwässerung von organischen Lösungsmitteln
- Trennung rein organischer Gemische
- Entfernung organischer Komponenten aus wässrigen Lösungen und Abgasströmen

Die Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln ist sehr weit verbreitet. Dabei ist der Einsatz eines Pervaporationsprozesses dann am wirtschaftlichsten, wenn der Wassergehalt des Feed unter 10% liegt [15]. Hinsichtlich Kosten- und Energieeinsparung ist jedoch die Trennung rein organischer Mischungen ein besonders vielversprechendes Anwendungsgebiet.[7, 15]

Reversible organische Reaktionen sind eine weitere Option für den Einsatz eines Pervaporationsmoduls. Deren Umsatz ist meist durch das Einstellen eines Reaktionsgleichgewichts limitiert. Bei Veresterungen zum Beispiel, bei denen Wasser als eines der Produkte anfällt, kann dieser Umsatz durch eine Kombination mit Pervaporation gesteigert werden. Dabei wird das Membranverfahren dafür verwendet das entstehende Wasser aus dem Prozess zu entfernen. Nach dem Gesetz von Le Chatelier verschiebt sich somit das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite.[7, 15]

In der Lebensmittelindustrie haben Pervaporationsprozesse ebenfalls Einzug gefunden. Sie werden eingesetzt um Aromastoffe zurückzugewinnen oder um Getränke wie Bier zu entalkoholisieren.[7, 15]

Membranmaterialien

In Membranprozessen kommt eine Vielzahl unterschiedlicher Membranen zum Einsatz. Eine allgemein gültige Regelung nach der diese für die jeweilige Anwendung ausgewählt werden existiert jedoch nicht. Je nach Verfahren und zu trennendem Gemisch müssen die geeigneten Membranen empirisch ermittelt werden. Dabei wird die Auswahl so getroffen, dass jene Komponente abgetrennt wird, welche anteilmäßig in der Mischung die geringere Masse aufweist.[7, 15]

Die zur Verfügung stehenden Membranen können nach folgenden Kriterien unterschieden werden [3, 9, 26]:

- Herkunft: biologisch oder synthetisch
- Werkstoff: flüssig oder fest
 - bei festem Material: organisch oder anorganisch
- Morphologie: porös oder dicht
- Struktur: symmetrisch oder asymmetrisch
- Elektrochemisches Verhalten: geladen oder ungeladen

Neben diesen Punkten wird weiters zwischen Porenmembranen und Lösungs-Diffusions-Membranen unterschieden. Porenmembranen weisen eine feste Struktur mit definierten Poren auf. Deren Trennung erfolgt wie bei einem Sieb nach der Größe der

Moleküle. Löslichkeitsmembranen hingegen funktionieren durch Unterschiede in Diffusion und Löslichkeit. Dadurch ist es möglich auch Moleküle mit gleichen Radien zu trennen.[9, 26]

Die Eigenschaften von Membranen und deren Trennleistung können verschiedenen Anwendungszwecken angepasst werden. Dabei spielt der Aufbau der Membran eine entscheidende Rolle.

Die Membrandicke ist für die Trennung ausschlaggebend. Je dünner die Trennschicht ausgeführt wird, desto größer werden auch die transmembranen Flüsse. Daher werden Membranen meist in Schichten aufgebaut. Dabei ist jedoch zu beachten, dass mit abnehmender Membrandicke auch die Selektivität abnimmt. Die Trennung erfolgt in einer sehr dünnen, dichten, aktiven Schicht, welche durch eine weitere poröse Schicht abgestützt wird. Diese dient zur Stabilisierung der Membran und muss so ausgeführt sein, dass deren Widerstand im Vergleich zur Trennschicht vernachlässigbar ist.

Die Schichten dieser asymmetrischen Membranen können entweder aus dem gleichen Material bestehen oder, wie bei sogenannten Kompositmembranen, aus unterschiedlichen Materialien aufgebaut sein. Dies hat den Vorteil, dass jede Schicht einzeln optimiert werden kann.

Die Struktur der verwendeten Materialien kann ebenfalls verändert werden. Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können zum Beispiel Polymere unterschiedlich stark vernetzt werden. Die Vernetzung unterdrückt die Quellung, da die Molekülketten am Aufweiten gehindert werden.[3, 7, 9, 15, 26, 27]

Für Pervaporationsprozesse werden meist feste Lösungs-Diffusions-Membranen aus Polymeren oder mikroporösen anorganischen Materialien eingesetzt, welche wiederum entsprechend ihrem Einsatzzweck in hydrophile, organophile und organoselektive Membranen unterteilt werden.

Hydrophile Membranen weisen eine große Affinität zu Wasser auf. Aus diesem Grund werden diese häufig für die Entwässerung von Lösungsmitteln eingesetzt. Die Materialien sind polar, glasartig und für große Moleküle undurchlässig. Am häufigsten werden hierfür Kompositmembranen mit einer aktiven Schicht aus vernetztem Polyvinylalkohol (PVA) und einer Stützsicht aus Polyacrylnitril (PAN) eingesetzt. Dabei ist die Quellung des Materials zu beachten.

Organophile Membranen werden zur Abtrennung organischer Materialien aus Wasser oder Luft verwendet und bestehen aus hydrophoben, gummielastischen Polymeren wie Polydimethylsiloxan (PDMS) oder Polytetrafluorethylen (PTFE).

Die Auftrennung organischer Lösungsmittel stellt eine besondere Herausforderung für Pervaporationsmembranen dar. Bei Mischungen eines polaren und eines apolaren Lösungsmittels werden Membranen verwendet, welche je nach abzutrennender Komponente polare oder apolare Eigenschaften besitzen. Haben die Komponenten jedoch ähnliche Polaritäten kommen meist anorganische Membranen zum Einsatz.[3, 13, 15, 26]

Anorganische Membranen sind aus mehreren Schichten aufgebaut und weisen im Vergleich zu Polymermembranen mehrere Vorteile auf. Neben ihrer chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität können mit ihnen auch hohe Flüsse und Selektivitäten erreicht werden. Außerdem ist kein Quellen der Membran möglich. Allerdings ist ihre Herstellung aufwändig und führt zu hohen Kosten.[3, 26]

2.2 Prozessintensivierung

2.2.1 Was ist Prozessintensivierung?

Die Industrie ist bestrebt Produkte energieeffizient, wirtschaftlich und umweltfreundlich herzustellen. Daher sollen Anlagen insofern verändert werden, dass unter anderen folgende Ziele erreicht werden können [17, 23]:

- größere Produktivität
- größere Kapazität
- bessere Produktqualität
- höhere Sicherheit
- größere Flexibilität
- verringerter Energieverbrauch
- reduzierte Abfallproduktion
- geringere Kosten
- vereinfachter Prozess

Durch Prozessintensivierung können einige dieser Punkte umgesetzt werden. Deshalb ist diese Disziplin des Chemieingenieurwesens für die Forschung von besonderem Interesse.[17, 23, 30]

Eine allgemein gültige Definition von „Prozessintensivierung“ existiert nicht. Allerdings wurde in den letzten Jahren immer wieder versucht eine geeignete Begriffserklärung zu finden.

Für Cross und Ramshaw liegt die Intensivierung eines Prozesses in der Größenreduktion einer chemischen Anlage bei gleichzeitig unverändertem Produktionsziel. Dabei können entweder die Anlagenteile selbst verkleinert werden oder die Anzahl an benötigten Grundoperationen wird reduziert.[30]

Stankiewicz und Moulijn hingegen sehen darin die Entwicklung neuer Apparate und Verfahren, welche zu erheblich billigeren, sichereren und nachhaltigen Technologien führen.[30]

Allgemein kann Prozessintensivierung dadurch charakterisiert werden, dass sie sich durch ihre Neuheit vom konventionellen Chemieingenieurwesen abhebt und zu erheblichen Effizienzsteigerungen führt [29]. Anstatt den Prozess als eine Abfolge von Grundoperationen anzusehen, werden die zugrundeliegenden Phänomene betrachtet. Durch deren Analyse im Nanobereich können mathematische Modelle entwickelt und auch im größeren Maßstab Leistungssteigerungen erreicht werden.[6, 10, 17, 29, 30]

Eine intensivierte Prozessführung bringt viele positive Effekte mit sich. Ein Vorteil liegt im großen Potential zur Kosteneinsparung. Diese wird zum einen durch den geringeren Verbrauch an Energie und Rohstoffen, sowie durch die besseren Recyclingmöglichkeiten bewirkt. Zum anderen wird durch die kompakte Bauweise und die geringere Anzahl an benötigten Grundoperationen eine weitere Einsparung erreicht.

Die verbesserte Sicherheit ist ein weiterer wichtiger Aspekt. Durch die Größenreduktion kann ein Prozess besser unter Kontrolle gehalten werden. Außerdem sind kleinere Volumina als sicherer zu betrachten, da die Auswirkungen möglicher negativer Effekte geringer sind.

Die verbesserte Produktreinheit und die Vermeidung von Nebenprodukten sind als weitere Vorteile zu nennen.[10, 23, 29]

Trotz des großen Potenzials der Prozessintensivierung hat deren großtechnischer Einsatz einige Hürden zu überwinden.

Ein großes Problem ist, dass viele Anwendungen noch nicht im industriellen Maßstab getestet wurden. Durch die Neuartigkeit der Methoden existieren oft keine standardisierten Modelle um eine Maßstabsvergrößerung durchzuführen. Für weitere Untersuchungen sind teure Pilotanlagen nötig und für die Beurteilung der Verfahren fehlen häufig die Kriterien.

Die fehlende Erfahrung mit intensivierten Verfahren ist ein Risiko, welches die Betreiber chemischer Anlagen umgehen wollen. Aus diesem Grund bevorzugen sie den Einsatz konventioneller Grundoperationen.[17, 29]

2.2.2 Teilgebiete der Prozessintensivierung

Das Fachgebiet Prozessintensivierung kann wie in Abbildung 2.2.1 dargestellt in zwei Bereiche unterteilt werden. Alle Anlagenteile, die zu einer verbesserten Prozessführung beitragen, werden unter Equipment zusammengefasst. Die Methoden beinhalten neue Zugänge zur Verbesserung chemischer Prozesse. Zwischen diesen Bereichen gibt es auch Überschneidungen, da für die Umsetzung neuer Methoden besondere Apparate benötigt werden und umgekehrt.[18, 30]

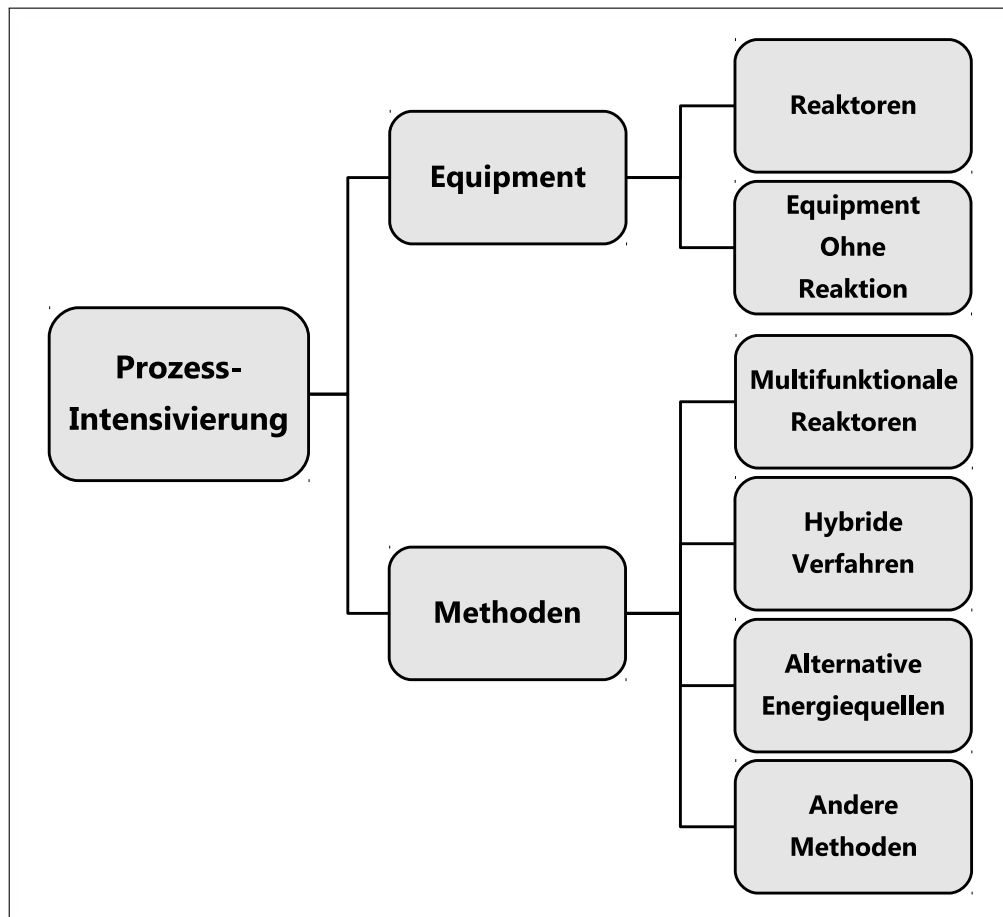


Abbildung 2.2.1: Einteilung der Prozessintensivierung [28]

Equipment

Der Bereich Equipment wird üblicherweise wiederum in Reaktoren und Anlagenteile für Prozesse ohne chemische Reaktion unterteilt.

Ein Beispiel für prozessintensivierte Ausrüstung sind statische Mischer. Diese sind nicht nur kompakter und energieeffizienter als mechanische, sie können auch für andere Zwecke eingesetzt werden. So wurde der SMR (*Static-Mixer-Reactor*) entwickelt, dessen Mischelemente aus Wärmetauscherrohren bestehen. Dadurch können die reagierenden Komponenten intensiv vermischt und gleichzeitig erwärmt oder gekühlt werden. Strukturierte Packungen mit katalytischem Material werden anstelle herkömmlicher statischer Mischer eingesetzt, da diese bei feststoffhaltigen Medien zu Verstopfungen neigen.

Stark exotherme Gasphasenreaktionen können im HEX-Reaktor (*Heat-EXchanger*) durchgeführt werden, bei welchem eine Seite des Wärmetauschers katalytisch aktiv ist. Dadurch können die Wärmetransporteigenschaften deutlich verbessert werden.

Mikroreaktoren sind ein weiteres Beispiel für prozessintensivierendes Equipment. Sie sind strukturierte Reaktoren mit Kanälen der Größe unter 1 mm. Durch den Schichtenaufbau können in einer Einheit mehrere Aufgaben wie Mischen, katalytische Reaktion, Wärmetausch oder Trennung gleichzeitig erfüllt werden. Mit Mikroreaktoren sind Wärmeübergangskoeffizienten von bis zu $20000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ [30] möglich, weswegen sie auch für höchst exotherme Reaktionen eingesetzt werden können. Das große Verhältnis von Oberfläche zu Reaktionsvolumen bietet auch die Möglichkeit giftige und explosive Reaktanden zu verwenden.[18, 30]

Methoden

Bei den Methoden werden drei Hauptgruppen unterschieden: Multifunktionale Reaktoren, hybride Trennungen und die Verwendung alternativer Energiequellen. Neben diesen gibt es noch andere, die sich nicht in diese Bereiche einteilen lassen.[28, 30]

Multifunktionale Reaktoren verbinden eine chemische Reaktion mit mindestens einer weiteren Funktion, welche üblicherweise in einem separaten Anlagenteil durchgeführt werden würde. Ein Beispiel hierfür ist der Reverse-Flow-Reaktor. In diesem werden exotherme Reaktionen durchgeführt und die entstandene Wärme durch Strömungsumkehr verwendet, um einen kalten Strom zu erwärmen.

Wird die Reaktion mit einer thermischen Trennoperation verbunden, spricht man von

reaktiven Trennprozessen. Zu diesen zählen die reaktive Absorption, reaktive Chromatographie oder reaktive Extraktion. Der wichtigste Vertreter ist jedoch die Reaktivrektifikation, welche bereits in der Industrie angewendet wird. Hierbei findet die Reaktion in einer Rektifikationskolonne statt. Dadurch können die Produkte simultan abgetrennt werden, was bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen zu Umsatzsteigerungen führt. Sie wird am häufigsten für Veresterungen, Umesterungen oder Hydrierungen eingesetzt. Die bekannteste großtechnische Umsetzung der Reaktivrektifikation ist der Eastman-Kodak-Prozess für die Veresterung von Methanol und Essigsäure zu Methylacetat und Wasser. Mit dessen Entwicklung konnte die Anzahl der benötigten Hauptanlagenteile von 28 auf 3 reduziert werden [28].

Membranreaktoren zählen ebenfalls zu den multifunktionalen Reaktoren. In ihnen kann die Membran unterschiedliche Aufgaben übernehmen. Sie dient zur selektiven Trennung der Reaktionsprodukte oder erleichtert den Massentransport. Die Membran kann aber auch selbst katalytisches Material beinhalten. Der große Nachteil dieser Reaktoren ist der hohe Preis der Membraneinheiten.

Das wohl bekannteste Beispiel dieser Hauptgruppe sind Brennstoffzellen, welche chemische Reaktionen mit der Erzeugung elektrischer Energie verbinden.[3, 28, 30]

Die Autoren in [14] beschreiben einen Hybridprozess als eine Kombination von mindestens zwei Trennverfahren derart, dass sie in einem Verfahrensschritt, apparativ getrennt, durch unterschiedliche physikalische Phänomene zur Lösung eines Trennproblems beitragen. Dabei sind die Grundoperationen voneinander abhängig, was zu starken Wechselwirkungen und zu einer erschwerten Auslegung führt. Auf der anderen Seite ist es dadurch möglich die Grenzen des einen Verfahrens durch die Stärken des anderen auszugleichen. Hybride Verfahren werden dort eingesetzt, wo es nicht oder nur mit großem Aufwand möglich ist ein Verfahren mit nur einer einzigen Grundoperation durchzuführen.

Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist die adsorptive Destillation. Dabei wird der zu trennenden Mischung ein selektives Adsorbent beigemischt. Damit kann die Trennleistung der Destillation verbessert werden.

Die meisten hybriden Prozesse bestehen jedoch aus der Kombination eines Membranverfahren mit einer weiteren Grundoperation. Dabei ist besonders die Verbindung mit Rektifikationen für die Prozessintensivierung interessant. Für die Trennung engsiedender oder azeotroper Gemische ist dieses Hybridverfahren eine energieeffiziente Alternative zu herkömmlichen Prozessen wie der Druckwechselrektifikation. Die Kopplung von Membranverfahren mit Rektifikation wird zum Beispiel für die Entwässerung von

Lösungsmitteln eingesetzt.

Für die Verschaltung von Pervaporation oder Dampfpermeation mit Rektifikation gibt es vier Möglichkeiten, welche in Abbildung 2.2.2 dargestellt sind. In den ersten beiden Fällen soll die Membraneinheit das azeotrope Gemisch am Kopf der Kolonne auftrennen. Sind die Konzentrationen der beiden Komponenten am azeotropen Punkt ähnlich groß, kommt Variante **1.** zum Einsatz. Die Membran trennt das Gemisch, die Aufkonzentrierung erfolgt jedoch in einer weiteren Kolonne. Bei Azeotropen mit geringen Konzentrationen einer Komponente können wie in **2.** beide Schritte im Membranmodul erfolgen. In Verschaltungsmöglichkeit **3.** kann die Trennleistung der Rektifikation durch die Membran erhöht und deren Energieverbrauch gleichzeitig verringert werden. Variante **4.** dient zur Trennung ternärer azeotroper Mischungen und entfernt eine der Komponenten aus einem Seitenstrom.[3, 14, 30]

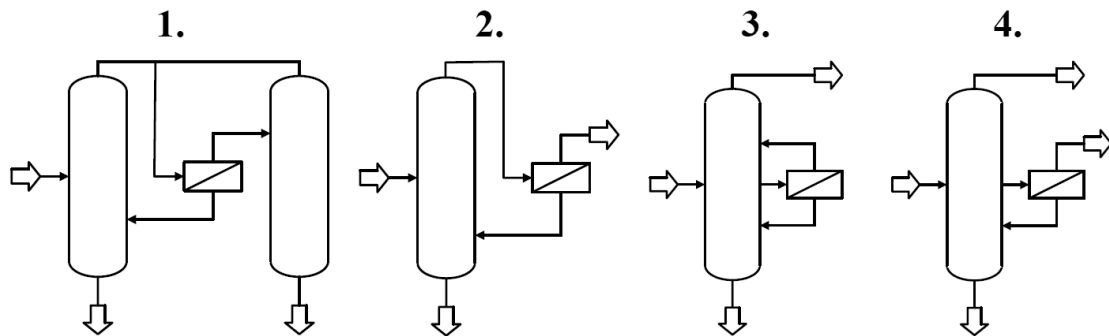


Abbildung 2.2.2: Verschaltungsmöglichkeiten von Pervaporation/Dampfpermeation mit Rektifikation [3]

Die Verwendung alternativer Energiequellen kann chemische Prozesse beschleunigen, die Produktion von Nebenprodukten verhindern oder Verfahren ermöglichen, welche mit herkömmlichen Mitteln nicht durchgeführt werden könnten. Neben Mikrowellen und Solarenergie kommen besonders Ultraschallwellen zum Einsatz. Mit ihnen können zum Beispiel Mikroblasen produziert werden, deren Implosionen lokal große Mengen an Energie freisetzen.[18, 30]

Zu den Verfahren, die keiner der drei Hauptgruppen zugeordnet werden können zählt der Einsatz von überkritischen Fluiden. Diese haben besondere Eigenschaften, die zwischen jenen von Flüssigkeiten und Gasen liegen. So können durch deren Einsatz verschiedene Prozesslimitierungen überwunden werden.[30]

2.3 Das Stoffsystem

2.3.1 Methanol CH₃OH

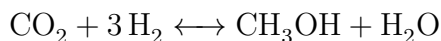
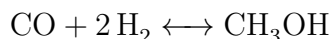
Methanol, oder auch Holzgeist, Carbinol oder Methylalkohol, ist der einfachste aliphatische Alkohol und einer der wichtigsten chemischen Rohstoffe. Es spielt nicht nur als Ausgangsstoff chemischer Synthesen eine wichtige Rolle, sondern wird auch als Lösungsmittel oder Energieträger verwendet. Weiters wird Methanol als Kraftstoff oder Treibstoffadditiv eingesetzt.[2, 8]

Die wichtigsten Eigenschaften von Methanol sind in Tabelle 2.3.1 aufgelistet. Es ist eine farblose, neutrale, polare, leichtflüchtige, brennbare und giftige Flüssigkeit mit angenehm bis stechendem Geruch und brennendem Geschmack. Mit Wasser, anderen Alkoholen und den meisten organischen Lösungsmitteln ist Methanol unbegrenzt mischbar und kann viele Mineralsalze lösen. Die Löslichkeit für Fette und Öle ist jedoch begrenzt.[1, 2, 8]

Tabelle 2.3.1: Eigenschaften von Methanol [1, 2, 8]

CAS-Nummer	67-56-1	
Molekulargewicht	32,042	g/mol
Schmelzpunkt	-97,68	°C
Siedepunkt	64,7	°C
Dichte	0,7867	g/cm ³ (bei 25°C)
Untere Explosionsgrenze	5,5	vol%
Obere Explosionsgrenze	44	vol%

Methanol wurde früher durch die trockene Destillation von Holz gewonnen (daher auch die Bezeichnung „Holzgeist“). Heutzutage wird es jedoch ausschließlich aus Synthesegas² hergestellt.[2, 8]



²Synthesegas bezeichnet Mischungen aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff

2.3.2 Methylacetat $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$

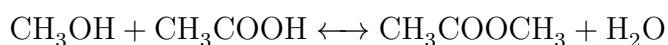
Methylacetat, oder Essigsäuremethylester, ist eine farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit mit fruchtigem, schwach arrakartigem Geruch. Es ist mit den meisten organischen Lösungsmitteln und teilweise mit Wasser mischbar und bildet Tiefsiedeazeotrope mit Methanol und mit Wasser. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 2.3.2 aufgelistet.[1, 2, 5, 32]

Tabelle 2.3.2: Eigenschaften von Methylacetat [2, 24]

CAS-Nummer	79-20-9
Molekulargewicht	74,08 g/mol
Schmelzpunkt	-98,1 °C
Siedepunkt	57,0 °C
Dichte	0,933 g/cm ³ (bei 20°C)
Untere Explosionsgrenze	3,1 vol%
Obere Explosionsgrenze	16 vol%

Da es den niedrigsten Siedepunkt aller organischen Acetate besitzt, wird Methylacetat besonders dort eingesetzt, wo eine schnelle Verdampfung erwünscht ist. So findet es Verwendung in rasch trocknenden Lacken oder bei der Herstellung von Klebstoff. In Lacken soll es für die Erniedrigung der Viskosität sorgen.[2, 5, 32]

Die Herstellung von Methylacetat erfolgt üblicherweise über die Veresterung aus Essigsäure und Methanol. Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, welche mit Schwefelsäure oder einem Ionenaustauscherharz katalysiert wird.[5, 6]



2.3.3 Besonderheit und Vorkommen des Gemisches

Wie bereits erwähnt existiert bei Mischungen aus Methanol und Methylacetat ein Tiefsiedeazeotrop. Dieses befindet sich bei einem Molanteil von etwa 30% Methanol und einer Siedetemperatur von 54°C (bei P=1 atm) [11]. Das Txy- sowie das McCabe-Thiele-Diagramm des Systems bei atmosphärischem Druck sind in den Abbildungen 2.3.1 und 2.3.2 dargestellt. Darin wurden die Messwerte aus [11] mit NRTL³ angenähert.

³Non-Random-Two-Liquid; Aktivitätskoeffizientenmodell

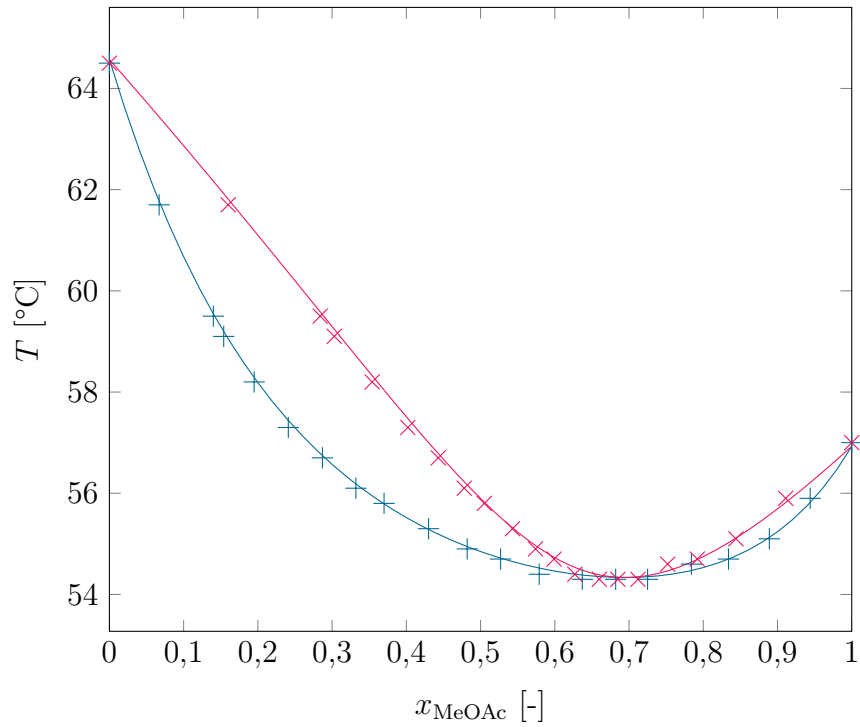


Abbildung 2.3.1: Txy-Diagramm des Systems Methanol - Methylacetat bei $P=1$ atm [11]

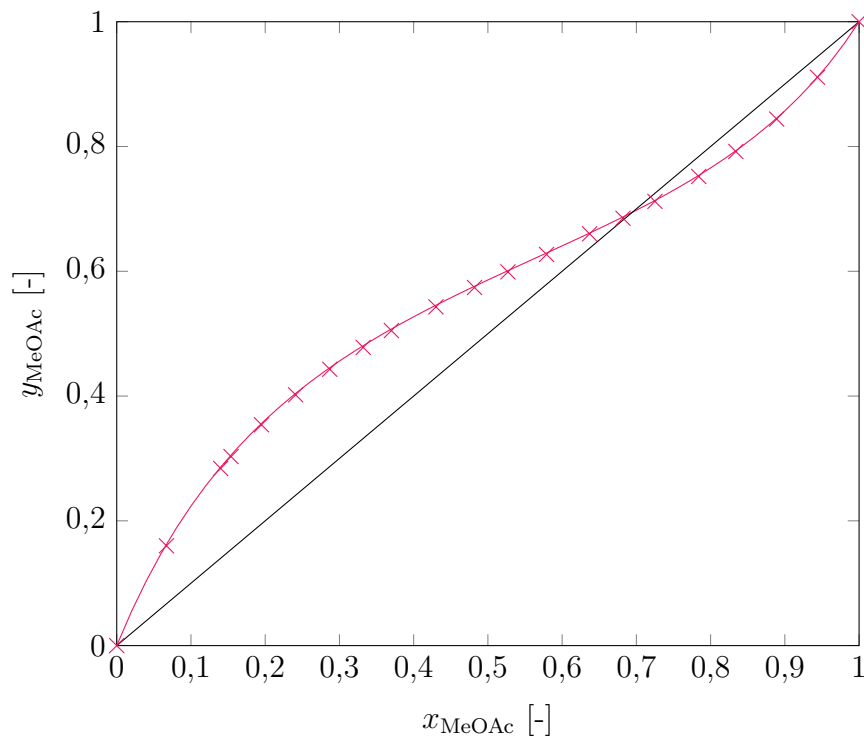


Abbildung 2.3.2: McCabe-Thiele-Diagramm des Systems Methanol - Methylacetat bei $P=1$ atm [11]

Mischungen aus Methanol und Methylacetat sind wirtschaftlich relevant, da diese Gruppierung in verschiedenen Prozessen auftritt. Dabei kommt es meist zu Problemen, da das System durch sein Azeotrop nur mit großem Aufwand getrennt werden kann.

Bei der Produktion von Polyvinylalkohol aus Methanol tritt Methylacetat in großen Mengen als Nebenprodukt auf. Dabei werden pro Tonne PVA etwa 1,68 Tonnen Methylacetat gebildet [3].

Da Methanol als Ausgangsprodukt für PVA recycelt werden soll, wird das entstandene Methylacetat wieder zu diesem umgewandelt. So kommt es zu einer Reaktion von Methylacetat und Butanol zu Methanol und Butylacetat. Diese Umwandlung hat den Vorteil, dass dabei nicht nur das gewünschte Methanol entsteht, sondern auch Butylacetat, welches ein wichtiges Lösungsmittel ist und ebenfalls weiterverkauft werden kann.[3, 6]

Ein weiteres wichtiges Vorkommen ist, wie bereits erwähnt, die Herstellung von Methylacetat. Bei dieser Synthese bildet das Methylacetat sowohl mit dem Edukt Methanol als auch mit dem Produkt Wasser ein Tiefsiedeazeotrop, wodurch die Auftrennung dieser drei Komponenten erschwert wird.

Im Vergleich dieser Stoffe ist zu erkennen, dass sich das Wasser in verschiedenen Punkten wesentlich von den anderen beiden unterscheidet. Es besitzt eine deutlich geringere Flüchtigkeit als Methanol und Methylacetat und ist stark polar. Außerdem sind dessen Moleküle sehr klein und weisen demnach besseres Diffusionsverhalten auf. Diese Unterschiede können genutzt werden, um das Wasser aus dem System zu entfernen. Methanol und Methylacetat sind sich chemisch jedoch ähnlicher. Die Polarität der beiden liegt näher beieinander und auch der Größenunterschied ist geringer, wodurch eine auf Sieben basierende Trennung nur schwer möglich ist.

Aus diesem Grund ist das Auffinden einer geeigneten Trennmethode für Gemische aus Methanol und Methylacetat entscheidend und besonders für die Methylacetatsynthese der Flaschenhals bezüglich Energieaufwand und Wirtschaftlichkeit.

2.4 Zugrundeliegende Forschungsergebnisse

Die Trennung von Methanol und Methylacetat ist durch seine industrielle Relevanz schon von mehreren Autoren untersucht worden, wobei unterschiedliche Membranmaterialien und Prozessbedingungen verwendet wurden. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt kurz auf jene Arbeiten eingegangen werden, deren Versuchsergebnisse als Grundlagen für die im Folgenden durchgeführten Experimente dienen oder mit ähnlichen Membranen durchgeführt wurden.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 erwähnt, können Pervaporationsanlagen in verschiedenen Bereichen eingesetzt werden. Dabei stellt die Entwässerung von Lösungsmitteln durch ihre industrielle Wichtigkeit und die gute Trennleistung wasserselektiver Membranen das verbreitetste Anwendungsgebiet dar. Bei der Trennung rein organischer Mischungen ist es jedoch schwierig Membranmaterialien mit geeigneten Trenneigenschaften zu finden. In diesem Gebiet nehmen Mischungen mit Methanol eine Sonderstellung ein, da durch dessen hohe Polarität auch hydrophile Membranen, wie sie für die Entwässerung eingesetzt werden, verwendet werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Gruppe der PERVAP® 2255-Membranen der Sulzer Chemtech, welche auch im Zuge dieser Arbeit verwendet wurden.[4]

Die Autoren in [31] führten ihre Versuche in einer Semi-Batch Anlage mit den Membranen PERVAP® 2255-40, PERVAP® 2255-50 und PERVAP® 2255-60 durch. Die angehängten Zahlen geben Auskunft über den Vernetzungsgrad. Dabei sind diese jedoch nur als qualitativer Richtwert und nicht als Absolutmaß zu verstehen.

Mischungen aus Methanol und Methylacetat wurden aus einem thermostatisierten Behälter in das Membranmodul geleitet. Die Flachmembran war auf einer perforierten Platte befestigt und die Membranfläche betrug $0,01 \text{ m}^2$. Das Permeat wurde in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gesammelt und das Retentat wieder zurück in den Feedbehälter geleitet. Der Permeatdruck wurde bei $< 7 \text{ mbar}$ gehalten.

Jede neue Membran wurde zuerst über Nacht in einem thermostatisierten Bad, welches Mischungen aus Methanol und Methylacetat enthielt, aufbewahrt. Nach deren Einbau konnte die Anlage in 3 h den Gleichgewichtszustand erreichen. Im Versuchsdurchlauf wurde das Permeat eine halbe Stunde lang gesammelt, Proben aus dem Feed und dem Permeat genommen und gaschromatographisch analysiert. Die Versuchsergebnisse der drei untersuchten Membranen sind in Abbildung 2.4.1 dargestellt.

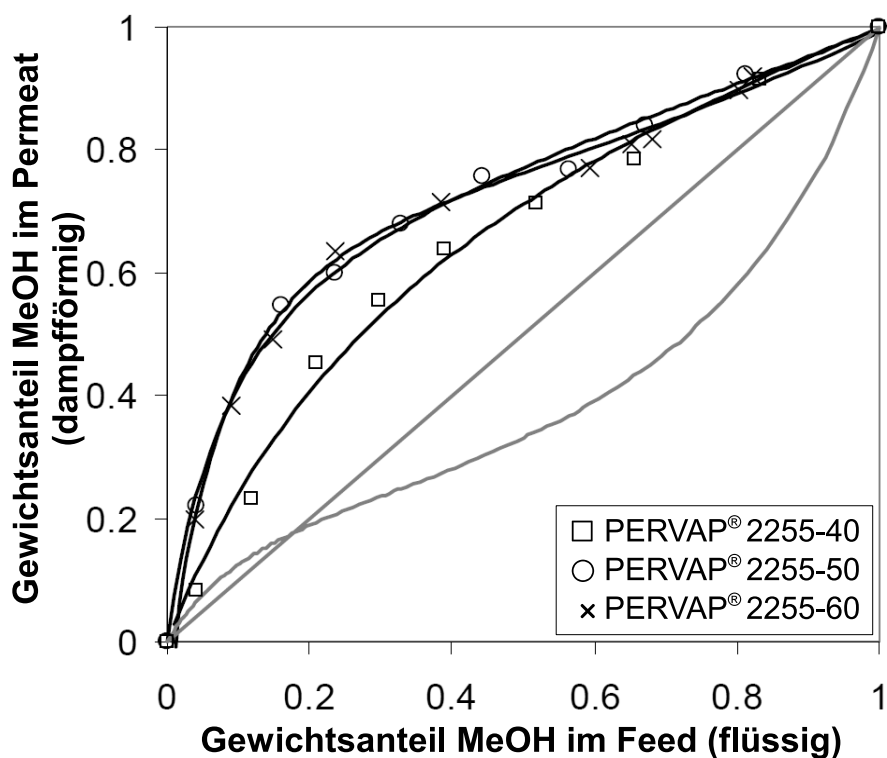


Abbildung 2.4.1: Selektivitätsdiagramm nach [31]; $T=318$ K, $P_{\text{Feed}}=1,013$ bar

Mit jeder der PERVAP® 2255-Membranen konnte das Azeotrop überwunden werden, wobei die Selektivität mit steigender Vernetzung zunahm. Diese Steigerung ging jedoch auch mit einer Verringerung des Durchflusses einher. Eine hohe Aufkonzentrierung konnte mit keiner der Membranen erreicht werden.[31]

Eine ähnliche Versuchsdurchführung ist auch bei den Autoren in [12] zu finden. Als Membran wurde die PERVAP® 2255-30 verwendet und als Parameter wurden Temperaturen zwischen 40 und 60 °C und ein Permeatdruck < 4 mbar gewählt. Für die Konditionierung einer neuen Membran wurde die Anlage 10 Stunden mit einer Mischung aus 20 gew% Methanol gefahren.

Die Versuche zeigten, dass die Konditionierung einen starken Einfluss auf die Leistung der Membran hat und auch die Zusammensetzung des Feed den Fluss durch die Membran verändern kann. Eine Steigerung der Temperatur führt jedoch nur zu geringen Änderungen.

Für die Versuche in [25] wurden Membranen aus Cuprophan⁴ verwendet. Diese wurden auf einer perforierten Stützplatte befestigt, wodurch sich eine aktive Fläche von 14,1 cm² ergab. Das Permeat wurde in Kühlfallen aus flüssigem Stickstoff aufgefangen und für die Auswertung Proben aus Feed und Permeat mit einem Gaschromatographen analysiert. Zur Konditionierung wurden die Membranen über Nacht in einem temperierten Bad mit einer dem Feed entsprechenden Mischung aus Methanol und Methylacetat aufbewahrt.

Bei einem Permeatdruck von ≤ 7 mbar wurden Versuche mit 30 und 45 °C durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer deutlichen Steigerung des Durchflusses führt, die Selektivität allerdings nur gering verändert wird. Es könnte also eine Temperatur gefunden werden, bei der Fluss und Selektivität ein Optimum erreichen.

Der Einfluss des Drucks wurde ebenfalls untersucht. Eine Erhöhung des Drucks von 10 auf 50 mbar bewirkte ein geringes Sinken des Flusses und eine höhere Selektivität. Bei 100 mbar kam es zu einer deutlichen Verringerung des Durchflusses bei beinahe gleich bleibender Selektivität. Aus diesem Grund empfehlen die Autoren in [25] einen Permeatdruck von etwa 50 mbar zu verwenden. Ein geringerer Druck führt zu höheren Energiekosten bei gleichzeitig nur minimal größerem Nutzen.

⁴regenerierte Zellulose der Firma Akzo [25]

3 Experimenteller Teil

Das folgende Kapitel befasst sich mit den durchgeführten Versuchen. Zu Beginn soll die Versuchsanlage mit ihren Komponenten betrachtet werden. Dabei wird auf die Membraneinheit, das zentrale Element der Anlage, genauer eingegangen. Im Anschluss folgen die Durchführung der Versuche, die daraus gewonnenen Erkenntnisse, sowie die Analyse der Proben.

3.1 Der Versuchsaufbau

Abbildung 3.1.1 zeigt die Apparatur, welche für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche verwendet wurde. Zur besseren Übersicht sollen die einzelnen Komponenten anhand des in Abbildung 3.1.2 dargestellten Fließbildes erläutert werden.

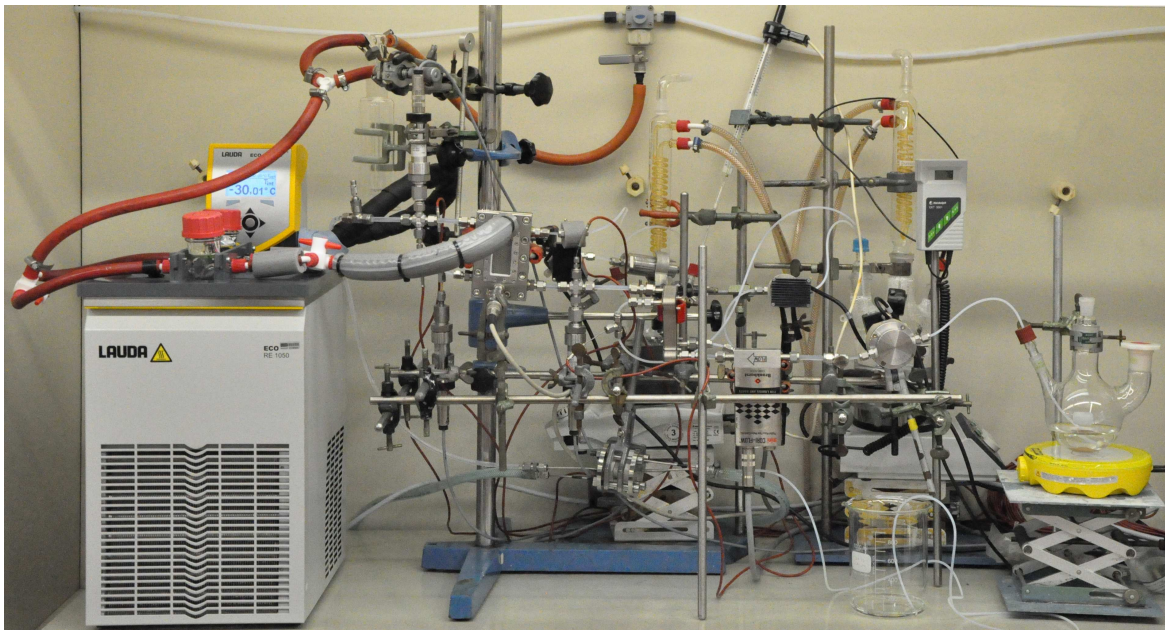


Abbildung 3.1.1: Die Versuchsanlage

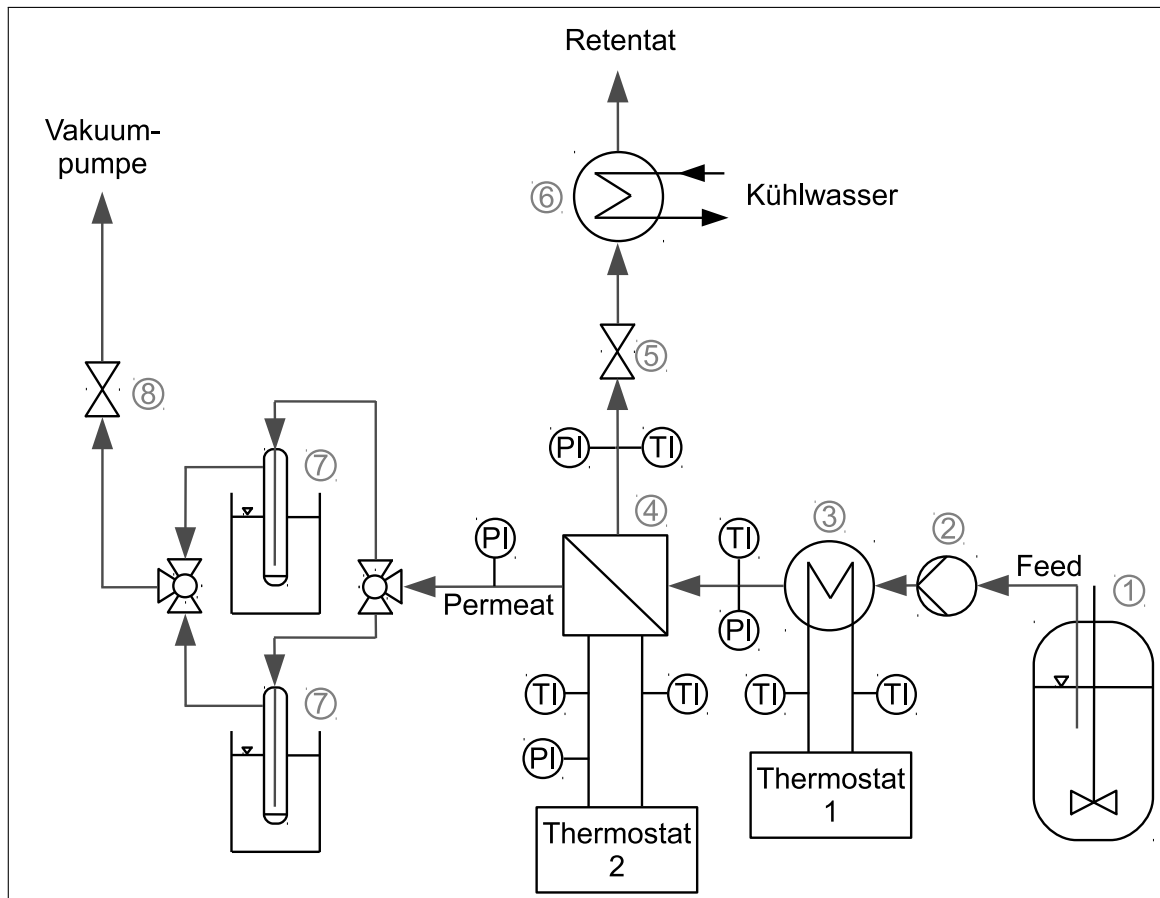


Abbildung 3.1.2: Fließbild der Versuchsanlage

Die Mischungen aus Methanol und Methylacetat werden im Behälter ① vorgelegt und während der gesamten Versuchsdauer gerührt, um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten. Über die Feedpumpe ② wird das Gemisch in den Mikroplattenwärmetauscher ③ geleitet. Bei der Pumpe handelt es sich um eine Mikrozahlringpumpe mit sehr geringen Spaltweiten. Um ein Verstopfen zu verhindern wird der Feed durch einen feinporigen Filter angesaugt. Mit Hilfe des Wärmetauschers ③ wird das Gemisch auf die gewünschte Versuchstemperatur erwärmt. Als Heizmedium für Thermostat 1 kommt Ethylenglykol zum Einsatz.

Der erwärmte Feed tritt in die Membraneinheit ④ ein, in welcher die Pervaporation stattfindet. Da dem System durch das Verdampfen des Permeats Wärme entzogen wird, die Versuchstemperatur jedoch konstant bleiben soll, wird die Membraneinheit mit einem Kreislauf aus Wasser erhitzt.

Das aus der Membraneinheit austretende Retentat wird mit einem weiteren Plattenwärmetauscher ⑥ kondensiert und gesammelt. Durch das Nadelventil ⑤ am Austritt der Membraneinheit kann der für die Pervaporation benötigte Gegendruck eingestellt werden.

Der dampfförmige Permeatstrom wird über einen Drei-Wege-Hahn in eine der beiden Kühlfallen ⑦ geleitet, kondensiert und darin gesammelt. Im Kryostaten befindet sich Polydimethylsiloxan, welches auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wird. Das Nadelventil ⑧ dient zur Einstellung des gewünschten Permeatdrucks.

Um die Parameter Druck und Temperatur entlang der Versuchsstrecke kontrollieren zu können, sind an mehreren Stellen Pt-100-Elemente und Drucksensoren angebracht. Zur Überwachung und Steuerung der Anlage ist diese mit dem Prozessleitsystem, einem LabVIEW-Programm, verbunden. Damit werden die Werte der Sensoren aufgezeichnet und die Feedpumpe ② sowie jene Pumpen der Heizkreisläufe gesteuert. Nur die Ventile ⑤ und ⑧ müssen von Hand bedient werden.

3.2 Die Membraneinheit

Eine Membraneinheit besteht im Allgemeinen aus der eigentlichen Membran und einem Modul, welches als Stütze dient und Führungen für die Ströme bildet.

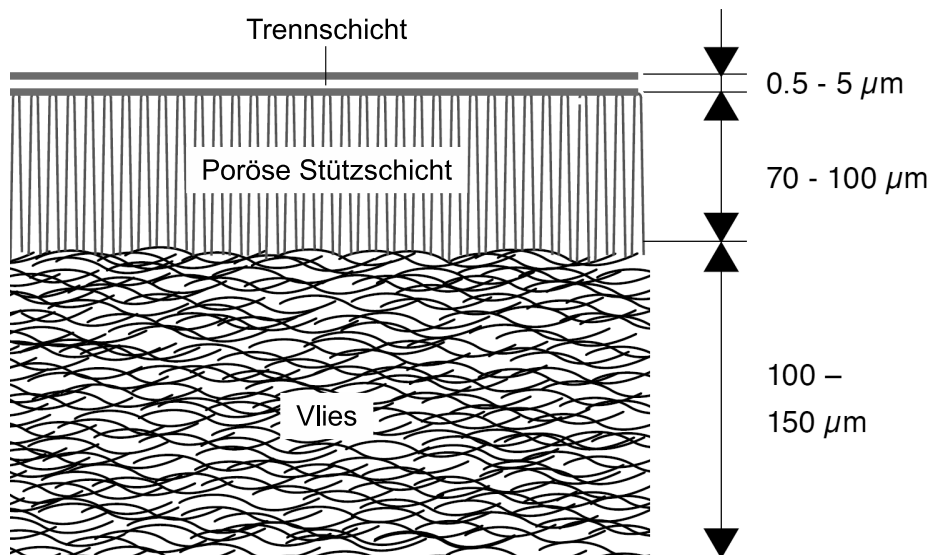


Abbildung 3.2.1: Aufbau einer Kompositmembran [16]

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden die Membranen PERVAP[®] 2255-30, PERVAP[®] 2255-70 und PERVAP[®] 2255-80 verwendet. Dabei handelt es sich um Kompositmembranen der Sulzer Chemtech Ltd.. Diese bestehen aus drei Schichten, wie sie in Abbildung 3.2.1 dargestellt sind. Die aktive Schicht ist nur wenige μm dick und besteht aus vernetztem PVA. Dabei ist der Grad der Vernetzung entscheidend für die Trennleistung der Membran. Je stärker die Trennschicht vernetzt ist, desto höher wird die Selektivität, gleichzeitig sinkt jedoch der Fluss durch die Membran. In der Membranbezeichnung geben die Zahlen 30, 70 und 80 qualitativ Auskunft über die Vernetzung der aktiven Schicht.

Um die Membran zu stabilisieren wird die dünne Trennschicht von einer porösen Schicht aus PAN gestützt. Als unterste Lage der Kompositmembran wird ein 100 bis 150 μm dickes Vlies verwendet.[16]

Als Membranmodul wurde für diese Arbeit ein Fallfilm-Mikroreaktor des Instituts für Mikrotechnik Mainz verwendet, welcher dem Anwendungszweck angepasst wurde. Eine Explosionsdarstellung der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 3.2.2 zu betrachten.

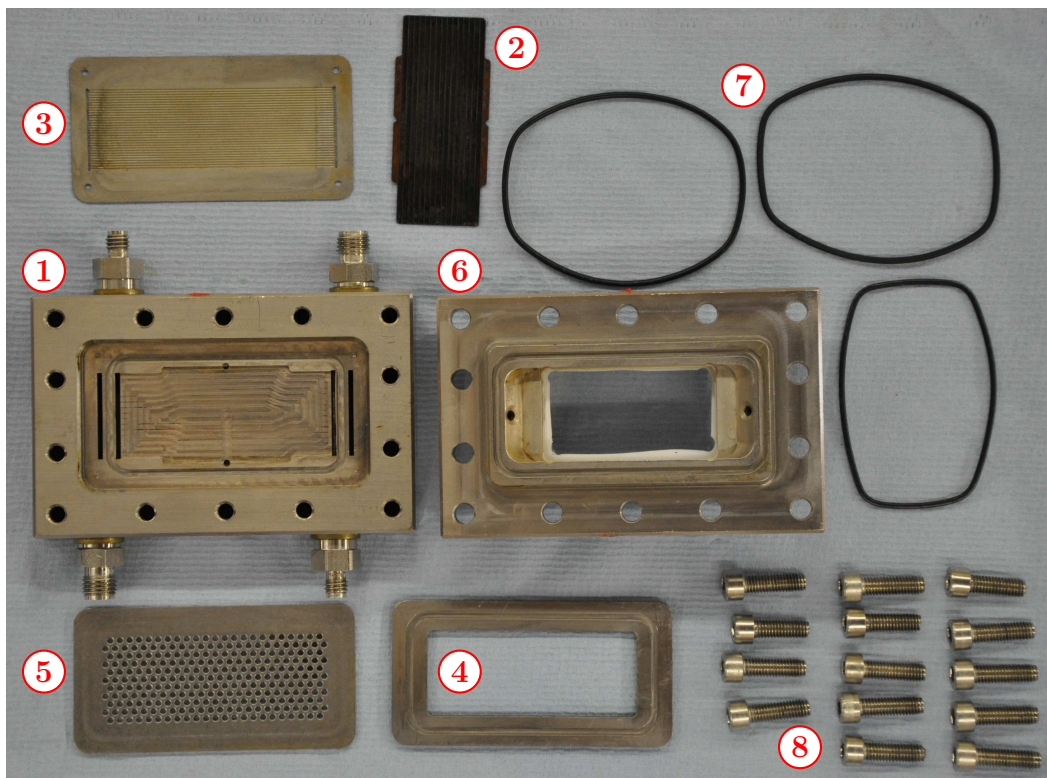


Abbildung 3.2.2: Komponenten des Membranmoduls

Das Edelstahlgehäuse des Absorbers besteht aus zwei Hälften, die im Folgenden als Boden ① und Deckel ⑥ bezeichnet werden. Im Boden befinden sich die Zu- und Abflüsse für das Stoffgemisch und das Heizwasser. Letzteres tritt durch einen der inneren Schlitze ein, wird durch die gefrästen Kanäle quer über den Absorber geleitet und tritt am anderen Ende wieder aus. Eine mit Rippen versehene Kupferplatte ② schließt den Raum für das Wasser ab und sorgt für den Wärmetransport zwischen den Medien.

Eine dünne Stahlplatte mit feinen Kanälen (0,5 x 0,2 mm) ③, welche mit einem O-Ring ⑦ abgedichtet wird, bildet die Unterseite des vom Gemisch durchströmten Raumes. Der Methanol-Methylacetat-Strom wird durch einen der äußeren Schlitze in das Modul geleitet, überströmt die Platte und verlässt die Einheit auf der gegenüberliegenden Seite. Ein Rahmen aus Stahl ④ dient als Abstandhalter um den Gemischraum zu vergrößern.

Mit dem O-Ring, welcher in dessen Nut gelegt wird, wird der Rahmen weiters zur Befestigung der Membran verwendet. Diese wird zurecht geschnitten und in die Einheit gelegt. Dabei steht die aktive Schicht in Kontakt mit dem Feedraum, das Vlies weist in Richtung Permeatraum. Durch den Aufbau des Moduls wird die Membran derart gegen den O-Ring gedrückt, dass sie an diesem haften bleibt und somit fixiert wird. Damit sich die Membran durch das angelegte Vakuum nicht verformt oder reißt, wird sie zusätzlich durch eine Lochplatte ⑤ gestützt.

Zum Schluss wird die Membraneinheit mit dem mit O-Ring abgedichteten Deckel ⑥ verschlossen. Um sie sicher abzudichten werden die beiden Hälften mit 14 M6-Schrauben ⑧ verbunden, welche mit 4 Nm festgezogen werden. Im Deckel befindet sich ein Sichtfenster aus Plexiglas.

3.3 Versuchsdurchführung

Im Zuge der Experimente sollten die drei Membranen PERVAP® 2255-30, PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80 auf ihre Trennleistung hin untersucht werden. Die Versuchsanlage wurde mit den Reinstoffen Methanol und Methylacetat, sowie mit Mischungen dieser beiden beschickt und jeweils Durchfluss und Selektivität untersucht. Dafür war es notwendig eine geeignete Versuchsdurchführung zu ermitteln.

Im Folgenden wird zunächst auf den Ablauf eines Versuchs und die dafür gewählten Parameter eingegangen. Aus der Beobachtung gewonnene Erkenntnisse werden ebenfalls behandelt. Zum Schluss wird die Analyse der Proben betrachtet.

3.3.1 Gewählte Parameter und Ablauf eines Versuchszyklus

Im ersten Schritt mussten verschiedene Parameter festgelegt werden, die für alle Versuchsreihen gelten sollten. Für die Temperatur in der Pervaporationseinheit wurden 50 °C gewählt. Dieser Wert sollte einerseits, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, zu höheren Durchflüssen bei gleicher Selektivität führen, auf der anderen Seite liegt die Temperatur unter dem atmosphärischen Siedepunkt des Azeotrops, wodurch eine unerwünschte Blasenbildung verhindert werden sollte.

Der Gegendruck der Anlage wurde mit einem Nadelventil auf 1,5 bar eingestellt. Dadurch wird die Siedetemperatur erhöht, was deren Differenz zur gewählten Versuchstemperatur vergrößert. Somit sollte die Bildung von Dampfblasen in den Zuleitungen des Moduls verhindert und reine Pervaporation sichergestellt werden.

Als Permeatdruck wurden 150 mbar gewählt, da diese unter Berücksichtigung der Dichtigkeit des Systems sicher erreicht und gehalten werden konnten.

Als nächstes mussten die einzuwiegende Feedmasse, das Konditionieren der Membran sowie der Ablauf eines Versuchszyklus bestimmt werden. Da es für die verwendeten Membranen noch keine Erfahrungswerte gab, mussten diese Punkte frei gewählt und bei Bedarf angepasst werden.

Beim Konditionieren kam die Membran mit der späteren Versuchsmischung in Kontakt. Dadurch sollte sie aufquellen und einen stationären Betriebszustand erreichen. Für das Konditionieren einer frischen Membran wurde eine Mischung aus 50 gew% Methanol hergestellt und die Anlage damit für 4,5 Stunden bei Versuchsbedingungen gefahren. Aufgrund der relativ geringen Permeatströme konnte das Retentat wieder

zurück in den Vorlagebehälter gepumpt werden. Um die dadurch leicht veränderte Feedzusammensetzung auszugleichen, wurde für die letzte halbe Stunde ein frisches Ausgangsgemisch verwendet.

Für das Konditionieren sowie für die Versuche wurde der Feed mit 15 ml/min durch die Anlage gepumpt. Permeat- und Gegendruck konnten mit dem Programm LabVIEW überwacht und gegebenenfalls über die Ventile geregelt werden. Die Temperaturen am Ein- und Austritt der Membraneinheit wurden über die Pumpen der Heizkreisläufe gesteuert.

Zur Vorbereitung eines Versuches wurde eine der beiden Kühlfallen im Trockenschrank von jeglichen Flüssigkeitsrückständen befreit, deren Leergewicht notiert und diese wieder im Kryostaten bei -30 °C abgekühlt. Diese Temperatur wurde gewählt um sicher zu gehen, dass das aus der Membraneinheit austretende Permeat vollständig kondensiert. Als Vorlage wurden 400 g der gewünschten Versuchsmischung in einem Rundkolben eingewogen und gerührt, um eine homogene Vermischung zu erreichen. Für die genaue Analyse der Zusammensetzung wurde eine Probe des Feeds genommen.

Für den Versuch wurde die Anlage kurz abgeschaltet und die Mischung für das Konditionieren durch den Feed ersetzt. Dieser Vorgang sollte so schnell wie möglich erfolgen, um ein Abkühlen der Anlage zu verhindern. Die Anlage wurde wieder bei Versuchsbedingungen gefahren, bis die Temperaturen und Drücke den gewünschten stationären Betrieb erreicht hatten. Danach konnte der eigentliche Versuch gestartet werden. Dafür wurden die 3-Wege-Hähne umgelegt und das Permeat somit in jene Kühlfalle geleitet, welche zuvor vorbereitet worden war. Gleichzeitig wurde die Zeitmessung gestartet.

Nach einer durchschnittlichen Versuchsdauer von 20–25 Minuten wurde die Anlage abgeschaltet und die Zeitmessung gestoppt. Die Kühlfalle mit dem gesammelten Permeat wurde gewogen und daraus eine Probe für die Analyse genommen. Um Änderungen der Feedzusammensetzung während des Versuchszyklus auszuschließen, wurde am Ende des Versuches eine zweite Probe aus dem Vorlagebehälter entnommen.

Für das Konditionieren der Membran mit einer neuen Zusammensetzung wurden 300 g Feed hergestellt und die Anlage bei Versuchsbedingungen mit 200 ml dieses Gemisches gespült. Danach wurde das Retentat wieder zurück in den Vorlagebehälter geleitet und die Anlage für 1,5 Stunden im Kreis gefahren. Im Anschluss konnte der Versuch analog dem oben beschriebenen durchgeführt werden.

Auf diese Weise wurden die Membranen über den gesamten Konzentrationsbereich untersucht. Dabei wurde die Zusammensetzung von Punkt zu Punkt immer um 10 gew% Methanol verändert.

3.3.2 Beobachtungen und Erkenntnisse

Wie bereits erwähnt gab es für die untersuchten Membranen noch keine Erfahrungswerte. Aus diesem Grund war es notwendig deren Verhalten zu beobachten und den Versuchsablauf daran anzupassen. Die wichtigsten Erkenntnisse und Veränderungen sind im Folgenden aufgeführt.

In einem Versuch mit einer PERVAP® 2255-70 konnte durch das Sichtfenster im Modul beobachtet werden, dass sich der Permeatraum mit Flüssigkeit füllte, welche auch mit niedrigerem Permeatdruck nicht verdampft werden konnte. Beim Ausbau der Membran konnte ein Riss entdeckt werden. Dieser könnte durch zu rasches Anlegen des Vakuums entstanden sein. Aus diesem Grund sollte der Druck langsam abgesenkt werden, um die mechanische Beanspruchung der Membranen zu reduzieren.

Beim Konditionieren kommt die Membran mit dem Versuchsgemisch in Kontakt, die Polymerketten weiten sich und die Membran quillt auf. Wird das Konditionieren wie in Abschnitt 3.3.1 durchgeführt, wird die Membran trocken in das Modul eingelegt und auf dem O-Ring befestigt. Dadurch kann sie sich anschließend beim Quellen nicht ausreichend in alle Richtungen ausdehnen. Dies führt dazu, dass sich, wie in Abbildung 3.3.1 eine Wölbung über die Membranfläche ausbildet. Die Membran wird dabei mechanisch beansprucht, ein Einfluss auf die Trennleistung konnte allerdings nicht festgestellt werden.

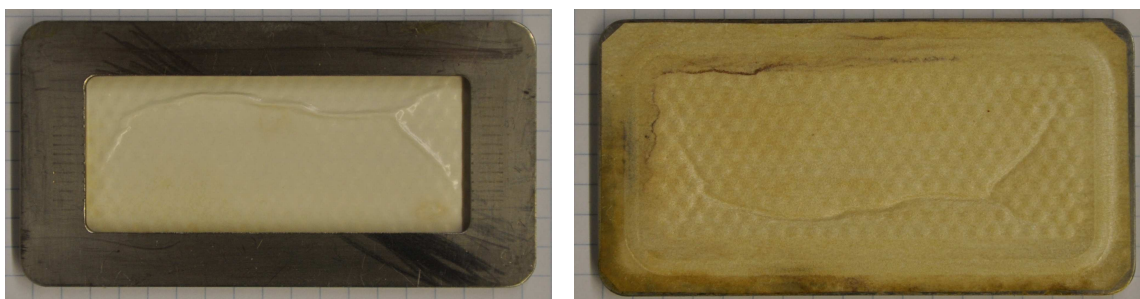


Abbildung 3.3.1: Membran mit Wölbung; li: aktive Schicht, re: Vliesseite

Eine neue Membran wurde immer mit einer Mischung aus 50 gew% Methanol konditioniert. Ob die anfängliche Zusammensetzung einen Einfluss auf das Trennergebnis ausübt, wurde mit einem Experiment mit PERVAP® 2255-80 getestet. Dabei wurde die Membran mit einem Gemisch aus 20 gew% Methanol konditioniert und Versuchspunkte wiederholt, die bereits in einem anderem Durchgang untersucht worden waren. Dabei war es nicht möglich die bisherigen Ergebnisse zu reproduzieren. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Quellung am Beginn des Versuchszyklus einen entscheidenden Einfluss auf die späteren Ergebnisse hat. Eine einheitliche Konditionierung mit immer gleichen Ausgangsbedingungen ist für Vergleichszwecke dringend notwendig.

Treten geringe Permeatflüsse auf, ist die Membran sehr trocken. Beim Konditionieren nach Abschnitt 3.3.1 kann somit nicht gewährleistet werden, dass in den 4,5 Stunden der gewünschte Quellungszustand erreicht wird. Aus diesem Grund wurde die Vorbehandlung einer neuen Membran verändert. Anstatt diese trocken in das Modul einzubauen, wurde sie über Nacht in ein Gemisch aus 50 gew% Methanol eingelegt. Dadurch kam es zu einem vermehrten Kontakt mit den Versuchskomponenten und die Membran konnte aufquellen. Am nächsten Tag wurde sie so schnell wie möglich in das Modul eingebaut um ein Trocknen zu verhindern. Die Anlage wurde schließlich noch 1,5 Stunden im Kreis betrieben.

Mit dieser Methode konnte nicht nur der selbe Ausgangszustand für die Versuchsreihen gewährleistet werden, die mechanische Beanspruchung der Membran wurde ebenfalls reduziert, da sich in diesem Fall, wie in Abbildung 3.3.2 zu erkennen, keine Falte über die Membranfläche ausbildete.

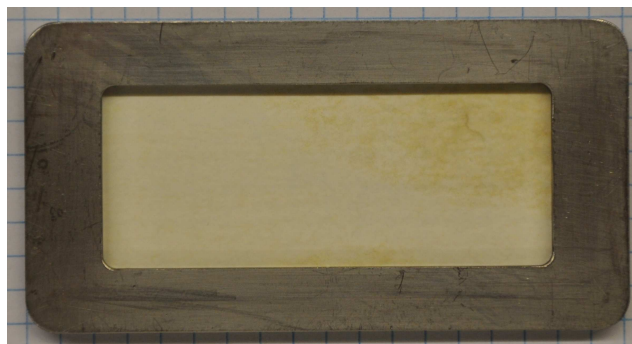


Abbildung 3.3.2: Neue Konditionierungsmethode: keine Falte

Der Einfluss der Reinstoffe konnte ebenfalls im Laufe der Versuche beobachtet werden. Ausgehend von einer 50:50 Mischung wurde das Trennverhalten der Membran in Schritten von 10 gew% Methanol untersucht, bis eine der unverdünnten Komponenten erreicht wurde. Nach deren Untersuchung wurde ein bereits vermessener Versuchspunkt (meist die Zusammensetzung 50:50) wiederholt um festzustellen, ob und wie sehr die Ergebnisse voneinander abwichen. Dabei konnte beobachtet werden, dass das reine Methanol nur geringen Einfluss auf die Trennleistung ausübt. Die Membran hat im Bereich hoher Methanolgehalte die maximale Quellung erreicht und kann durch die dadurch erhöhten Flüsse schneller auf eine neue Zusammensetzung konditioniert werden. Bei reinem Methylacetat ist die Quellung kaum vorhanden und die Permeatströme sind kleiner. Aus diesem Grund wird der anfängliche Quellungszustand und damit die Trennleistung nur langsam erreicht.

In jedem Fall sollte die Membran nach der Vermessung der Reinstoffe gewechselt werden, um die selben Ausgangsbedingungen gewährleisten zu können.

Bei der Verwendung von Membranen mit geringen Durchflüssen wird die Handhabung erschwert und bei der Versuchsdurchführung sind mehrere Punkte zu beachten. Wie bereits erwähnt, müssen die Membranen beim Konditionieren in ein Flüssigkeitsbad gelegt werden, da ansonsten keine ausreichende Quellung erreicht wird.

Im Bereich geringer Methanolanteile treten die kleinsten Ströme auf. Bei einer Versuchsdauer von 20 Minuten kann es vorkommen, dass in den Kühlfallen nur eine kleine Menge an Flüssigkeit kondensiert wird. Liegt die Massenänderung unter der Genauigkeit der Waage, kann der Permeatfluss nicht richtig bestimmt werden. Außerdem kann keine ausreichend große Probe für die Analyse mit dem Gaschromatographen genommen werden. Eine Aussage über die Trennleistung der Membran ist somit nicht möglich. Aus diesem Grund wurde die Versuchsdurchführung in diesen Fällen angepasst. Die geringen Permeatflüsse erlauben es auch während des Versuchs das Retentat zurück in den Ausgangsbehälter zu leiten. Dadurch kann die Versuchsdauer auf 1 Stunde verlängert werden. Die Analyse des Feeds vor und nach dem Versuch bestätigte, dass es dadurch nur zu geringen Veränderungen der Zusammensetzung kam. So war es möglich den Permeatfluss mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können. Bei der Analyse der Permeatproben wurde neben Methanol und Methylacetat auch Wasser detektiert. Die Reinheit der eingesetzten Stoffe lag bei $\geq 99,5\%$ und die Dichtigkeit der Anlage wurde genau untersucht. Das Einbringen von Wasser auf diese Weise konnte ausgeschlossen werden. Als Quelle konnte die Kühlfalle ausfindig gemacht werden. Diese wurde nach dem Trocknen und Wiegen in den Kryostaten gehängt und erst

mit Beginn des Versuchs entlüftet. Dadurch konnte die darin enthaltene Luft abkühlen und Feuchtigkeit ausfallen. Bei größeren Permeatflüssen war der Anteil dieses Wassers so gering, dass er nicht mehr detektiert werden konnte. Die kleinen Durchflüsse führten jedoch zu einem stärkeren Einfluss. Aus diesem Grund müssen die Kühlfallen in den Kreislauf eingebaut, entlüftet und erst dann abgekühlt werden, um das Ausfallen des Wassers so weit wie möglich zu reduzieren.

Während der Durchführung der Versuche war zu beobachten, dass sich Retentat und Membran gelb bis braun verfärbten. Diese Verfärbungen waren von Versuch zu Versuch unterschiedlich stark ausgeprägt, doch die Intensität schien in keinem Zusammenhang mit der verwendeten Versuchsmischung zu stehen.

Um herauszufinden, ob die Farbe aus einer Wechselwirkung des Membranmaterials mit den Komponenten entsteht, wurden Teile einer Membran in GC-Vials, gefüllt mit Methanol, Methylacetat und einer 50:50 Mischung dieser beiden, gelagert und beobachtet. Da eine mechanische Beanspruchung der Membran ein Auslöser für die Verfärbung sein könnte, wurden auch drei geknickte Membranproben untersucht. In Abbildung 3.3.3 ist zu erkennen, dass die Gelbfärbung der Flüssigkeiten auch nach Wochen in diesen Proben nicht reproduziert werden konnte.

Die Quelle der Verfärbung lag also in der Anlage. Es konnte schließlich festgestellt werden, dass die O-Ringe, welche als Dichtung in der Membraneinheit zum Einsatz kamen, in Kontakt mit der Versuchsmischung zur Gelbfärbung führten.

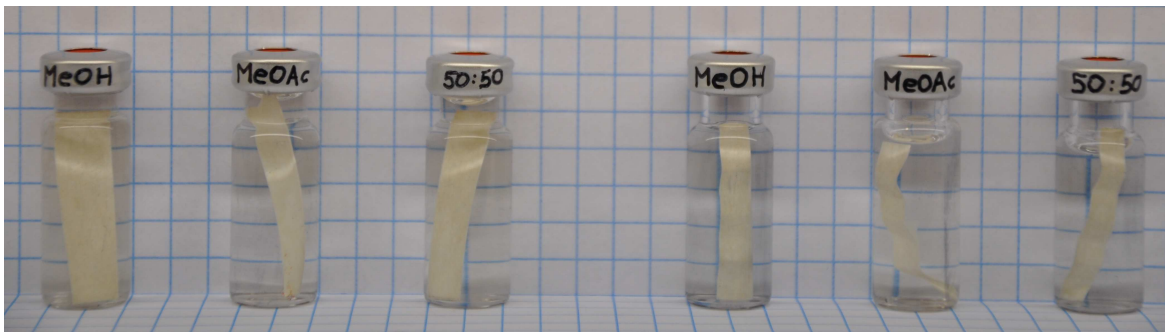


Abbildung 3.3.3: Membranstücke in MeOH, MeOAc und 50:50

3.3.3 Analyse der Proben

Die Analyse der Messproben wurde mit einem Gaschromatographen durchgeführt. 0,4 μl der Proben wurden injiziert und mit dem Trägergas Helium zur Trennsäule befördert. Diese war eine Kapillarsäule aus Quarzglas mit einer stationären Phase aus Divinylbenzol. Für die Bestimmung der Zusammensetzung kam ein Leitfähigkeitsdetektor zum Einsatz. Die wichtigsten Parameter des Gaschromatographen, sowie der Temperaturzyklus der Trennsäule sind in Tabelle 3.3.1 aufgelistet.

Um die sich verändernde Trenncharakteristik der Säule miteinzubeziehen, musste der Gaschromatograph jede Woche neu kalibriert werden.

Tabelle 3.3.1: Wichtige GC-Daten und Temperaturzyklus der Trennsäule

	Injektionsvolumen	0,4 μl
	Trägergas	Helium
	Detektorstrom	70 mA
Säule:	Länge	30 m
	Innendurchmesser	0,53 mm
	mittlere Schichtdicke	30 μm
Temperaturen:	Injektor	240 °C
	Detektor	250 °C
Temperaturzyklus:	40°C	für 2 min gehalten
	150°C	mit 15 °C/min aufgeheizt
	150°C	für 5,7 min gehalten

4 Ergebnisse

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen der drei untersuchten Membranen PERVAP® 2255-30, PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80, welche sich nur durch den Grad der Vernetzung der aktiven Schicht unterscheiden. Dafür wurden die Daten aus den unterschiedlichen Versuchsreihen ausgewertet, zusammengefasst und daraus für jede Membran die Größen Selektivität und Permeatfluss bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert und die Trennleistung der drei Membranen verglichen. Im Anschluss folgt eine Diskussion über das Anwendungspotential der einzelnen Membranen.

Eine genaue Auflistung der Versuchsdaten und die gesammelten Ergebnisse sind im Anhang zu finden.

4.1 Selektivität

Mit Hilfe der Selektivität kann die Fähigkeit einer Membran zwei Komponenten voneinander zu trennen charakterisiert werden. Zu deren Bestimmung werden die Größen Trennfaktor α und Anreicherungsfaktor β verwendet, welche mit den Gleichungen (2.1.1) und (2.1.2) berechnet werden können.

Um die Selektivität grafisch darzustellen, werden unterschiedliche Diagramme verwendet. Eine Methode ist eine Darstellung ähnlich dem McCabe-Thiele-Diagramm. Neben der x-y-Diagonalen und der Gleichgewichtslinie des Systems wird in diesem Selektivitätsdiagramm der Methanolgehalt im Permeat über jenem im Feed aufgetragen. Dadurch kann in jedem Punkt eine Aussage über die Trennung getroffen werden. Die Ergebnisse der untersuchten Membranen sind in dieser Form in Abbildung 4.1.1 dargestellt. Die Fehlerintervalle wurden aus der Standardabweichung der einzelnen Versuchspunkte bestimmt.

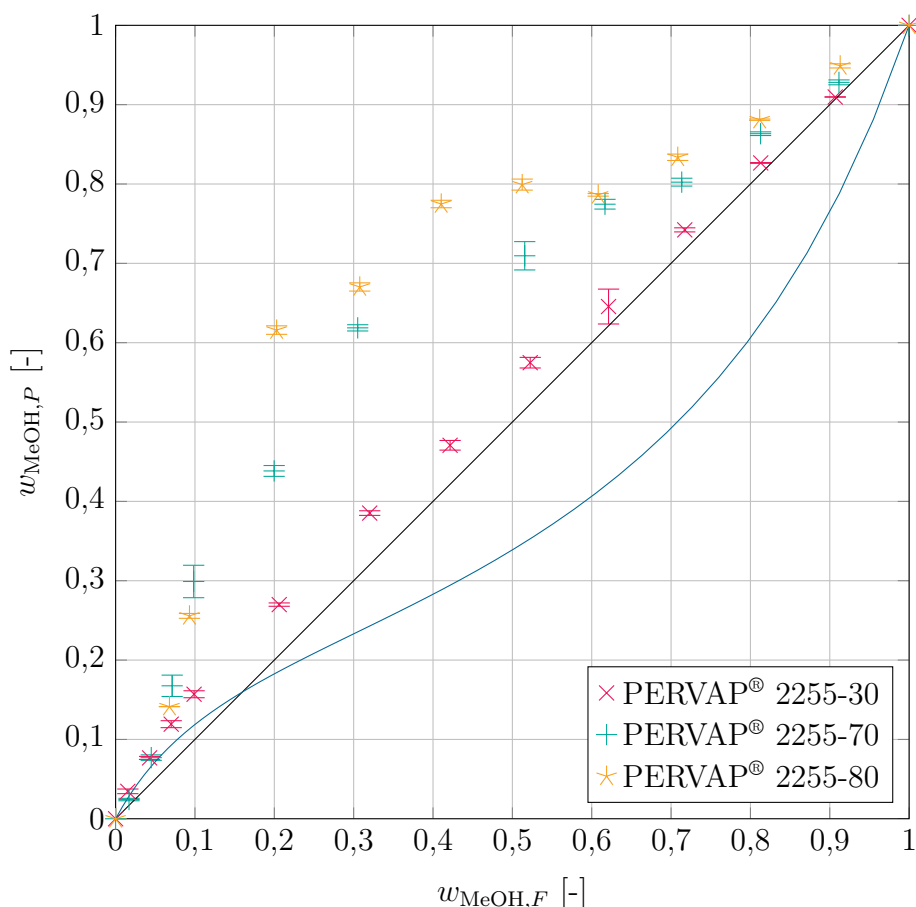


Abbildung 4.1.1: Selektivitätsdiagramm;
 $T=50^{\circ}\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

In der Darstellung ist zu erkennen, dass alle drei Membranen in der Lage sind das Azeotrop zu überwinden. Die Fähigkeit Methanol im Permeat anzureichern weist jedoch deutliche Unterschiede auf.

Die aktive Schicht der Membran PERVAP® 2255-30 ist nur schwach vernetzt, wodurch deren Sperrwirkung gering ist. Somit kann Methylacetat leichter durch die Membran permeieren. Dies ist auch in Abbildung 4.1.1 zu erkennen. Die Messergebnisse liegen nur knapp über der x-y-Diagonalen, was auf einen geringen Anstieg des Methanolgehaltes im Permeat hindeutet.

Im Bereich niedriger Methanolgehalte und somit um den azeotropen Punkt steigt die Trennleistung der Membran an. Dies kann durch das Phänomen Quellung erklärt werden. Bei den hydrophilen Membranen führt die polare Komponente, in diesem System Methanol, zum Auflockern der Polymerketten. Das unpolare Methylacetat hat kaum Einfluss auf den Quellungszustand. Sinkt der Gehalt der zur Quellung beitragenden

Komponente im Feed, verdichtet sich die Molekülstruktur der aktiven Schicht der Membran und die Permeation des Methylacetat wird erschwert.

Die PERVAP® 2255-70 hat einen größeren Vernetzungsgrad und weist dementsprechend bessere Trenneigenschaften auf. Deren Verlauf ist mit dem Selektivitätsdiagramm nach [31] in Abbildung 2.4.1 vergleichbar. Bei hohen Methanolgehalten wird das Permeat aufgrund der starken Quellung nur gering angereichert. Die beste Trennung wird zwischen 10 und 50 gew% Methanol erreicht. Die Aufkonzentrierung am azeotropen Punkt liegt deutlich über jener der PERVAP® 2255-30.

Die Versuche mit der Membran PERVAP® 2255-80 brachten einen vergleichbaren Verlauf. Ihre Molekülstruktur ist am stärksten vernetzt, wodurch ihre Barrierewirkung für das Methylacetat sehr groß ist. Über den gesamten Konzentrationsbereich kann das Methanol im Permeat aufkonzentriert werden, wobei das beste Trennergebnis zwischen 20 und 60 gew% Methanol erreicht wird.

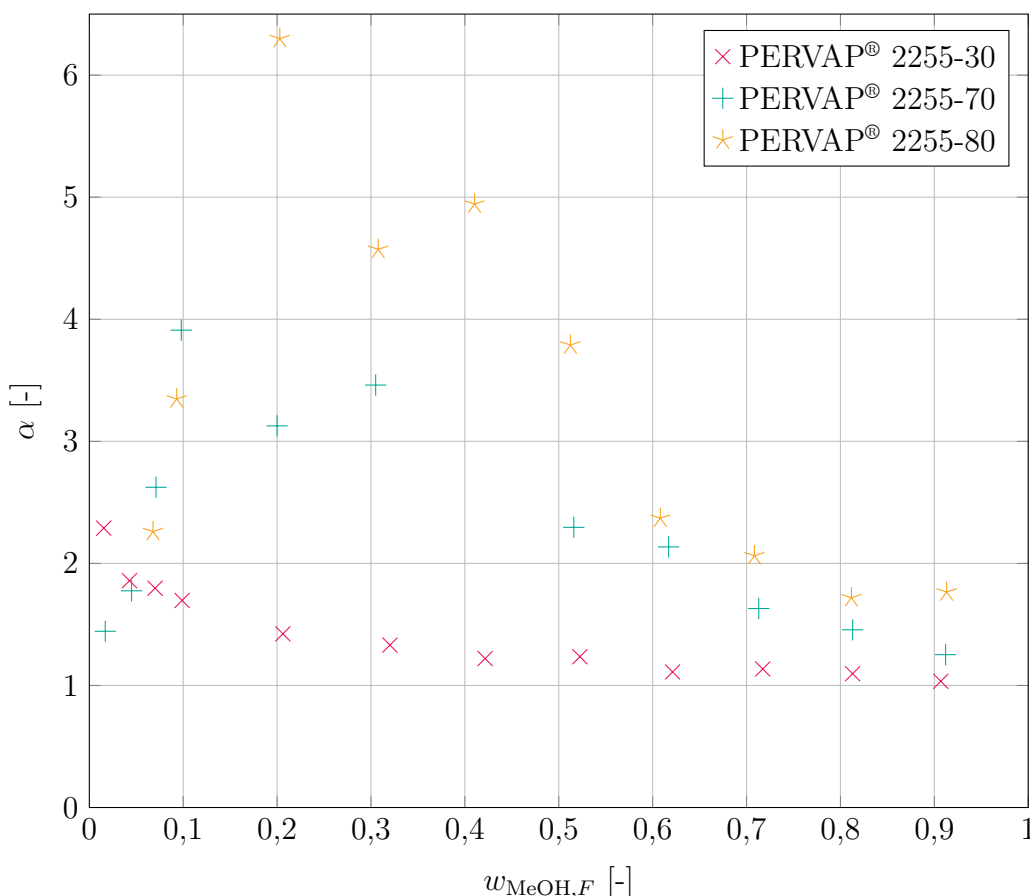


Abbildung 4.1.2: Darstellung des Trennfaktors α ;
 $T=50^{\circ}\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

Eine weitere Möglichkeit die Selektivität einer Membran darzustellen ist der Verlauf des Trennfaktors über dem Gehalt der anzureichernden Komponente im Feed. Diese Kennzahl stellt die Zusammensetzung des Permeats mit jener des Feed ins Verhältnis (siehe (2.1.1)). Je größer der Trennfaktor ist, desto besser wird das Methanol im Permeat angereichert. Ein Trennfaktor von 1 bedeutet, dass keine Trennung stattfindet. Die Ergebnisse der einzelnen Membranen sind in Abbildung 4.1.2 dargestellt.

In den Verläufen ist das bereits diskutierte Trennverhalten noch deutlicher zu erkennen. Die Membran PERVAP® 2255-30 hat im Bereich hoher Methanolgehalte einen Trennfaktor knapp über 1. Dies bedeutet, dass die Zusammensetzung im Permeat nur gering von jener im Feed abweicht. In Richtung Azeotrop und hoher Methylacetatanteile steigt die Trennleistung immer weiter an. Dies ist durch die verbesserte Selektivität infolge geringerer Quellung zu erklären.

Der Verlauf der PERVAP® 2255-30 unterscheidet sich deutlich von den anderen beiden. Dies kann mit der geringeren Vernetzung der aktiven Schicht und deren Auswirkungen auf Trennschärfe und Durchfluss begründet werden. Es ist daher zweckmäßiger nur die Selektivität der sehr ähnlichen Membranen PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80 zu vergleichen.

Im Bereich hoher Methanolgehalte ist der Trennfaktor der Membran PERVAP® 2255-70 klein. Die Membran ist stark gequollen und beide Komponenten können permeieren. Steigt die Konzentration des Methylacetat im Feed an, so nimmt der Quellungsgrad der Membran ab. Das Methanol wird besser angereichert und der Trennfaktor nimmt immer weiter zu. Die Höchstwerte liegen im Bereich von 10 und 30 gew% Methanol. Im Gegensatz zur PERVAP® 2255-30, welche eine geringere Vernetzung und dementsprechend größere Durchflüsse aufweist, zeigt der Verlauf dieser Membran ein Absinken des Trennfaktors bei sehr hohen Methylacetatanteilen.

Der Verlauf des Trennfaktors der PERVAP® 2255-80 weist die selben Phänomene auf. Die besten Ergebnisse werden im Bereich zwischen 10 und 50 gew% Methanol erreicht. Die Werte liegen dabei meist über jenen der anderen beiden Membranen.

Da sowohl bei der Membran PERVAP® 2255-70 als auch bei der PERVAP® 2255-80 der maximale Trennfaktor im Bereich des Azeotrops liegt, konnte bewiesen werden, dass diese Membranen für die Auftrennung von Mischungen aus Methanol und Methylacetat geeignet sind.

Zum Schluss kann die Selektivität noch mit dem Anreicherungsfaktor β charakterisiert werden. Diese Kenngröße ist in Abbildung 4.1.3 zu finden. Dessen Ergebnisse stimmen mit den bisherigen Beobachtungen überein. Das Methanol kann mit jeder der Membranen angereichert werden, wobei die besten Ergebnisse im Bereich des Azeotrops lagen. Mit der PERVAP[®] 2255-80 kann die größte Aufkonzentrierung erreicht werden.

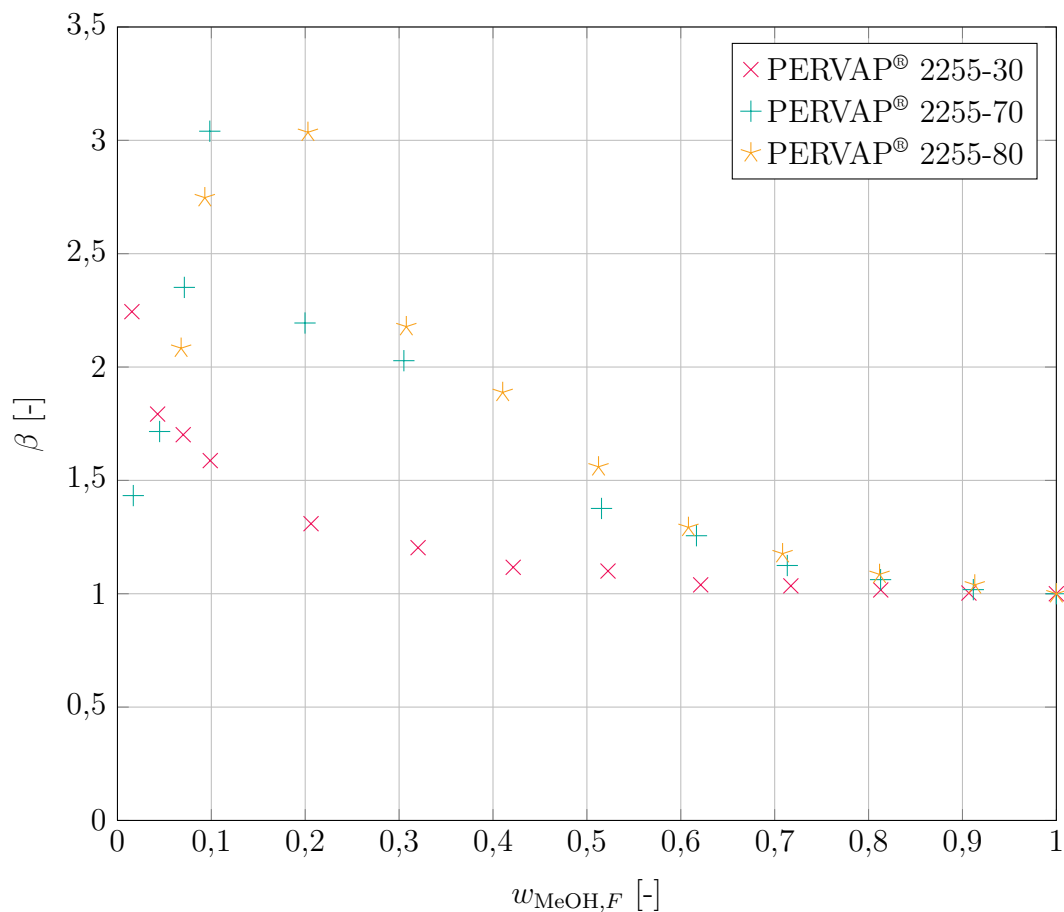


Abbildung 4.1.3: Darstellung des Anreicherungsfaktors β ;
 $T=50^{\circ}\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

4.2 Permeatfluss

Der Permeatfluss ist die zweite Kenngröße zur Charakterisierung der Trennleistung einer Membran. Dieser kann entweder als Gesamtmassenstrom durch die Membran oder wie in Gleichung (2.1.4) auf die Membranfläche bezogen angegeben werden. Diese Normierung wird benötigt, wenn die Ergebnisse unterschiedlicher Anlagen und Membranen miteinander verglichen werden sollen.

Um den Fluss bestimmen zu können, wurde die Dauer eines Versuchs genau dokumentiert und das Permeat in der Kühlfalle gesammelt. Daraus konnte der Membranfluss pro Stunde bestimmt werden. Die für Vergleichszwecke benötigte Membranfläche betrug in diesem Fall $27,5 \text{ cm}^2$.

Aus den Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte konnten die Fehlerintervalle berechnet werden. Die Zusammensetzungen im Permeat wurden genutzt, um die Massenströme der Komponenten in Molenströme umzurechnen.

Im Folgenden werden die Permeatflüsse der einzelnen Membranen auf Mol- und Massenbasis betrachtet und im Anschluss daran ein Vergleich der Ergebnisse durchgeführt.

4.2.1 Sulzer PERVAP® 2255-30

Die Membran PERVAP® 2255-30 weist unter den untersuchten Membranen den geringsten Vernetzungsgrad auf. Durch die infolge Quellung gelockerten Polymerketten kann mehr Permeat durch die Membran treten, das Methylacetat wird jedoch schlechter zurückgehalten. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den erhaltenen Ergebnissen wider.

Die Permeatflüsse auf Molbasis sind in Abbildung 4.2.1 zu betrachten. Steigt der Anteil einer Komponente im Feed an, so führt dies zu einer Steigerung der Triebkraft für diese Komponente und ihr Fluss durch die Membran nimmt zu. Dementsprechend steigt der Fluss des Methanols annähernd linear an. Im Bereich hoher Methanolanteile flacht die Kurve jedoch ab und scheint ein Plateau zu erreichen. Jede Polymermembran hat bedingt durch ihren Aufbau einen inneren Widerstand, der den Transport durch diese limitiert. So kann das Methanol trotz steigender Triebkraft einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten.

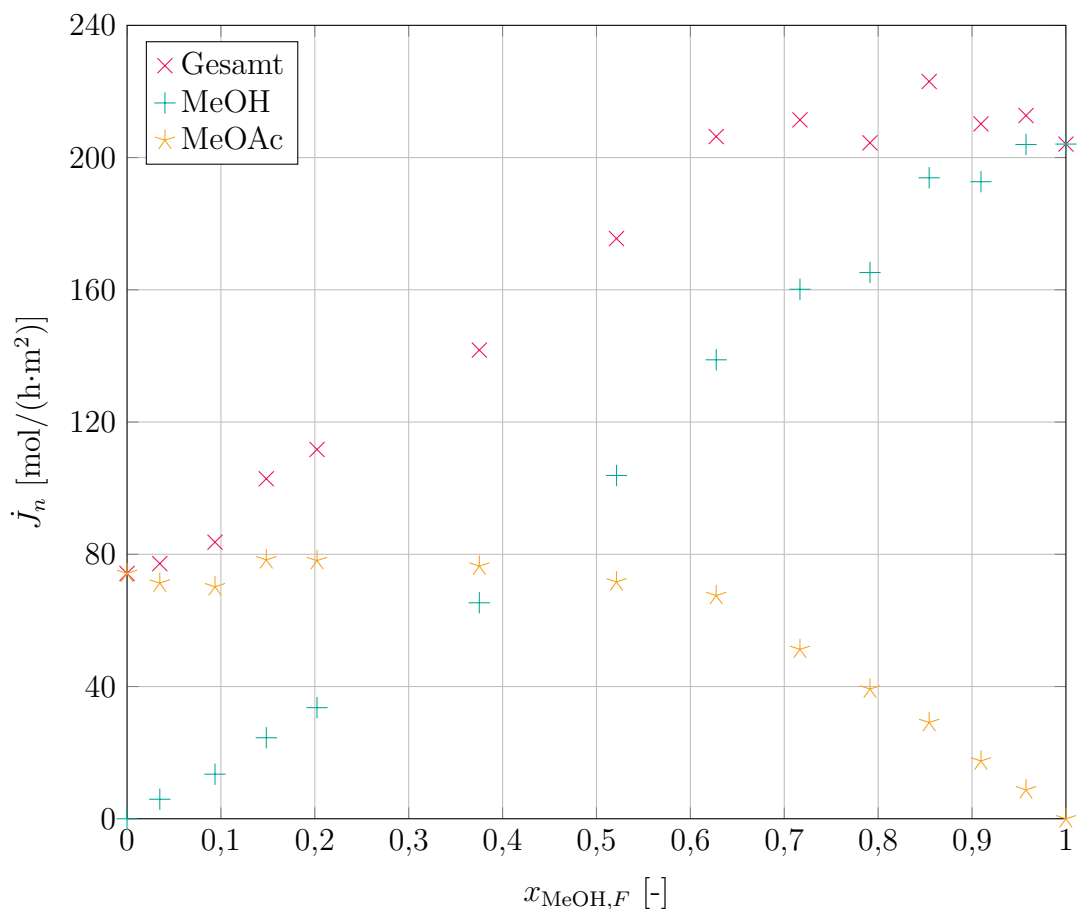


Abbildung 4.2.1: Molenströme der PERVAP® 2255-30;
 $T=50^\circ\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

Das selbe Verhalten gilt für das Methylacetat. Im Bereich hoher Methanolanteile ist die Membran stark gequollen und der Fluss steigt entsprechend seines Anteils im Zulauf beinahe linear an. Bei etwa 60 mol% Methanol erreicht der Fluss ein Plateau. Die Triebkraft für Methylacetat steigt zwar immer weiter an, der sinkende Quellungszustand der Membran führt jedoch zu einer Steigerung der Selektivität und erschwert die Permeation dieser Komponente. Diese beiden Effekte heben sich gegenseitig auf, wodurch der Methylacetatfluss bis 10 mol% Methanol konstant bleibt. Bei fast reinem Methylacetat ist die Quellung der Membran kaum noch vorhanden und die inneren Transportwiderstände sorgen für die Limitierung des Methylacetatflusses.

Der Gesamtmolenstrom durch die Membran weist eine S-Kurve auf, die im Bereich zwischen 10 und 60 mol% Methanol beinahe linear ansteigt und an den Enden den Reinstoffen entsprechende Endwerte erreicht. Der obere Grenzwert liegt bei etwa $210\text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$.

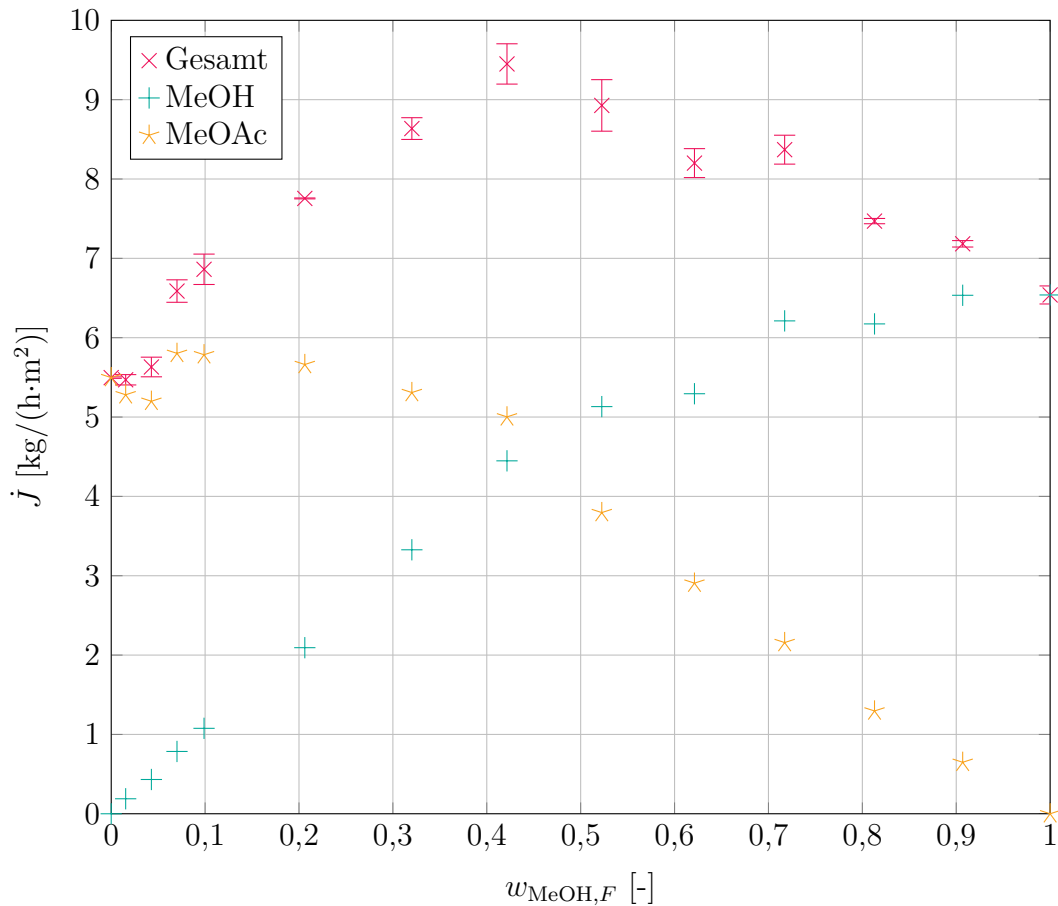


Abbildung 4.2.2: Massenströme der PERVAP® 2255-30;
 $T=50^{\circ}\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

Abbildung 4.2.2 stellt die Ergebnisse des Durchflusses auf Massenbasis dar. Es ist zu erkennen, dass die beiden Komponenten das bereits diskutierte Verhalten aufweisen. Der Gesamtfluss durch die Membran scheint in dieser Darstellung allerdings ein Maximum aufzuweisen. Dieser Verlauf kann durch die große Differenz der Molekulargewichte der Komponenten erklärt werden. Der Anteil des Methanol im Permeat steigt kontinuierlich an. Durch seine mehr als doppelt so große molare Masse führt der sinkende Methylacetatgehalt trotzdem zu einer Abnahme der Permeatmasse.

4.2.2 Sulzer PERVAP® 2255-70

Die aktive Schicht der Membran PERVAP® 2255-70 ist stärker vernetzt als jene der PERVAP® 2255-30. Dadurch weist diese eine dichtere Molekülstruktur und eine dementsprechend bessere Selektivität auf. Durch den Aufbau wird jedoch auch die Permeation des Methanol erschwert, was zu geringeren Durchflüssen führt.

Die Ergebnisse der Durchflüsse auf Molbasis sind in Abbildung 4.2.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei dieser Membran ein Maximalfluss von 74 mol/(h·m²) erreicht werden kann.

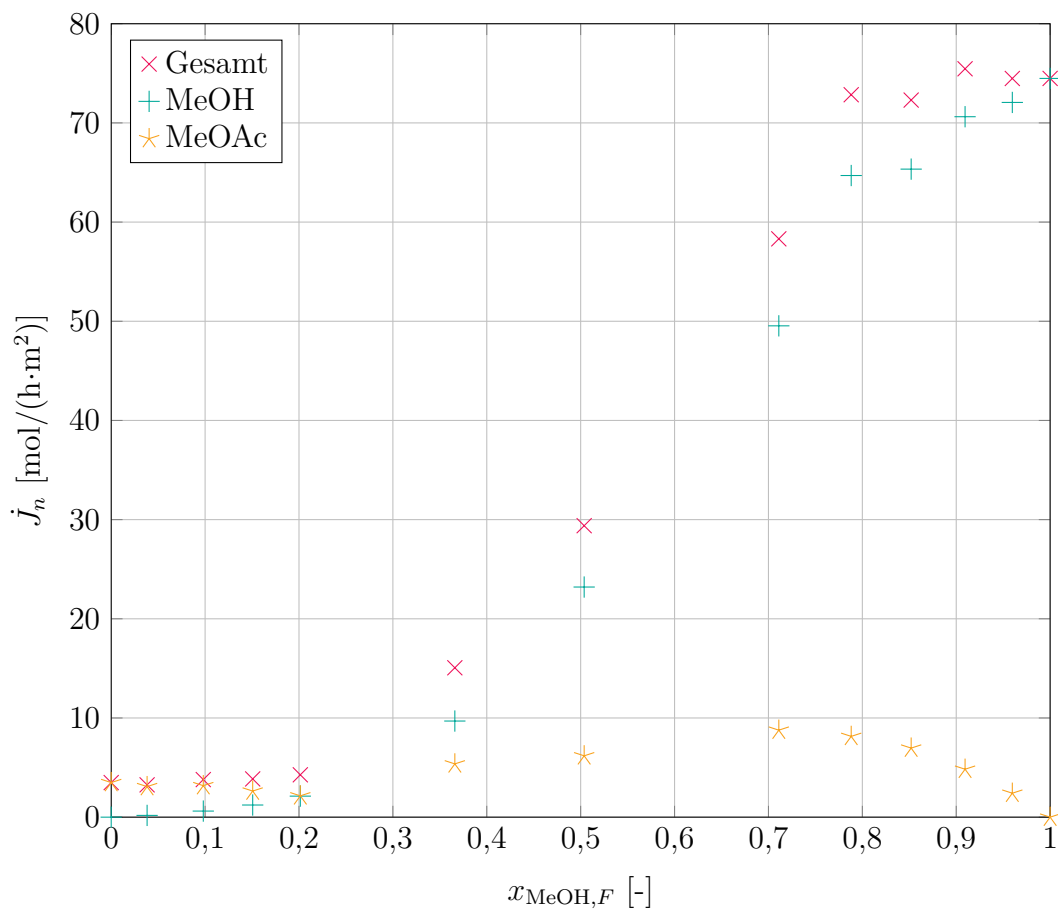


Abbildung 4.2.3: Molenströme der PERVAP® 2255-70;
T=50°C, P_P=150 mbar, P_F=1,5 bar

Die Verläufe weisen ähnliches Verhalten wie die Ergebnisse der PERVAP® 2255-30 auf. Im Bereich großer Methylacetatanteile ist der Verlauf des Methanolfusses flach. Die Membran ist fast trocken und ungequollen, wodurch das Methanol am Permeieren

gehindert wird. Der steigende Methanolgehalt im Feed führt zum Aufquellen und zum linearen Anstieg bis zum membranspezifischen Grenzwert.

Der Methylacetatfluss bleibt zunächst durch die gegenteiligen Effekte Quellung und Triebkraft konstant, steigt bei etwa 20 mol% Methanol infolge der gelockerten Molekülstruktur und geringer werdenden Selektivität an und sinkt im Bereich hoher Methanolgehalte wieder ab.

Der Gesamtmolenstrom verläuft wiederum in einer S-Kurve mit einem Anstieg zwischen 20 und 80 mol% Methanol.

Die Verläufe der Ströme auf Massenbasis sind in Abbildung 4.2.4 zu betrachten.

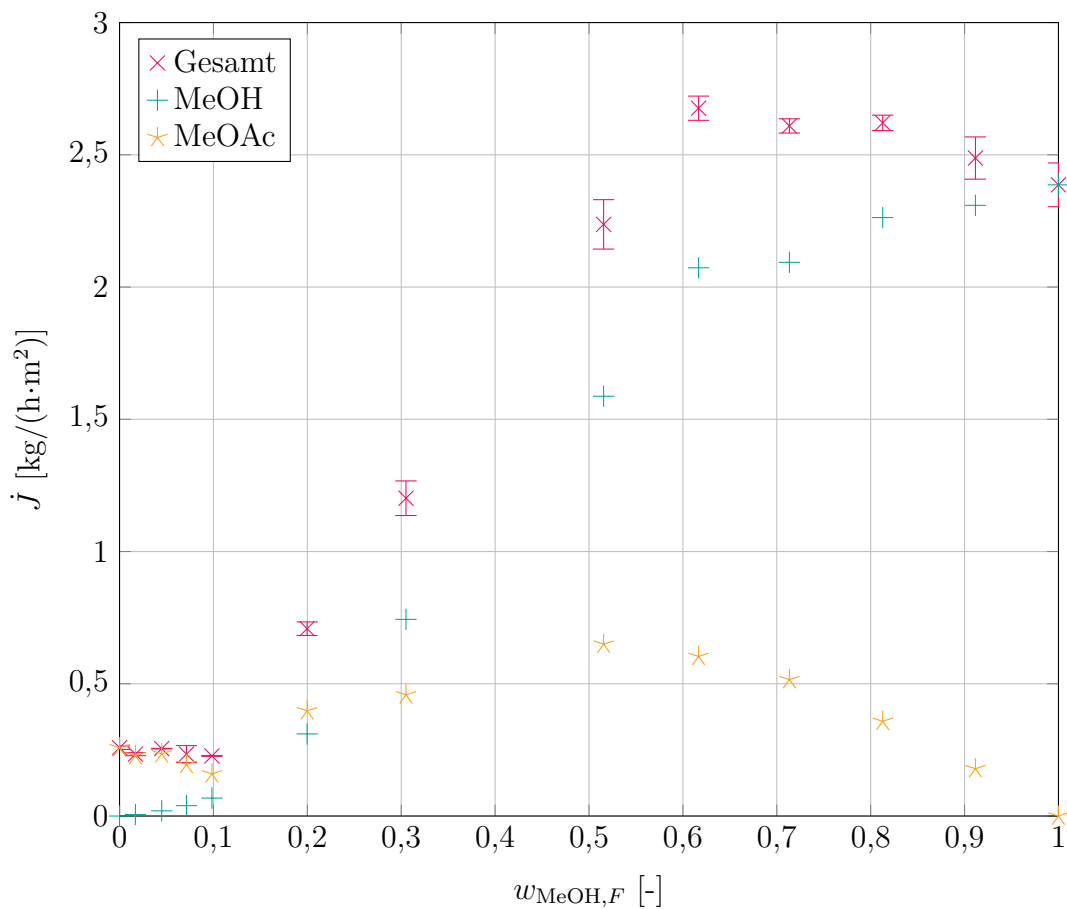


Abbildung 4.2.4: Massenströme der PERVAP® 2255-70;
 $T=50^\circ\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

Die Flüsse der Komponenten zeigen das bereits diskutierte Verhalten. Der Verlauf des Permeats gleicht jenem aus Abbildung 4.2.3, da der Einfluss des Methylacetats durch dessen geringen Massenfluss deutlich schwächer ist.

4.2.3 Sulzer PERVAP® 2255-80

Die Ergebnisse der am stärksten vernetzten Membran sind in den Abbildungen 4.2.5 und 4.2.6 gesammelt. Bei einem maximalen Fluss um $24 \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ wird deutlich, dass der Grad der Vernetzung einen starken Einfluss auf die Trennung ausübt.

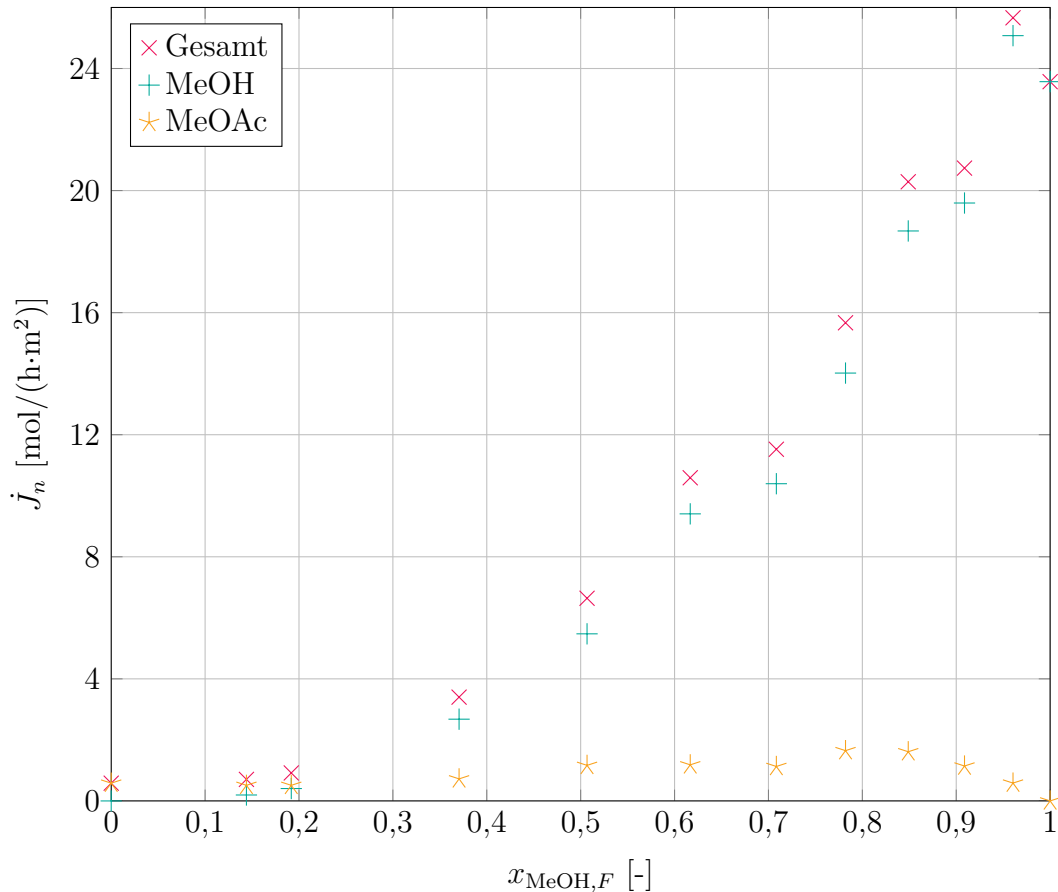


Abbildung 4.2.5: Molenströme der PERVAP® 2255-80;
 $T=50^\circ\text{C}$, $P_P=150 \text{ mbar}$, $P_F=1,5 \text{ bar}$

Die Flüsse von Methanol und Methylacetat weisen über den Konzentrationsbereich das gleiche Verhalten auf, welches schon bei den anderen beiden Membranen beobachtet wurde. Es ist zu erkennen, dass nur noch kleine Mengen an Methylacetat ins Permeat gelangen und sich dessen Fluss durch die geringe Quellung der Membran nur wenig verändert. Bei großen Methanolgehalten ist allerdings kein Abflachen der Verläufe für Methanol und Permeat zu beobachten. Die Flüsse steigen vielmehr gleichmäßig bis zum Endwert an.

Die Flüsse auf Massenzbasis in Abbildung 4.2.6 entsprechen dem bereits diskutierten Verhalten. Bei fast reinem Methanol ist ein Sprung in den Verläufen Methanol und Permeat zu erkennen. Dieser ist jedoch eher als Ausreißer zu betrachten.

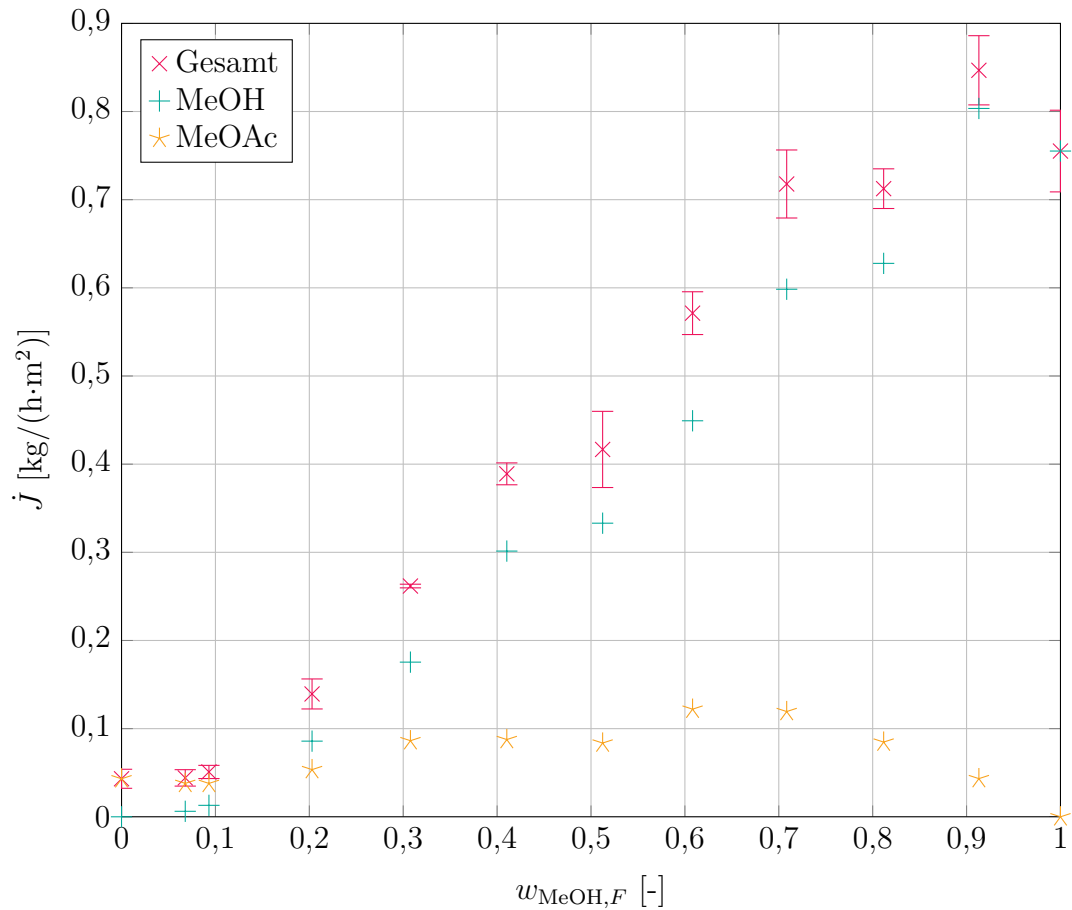


Abbildung 4.2.6: Massenströme der PERVAP® 2255-80;
 $T=50^\circ\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

4.2.4 Vergleich der drei Membranen

Die Flüsse der einzelnen Membranen wurden bereits dargestellt und diskutiert. Nun sollen die Ergebnisse miteinander verglichen werden. Dafür wurden die Permeatflüsse auf Molbasis der drei Membranen in Abbildung 4.2.7 zusammengefasst.

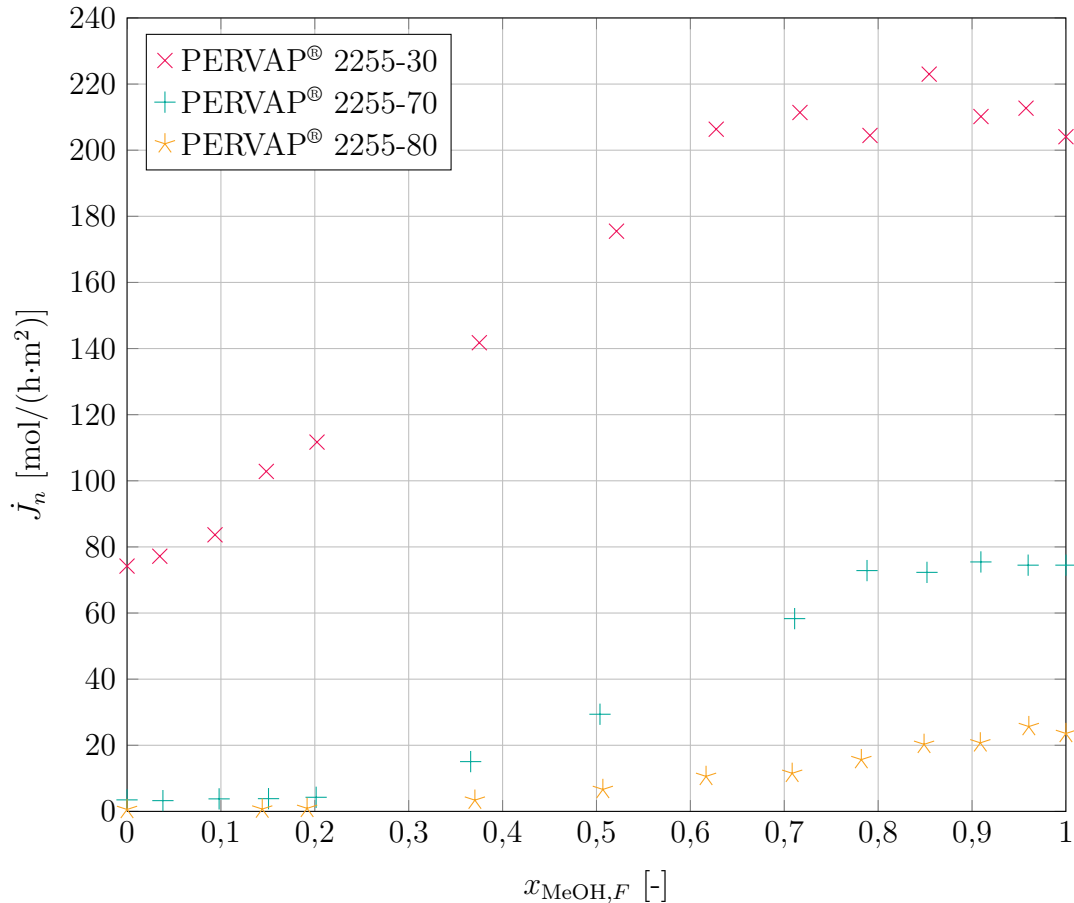


Abbildung 4.2.7: Vergleich der Permeatströme;
 $T=50^{\circ}\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

In der Darstellung wird deutlich, dass die Vernetzung der aktiven Schicht das Quellverhalten verändert, die Selektivität steigert und somit die Flüsse durch die Membran stark verringert.

Die PERVAP® 2255-30 weist den geringsten Vernetzungsgrad auf, wodurch auch bei reinem Methylacetat ein Permeatfluss von $74\text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ erreicht wird. Durch die Quellung kann der Fluss auf $210\text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ gesteigert werden.

Bei der Untersuchung der PERVAP[®] 2255-70 konnte festgestellt werden, dass der Fluss bei reinem Methylacetat nur $3 \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ betrug. Die Membran ist in diesem Zustand beinahe trocken und eine Permeation ist durch die dichte Molekülstruktur nur schwer möglich. Der steigende Methanolgehalt im Feed führt zum Aufquellen und zu Maximalströmen von $74 \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$.

Der Permeatfluss der PERVAP[®] 2255-80 liegt bei reinem Methylacetat und somit im ungequollenen Zustand bei $0,6 \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$. Bei reinem Methanol und maximalem Quellungsgrad können Durchflüsse von $24 \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ erreicht werden. Es kann also gesagt werden, dass bei diesem Vernetzungsgrad eine Permeation ohne Quellung fast unmöglich ist.

Aus den Ergebnissen der drei untersuchten Membranen ist zu erkennen, dass der Einfluss der Quellung mit dem Vernetzungsgrad zunimmt. Bei den Versuchen mit PERVAP[®] 2255-30 konnten über den gesamten Konzentrationsbereich hohe Durchflüsse gemessen werden. Die Quellung spielt für den Permeatfluss eine untergeordnete Rolle. Für die Membranen PERVAP[®] 2255-70 und PERVAP[®] 2255-80 werden erst durch die gelockerte Struktur der aktiven Schicht wirtschaftlich relevante Flüsse erhalten. Wie schon bei der Selektivität ist es daher sinnvoll nur Membranen mit ähnlichem Vernetzungsgrad miteinander zu vergleichen.

4.3 Anwendbarkeit der Membranen

Die drei untersuchten Membranen weisen sowohl in Hinblick auf die Selektivität, als auch in Bezug auf die erreichten Durchflüsse große Unterschiede auf. Dementsprechend variieren ihre potentiellen großtechnischen Einsatzgebiete.

Die PERVAP[®] 2255-30 weist hohe Durchflüsse bei relativ geringer Selektivität auf. Ihr Einsatz wäre besonders dort ratsam, wo in kurzer Zeit große Mengen an Gemischen aus Methanol und Methylacetat getrennt werden sollen. In Kombination mit einer Rektifikation könnte sie zum Beispiel verwendet werden um das Azeotrop aufzubrechen, während die Rektifikation die Komponenten anreichert.

Für den großtechnischen Einsatz ist die Trenncharakteristik der PERVAP[®] 2255-70 am besten geeignet. Durch ihren Aufbau ermöglicht sie eine gute Anreicherung im Permeat bei gleichzeitig moderaten Durchflüssen. Sie kann zum Auftrennen des Azeotrops und für eine Aufkonzentrierung des Methylacetats verwendet werden. Ein reines

Produkt kann mit dieser Membran allerdings nicht erreicht werden. Wird die Auftrennung großer Mengen benötigt, muss die Membran durch eine Vergrößerung der Austauschfläche oder durch das Parallelschalten mehrerer Einheiten angepasst werden. Das Trennverhalten dieser Membran ist außerdem, wie jenes der PERVAP® 2255-80, sehr stark von der Quellung abhängig. Aus diesem Grund sollten diese beiden eher in Bereichen eingesetzt werden, in denen sich die Zusammensetzung des Zulaufs nur innerhalb eines kleinen Konzentrationsbereichs verändert.

Die Verwendung der PERVAP® 2255-80 ist dort ratsam, wo hohe Ansprüche an Selektivität und Aufkonzentrierung gestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass diese Membran sehr stark von Schwankungen beeinflusst wird und schon geringe Änderungen der Betriebsbedingungen zu abweichenden Trennergebnissen führen. Ihr Einsatz ist daher auf Anwendungen mit möglichst konstanten Parametern beschränkt.

Die Membran PERVAP® 2255-70 weist unter den untersuchten Membranen das beste Verhältnis von Selektivität und Fluss auf und zeichnet sich im Vergleich zur PERVAP® 2255-80 durch die bessere Handhabung aus. Aus diesem Grund sollte diese Membran wenn möglich im industriellen Einsatz bevorzugt werden.

5 Modellierung

Neben der Untersuchung der Trennfähigkeit der Membranen war die Modellierung der Permeatflüsse ein weiterer Teil der Aufgabenstellung. Damit soll es ermöglicht werden die Durchflüsse der Membranen bei einem Scale-Up vorherzusagen. In diesem Abschnitt wird zunächst das verwendete halbempirische Modell behandelt, im Anschluss folgen die Ergebnisse der einzelnen Membranen. Die MATLABTM-Skripts sind im Anhang exemplarisch für die Membran PERVAP[®] 2255-30 zu finden.

5.1 Das Modell

Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erwähnt, lassen sich die Transportvorgänge der Pervaporation mit dem Lösungs-Diffusions-Modell beschreiben. Darin wird der Stofftransport als rein diffusiv betrachtet und die treibende Kraft wird durch Unterschiede im chemischen Potential μ gebildet. Der Fluss einer Komponente durch die Membran wird allgemein definiert durch:

$$\text{Fluss} = \text{Konzentration} \cdot \text{Beweglichkeit} \cdot \text{Triebkraft}$$

Für dessen genaue Bestimmung wurden unterschiedliche Modelle entwickelt. Häufig wird aber ein halbempirischer Ansatz verwendet, bei dem Konzentration und Beweglichkeit in einer Größe, der Permeanz Q , zusammengefasst werden. Daraus ergibt sich Gleichung (2.1.6), welche schon in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt wurde.[33]

Im Falle der Pervaporation kann das treibende Gefälle durch die geringen herrschenden Drücke und die nicht assoziierenden Ausgangsstoffe wie folgt berechnet werden [3]:

$$\Delta TK_i = \gamma_i \cdot x_{i,F} \cdot P_i^S - y_{i,P} \cdot P_P \quad (5.1.1)$$

$$P^S = 10^{(A - \frac{B}{C+T})} \quad (5.1.2)$$

Der Sättigungsdampfdruck der Komponenten P_i^S wird aus der Antoinegleichung (5.1.2) berechnet, für den Aktivitätskoeffizienten γ_i muss ein Modell verwendet werden. Im Zuge dieser Arbeit wurde für die Berechnung das NRTL-Aktivitätskoeffizienten-Modell gewählt. Laut dem in Abbildung 5.1.1 dargestellten Entscheidungsbaum ist es für das verwendete Stoffsystem geeignet und in [11] konnten damit die Messwerte am besten angenähert werden. Für die Berechnung werden die Gleichungen (5.1.3) bis (5.1.6) verwendet.

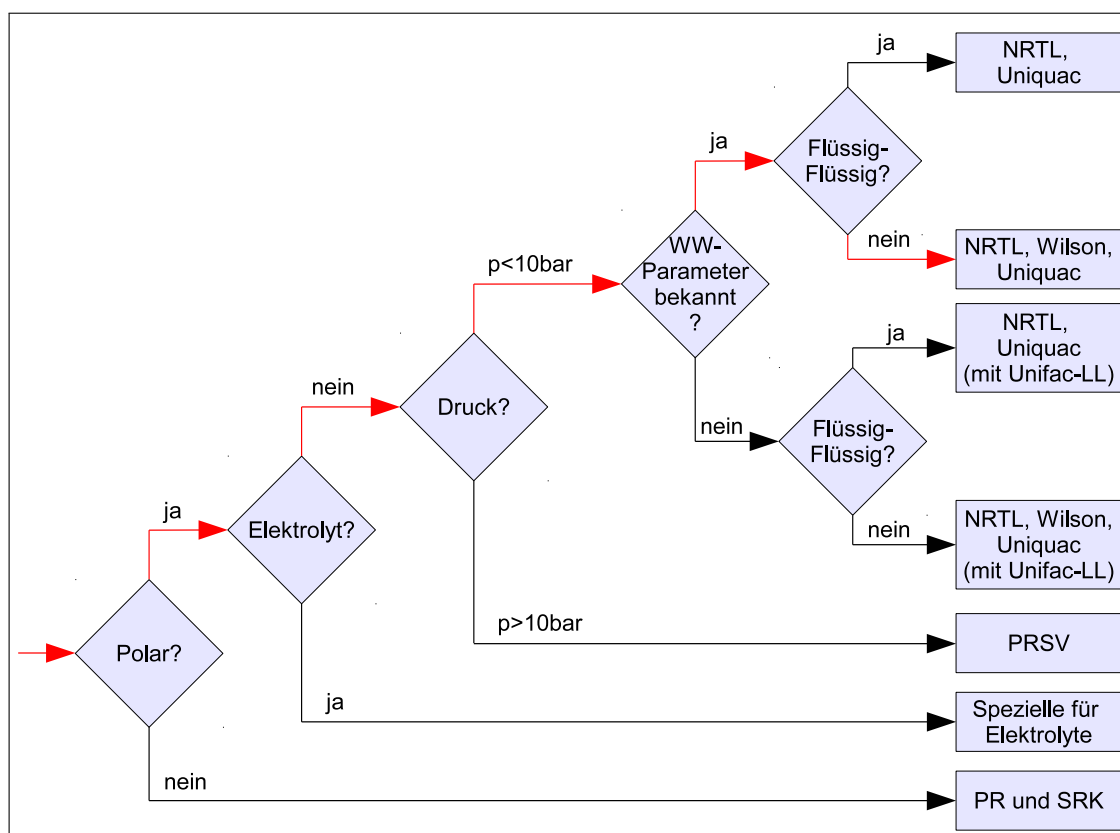


Abbildung 5.1.1: Entscheidungsbaum für Aktivitätskoeffizientenmodelle [21]

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \cdot \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right] \quad (5.1.3)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \cdot \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right] \quad (5.1.4)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (5.1.5)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad (5.1.6)$$

In den Versuchen wurde deutlich, dass die Quellung der Membran einen starken Einfluss auf die Trennung und den Permeatfluss ausübt. Aus diesem Grund würde die Modellierung mit Gleichung (2.1.6) stark von den gemessenen Durchflüssen abweichen. Durch das Einführen eines Faktors S_M , der das Aufquellen der Membran berücksichtigt, sollte der tatsächliche Fluss besser angenähert werden können. Der Molenstrom der Komponenten kann somit durch die erweiterte Flussgleichung (5.1.7) beschrieben werden.

$$J_i = Q_i \cdot (\gamma_i \cdot x_{i,F} \cdot P_i^S - y_{i,P} \cdot P_P) \cdot S_M \quad (5.1.7)$$

Der Quelfaktor S_M ist eine Funktion des Molanteils jener Komponente, die in der Mischung für das Aufquellen verantwortlich ist. Im untersuchten Stoffsystem ist dies der Anteil von Methanol im Feed. Je mehr Methanol sich in der Mischung befindet, desto stärker ist die Quellung. Der Faktor gilt sowohl für die Berechnung des Methanols als auch für den Methylacetatstrom.

Bei den untersuchten Membranen konnte unterschiedliches Quellverhalten beobachtet werden. Die PERVAP[®] 2255-30 weist über den gesamten Konzentrationsbereich hohe Durchflüsse auf. Selbst bei reinem Methylacetat, bei dem es zu keiner Quellung kommt, konnte ein Permeatfluss von über 74 mol/(h·m²) erreicht werden. Der Quelfaktor muss diesem Verhalten angemessen gewählt werden und wird für diese Membran über Gleichung (5.1.8) definiert.

$$S_{30} = 1 + x_{\text{MeOH},F} \quad (5.1.8)$$

$$S_{70,80} = 0,1 + x_{\text{MeOH},F} \quad (5.1.9)$$

Die beiden anderen Membranen sind stärker vernetzt und hindern die Komponenten am Permeieren. Ohne Methanol im Ausgangsgemisch ist die Membran sehr trocken und der Fluss nur sehr gering. Die Quellung hat bei den Membranen PERVAP[®] 2255-70 und PERVAP[®] 2255-80 also deutlich mehr Einfluss auf den Permeatstrom. Gleichung (5.1.9) definiert den hierfür gewählten Quelfaktor.

Die Modellierung der Permeatflüsse wurde im Simulationsprogramm MATLAB[™] durchgeführt. Dafür wurden zunächst für jede der drei Membranen die Zusammenset-

zungen und Komponentenflüsse auf Molbasis sowie die in Tabelle 5.1.1 aufgelisteten Parameter eingebunden. Mit diesen Daten und der erweiterten Flussgleichung (5.1.7) wurde für jede Zusammensetzung ein Fluss in Abhängigkeit der Permeanz Q berechnet. Über eine auf dem Nelder-Mead-Simplexverfahren basierenden Funktion wurde dieser Parameter solange angepasst, bis die Fehlerquadratsumme aus berechneten und gemessenen Permeatflüssen ein Minimum erreichte.

Tabelle 5.1.1: Für die Modellierung benötigte Parameter [11]

Antoineparameter MeOH	Antoineparameter MeOAc	NRTL-Parameter
$A_1=8,08097$	$A_2=7,06524$	$\Delta g_{12}=181,2562$
$B_1=1582,270$	$B_2=1157,630$	$\Delta g_{21}=442,1446$
$C_1=239,700$	$C_2=219,726$	$\alpha_{12}=0,2990$

5.2 Modellierung der Sulzer PERVAP® 2255-30

In den Versuchen konnte festgestellt werden, dass diese Membran aufgrund ihres geringen Vernetzungsgrades sehr große Permeatflüsse und eine geringe Selektivität aufweist. Da der Durchfluss auch bei reinem Methylacetat sehr groß ist, muss dies im Quellfaktor der Modellierung berücksichtigt werden.

Das Modell für die Membran PERVAP® 2255-30 ist in (5.2.1) dargestellt. Es wird sowohl für den molaren Methanolstrom als auch für das Methylacetat verwendet. Aus der Modellierung erhält man für beide Komponenten einen Wert für die Permeanz, mit dessen Hilfe der Fluss mit minimierter Abweichung von den Versuchsdaten berechnet werden kann.

$$J_i = Q_i \cdot (\gamma_i \cdot x_{i,F} \cdot P_i^S - y_{i,P} \cdot P_P) \cdot (1 + x_{\text{MeOH},F}) \quad (5.2.1)$$

Mit Hilfe der Permeanz kann das Modell auch für eine Aussage über die Selektivität herangezogen werden. Je größer das Verhältnis der Permeanzen des Methanols und des Methylacetats ist, desto besser ist die Trennschärfe dieser Membran.

Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 5.2.1 zu betrachten. In dieser Darstellung sind die aus den Versuchen erhaltenen Flüsse den mit dem Modell berechneten gegenübergestellt.

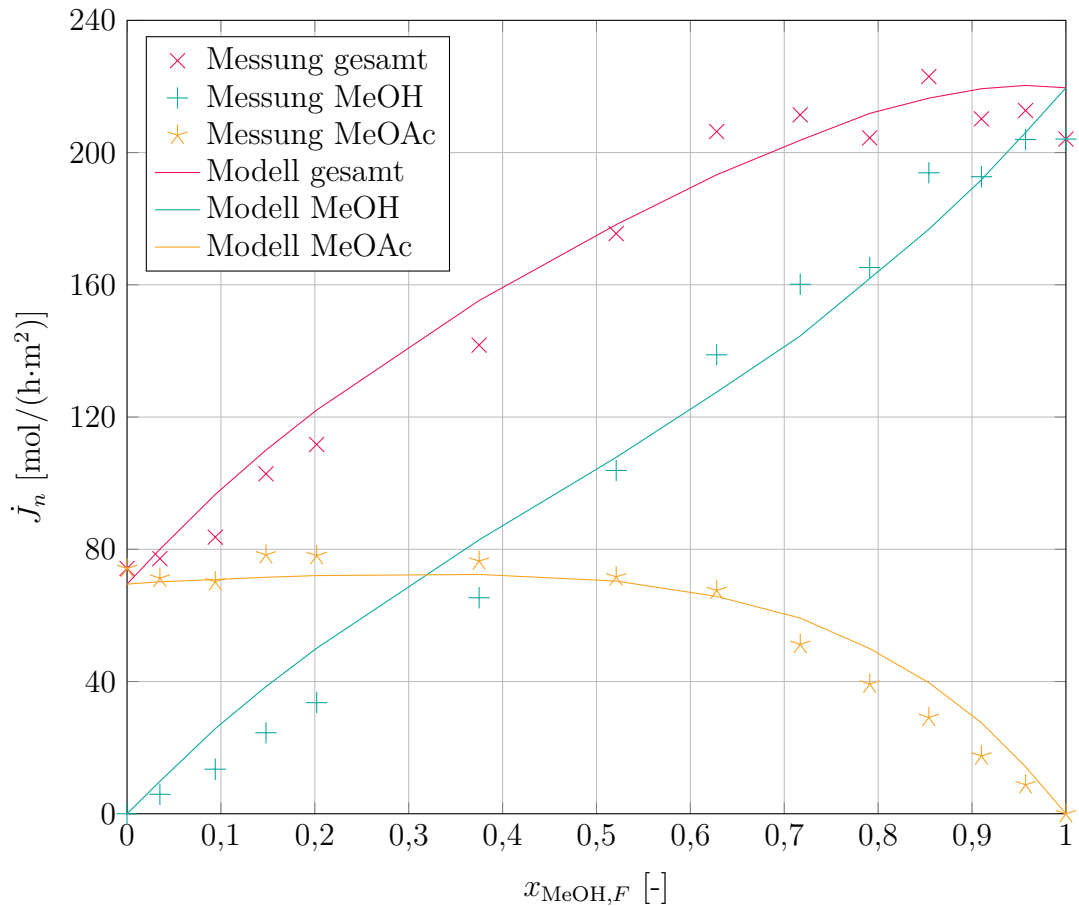


Abbildung 5.2.1: Modellierung der Durchflüsse der PERVAP® 2255-30;
 $T=50^{\circ}\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

Es ist zu erkennen, dass sowohl der Verlauf des Methanolfusses, als auch jener des Methylacetats durch das Modell angenähert werden kann. Der modellierte Gesamtstrom wurde aus der Summe dieser beiden bestimmt.

Die Permeanzen der Komponenten, sowie der daraus berechnete Selektivitätsfaktor sind in Tabelle 5.2.1 aufgelistet. Das Ergebnis zeigt, dass diese Membran in der Lage ist das Methanol im Permeat anzureichern.

Tabelle 5.2.1: Permeanzen der PERVAP® 2255-30

Permeanz Q	Selektivitätsfaktor
MeOH 0,2713	2,5039
MeOAc 0,1084	

5.3 Modellierung der Sulzer PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80

Die Membranen PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80 zeichnen sich durch einen hohen Vernetzungsgrad aus. Die Trennung ist sehr selektiv und die Flüsse durch die Membran dementsprechend klein. Die Quellung hat einen größeren Einfluss als bei der PERVAP® 2255-30. Das für diese beiden Membranen verwendete Modell kann durch (5.3.1) beschrieben werden.

$$J_i = Q_i \cdot (\gamma_i \cdot x_{i,F} \cdot P_i^S - y_{i,P} \cdot P_P) \cdot (0,1 + x_{\text{MeOH},F}) \quad (5.3.1)$$

Die modellierten Flüsse der PERVAP® 2255-70 sind in Abbildung 5.3.1 dargestellt.

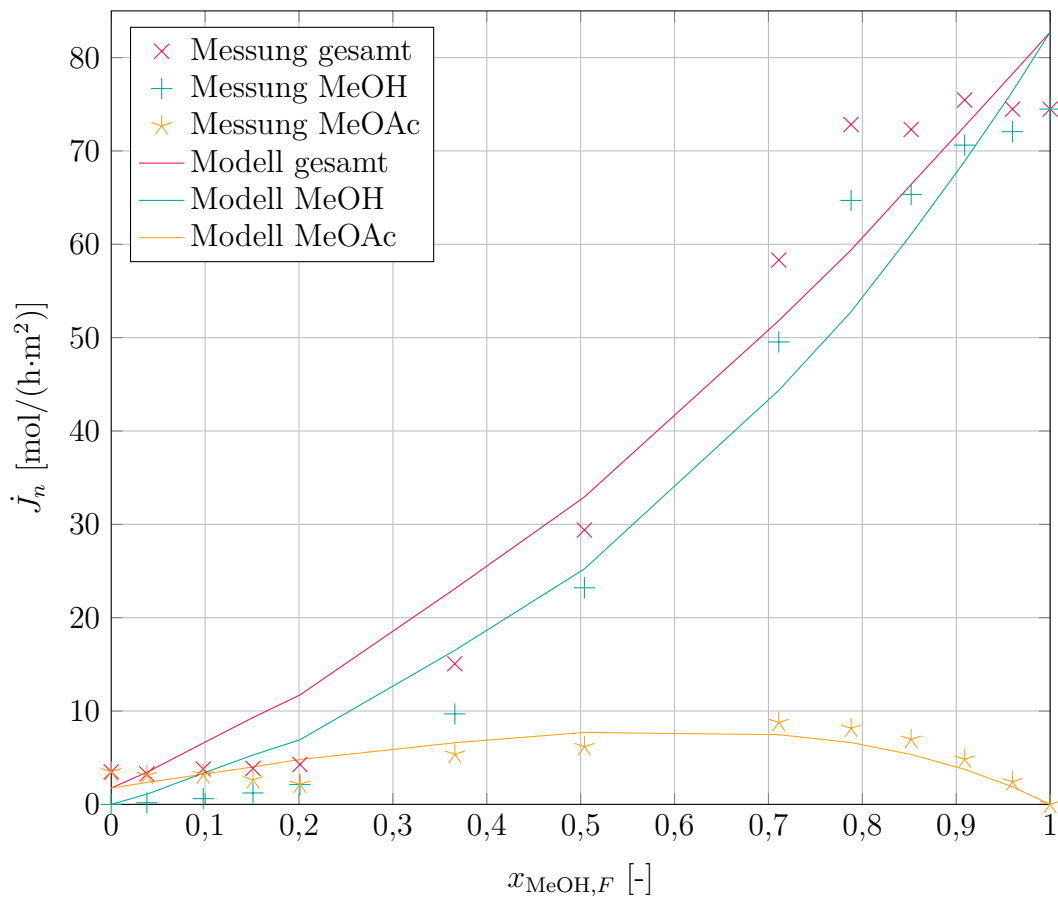


Abbildung 5.3.1: Modellierung der Durchflüsse der PERVAP® 2255-70;
 $T=50^\circ\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

Das Modell ist in der Lage den Methylacetatstrom sehr gut anzunähern. Der Methanolstrom kann durch seine S-Form schwerer nachgebildet werden. Besonders an den abgeflachten Enden kommt es zu stärkeren Abweichungen.

Abbildung 5.3.2 zeigt die modellierten und gemessenen Permeatflüsse der PERVAP® 2255-80.

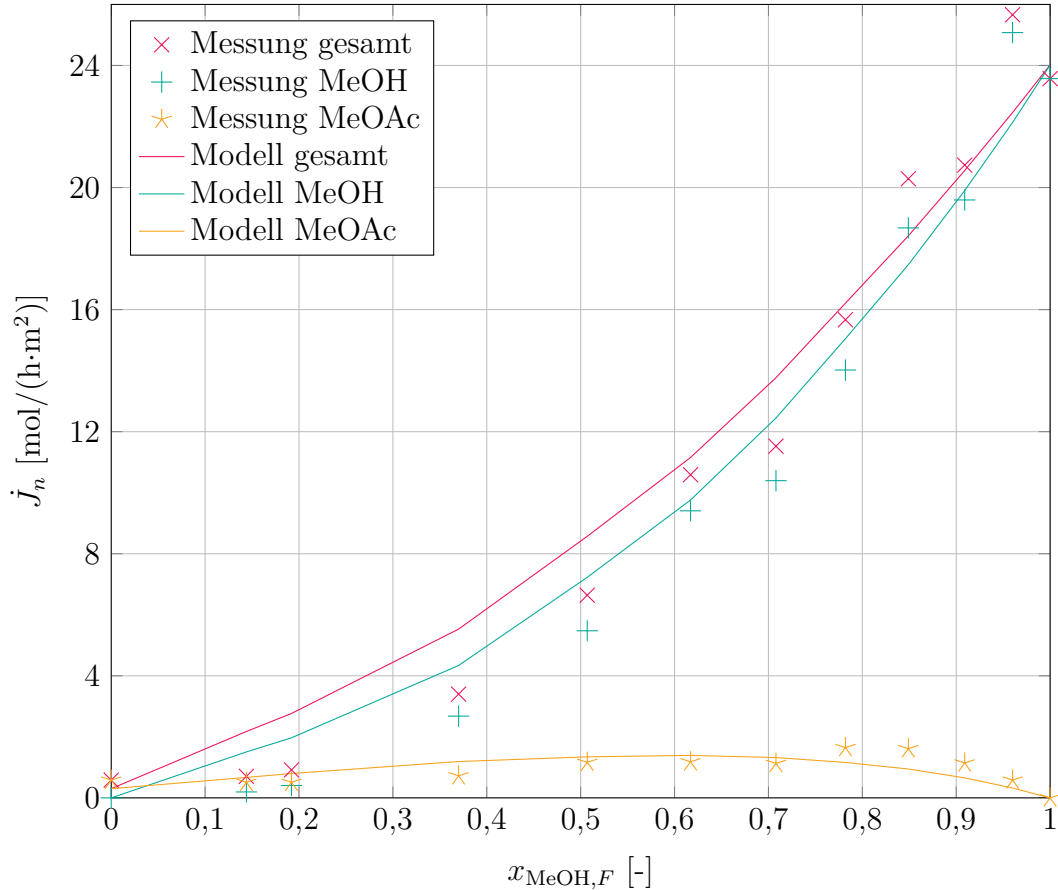


Abbildung 5.3.2: Modellierung der Durchflüsse der PERVAP® 2255-80;
 $T=50^\circ\text{C}$, $P_P=150\text{ mbar}$, $P_F=1,5\text{ bar}$

Der Fluss des Methylacetat kann auch hier relativ genau modelliert werden. Beim Verlauf des Methanol stimmen die Werte der PERVAP® 2255-80 besser mit dem Modell überein als bei der PERVAP® 2255-70. Dies liegt daran, dass der Methanolstrom bei der PERVAP® 2255-80 einen steileren Verlauf hat und das Abflachen an den Enden nicht so stark ausgeprägt ist. Das entwickelte Modell scheint also bessere Ergebnisse zu liefern, je höher der Vernetzungsgrad und der Einfluss der Quellung sind.

Permeanzen und Selektivitätsfaktor aus der Modellierung sind in Tabelle 5.3.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Werte der Selektivität weit über dem Ergebnis der

PERVAP® 2255-30 mit 2,5039 liegen. Dies deckt sich auch mit den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Beobachtungen. Die stärkere Vernetzung der aktiven Schicht führt zu verbesserter Selektivität, weswegen mit der PERVAP® 2255-80 der größte Selektivitätsfaktor erreicht wird.

Tabelle 5.3.1: Permeanzen der PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80

Membran	Permeanz Q		Selektivitätsfaktor
PERVAP® 2255-70	MeOH	0,1859	6,7954
	MeOAc	0,0273	
PERVAP® 2255-80	MeOH	0,0540	11,4470
	MeOAc	0,0047	

6 Variation des Permeatdrucks

Nach der Untersuchung der Trennfähigkeit der Membran und der Modellierung der Flüsse wurde noch ein Versuch durchgeführt um den Einfluss des Permeatdrucks auf die Trenncharakteristik einer Membran zu untersuchen. Die Ergebnisse sollten zeigen, ob mit den Sulzer PERVAP® 2255-Membranen der selbe Einfluss beobachtet werden kann, welcher in [25] beschrieben wurde.

6.1 Durchführung der Versuche

Für die Untersuchung des Einflusses des Permeatdrucks auf das Trennergebnis wurde die Membran PERVAP® 2255-70 ausgewählt. Diese weist eine gute Selektivität bei gleichzeitig moderaten Flüssen auf und liegt somit in beiden Fällen zwischen den anderen untersuchten Membranen. Als Versuchsmischung wurde ein Feed aus Methanol und Methylacetat im Massenverhältnis 50:50 verwendet. Die Zusammensetzung wurde im Laufe der Versuche nicht verändert.

Der Versuchsaufbau entsprach dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen. Die Temperatur vor und nach der Pervaporationseinheit wurde bei 50 °C gehalten und der Gegendruck betrug wie schon in den vorherigen Versuchen 1,5 bar. Die Temperatur des Kryostaten, in welchem sich die Kühlfalle befindet, wurde auf -45 °C eingestellt. Damit sollte sichergestellt werden, dass der Taupunkt der Komponenten bei den untersuchten Permeatdrücken weit genug unterschritten wird um eine vollständige Kondensation des Permeats zu garantieren.

Für das Konditionieren der Membran wurde diese in ein mit der Versuchsmischung gefülltes Bad eingelegt. Darin konnte sie über Nacht den gewünschten Quellungszustand erreichen. Die vorbereitete Membran wurde in die Pervaporationseinheit eingebaut und der Versuch analog dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen durchgeführt.

Anstelle der Zusammensetzung wurde in dieser Versuchsreihe der Druck auf der Permeatseite variiert. Untersucht wurden die Punkte 15, 70, 100, 250, 450 und 750 mbar. Dabei war 15 mbar der geringste Druck, der mit dieser Versuchsanlage erreicht und konstant gehalten werden konnte. Die Ergebnisse für 150 mbar wurden aus den vorherigen Versuchsreihen übernommen.

Bei den höheren Drücken ab 250 mbar traten bei der Durchführung Probleme auf. Am Schauglas des Pervaporationsmoduls fiel Flüssigkeit aus und sammelte sich im Permeatraum und im Schlauch, der diesen mit der Kühlfalle verbindet. Die höheren Drücke bewirken einen Anstieg des Taupunktes der Mischung. Das Schauglas ist aus Plexiglas und wird somit nicht wie das restliche Modul auf die Versuchstemperatur aufgeheizt. Dessen geringere Temperatur führt dazu, dass das Permeat teilweise bereits in der Pervaporationseinheit kondensiert, wodurch es nicht mehr vollständig in die Kühlfalle gelangen kann. Die Zusammensetzung des gesammelten Permeats kann bestimmt werden, der tatsächliche Fluss durch die Membran ist allerdings höher als der gemessene.

Die Flüssigkeit in der Membraneinheit führt dazu, dass ein Teil der Membranfläche bedeckt ist und nicht mehr für die Pervaporation zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wurde versucht den Flüssigkeitsstand im Modul so gering wie möglich zu halten. Wenn die Versuchsanlage den stationären Zustand erreicht hatte und mit dem Versuch begonnen werden konnte, wurde der Permeatdruck kurz abgesenkt, um die bis dahin entstandene Flüssigkeit zu verdampfen. So wurde der Flüssigkeitsstand auf das während der Versuchszeit kondensierte Permeat minimiert.

6.2 Ergebnisse

Die Daten der durchgeführten Versuche wurden analog zu Abschnitt 4 ausgewertet und die charakteristischen Kenngrößen Selektivität und Permeatfluss berechnet.

Für die Bestimmung der Selektivität wurde die Zusammensetzung des Permeats analysiert und der Anteil des Methanols über dem Permeatdruck aufgetragen. Die Fehlerintervalle ergeben sich aus den Standardabweichungen der Messdaten. Der Verlauf ist in Abbildung 6.2.1 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Trennschärfe der Membran mit sinkendem Permeatdruck zunimmt. Diese Beobachtung widerspricht den in [25] vorgestellten Ergebnissen. Für

die darin durchgeführten Versuche wurden allerdings Membranen aus Zellulose verwendet. Der Einfluss des Permeatdrucks auf die Selektivität ist demnach materialspezifisch. Die Wechselwirkungen sind komplex und müssen für jede Membranart separat untersucht werden.

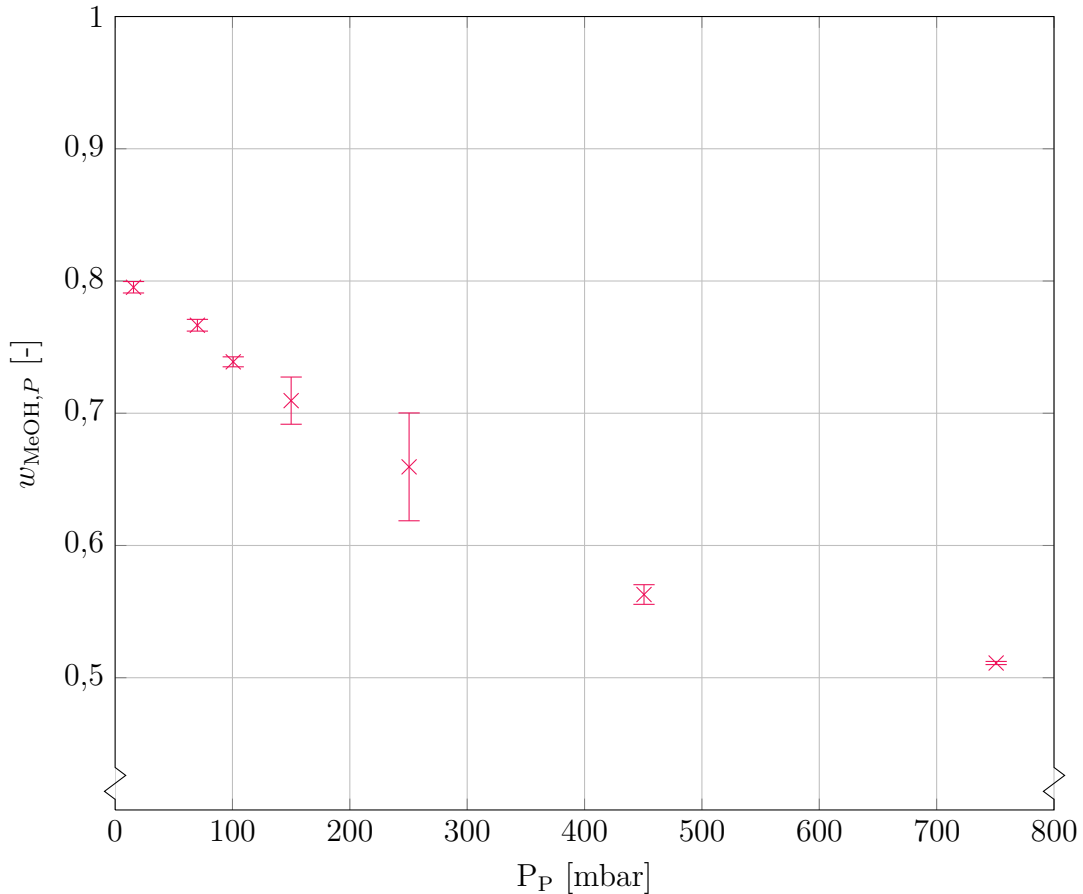


Abbildung 6.2.1: Selektivitätsdiagramm bei Variation des Permeatdrucks;
 $T=50^{\circ}\text{C}$, $P_F=1,5$ bar, 50:50

Der Fluss durch die Membran wurde aus der Masse des gesammelten Permeats und der Versuchszeit berechnet. Mit den Zusammensetzungen des Permeats konnte dieser in einen Molenstrom umgerechnet werden. Die Ergebnisse wurden für Vergleichszwecke auf die Membranfläche bezogen. Der Verlauf der Molenströme über dem Permeatdruck ist in Abbildung 6.2.2 dargestellt.

Im Bereich höherer Permeatdrücke ist ein Abfallen des Durchflusses zu erkennen. Die Ergebnisse ab 250 mbar sind jedoch nicht aussagekräftig, da wie bereits erwähnt nicht das gesamte Permeat in der Kühlfalle gesammelt werden konnte. Die tatsächlichen Permeatflüsse wären zu höheren Werten hin verschoben.

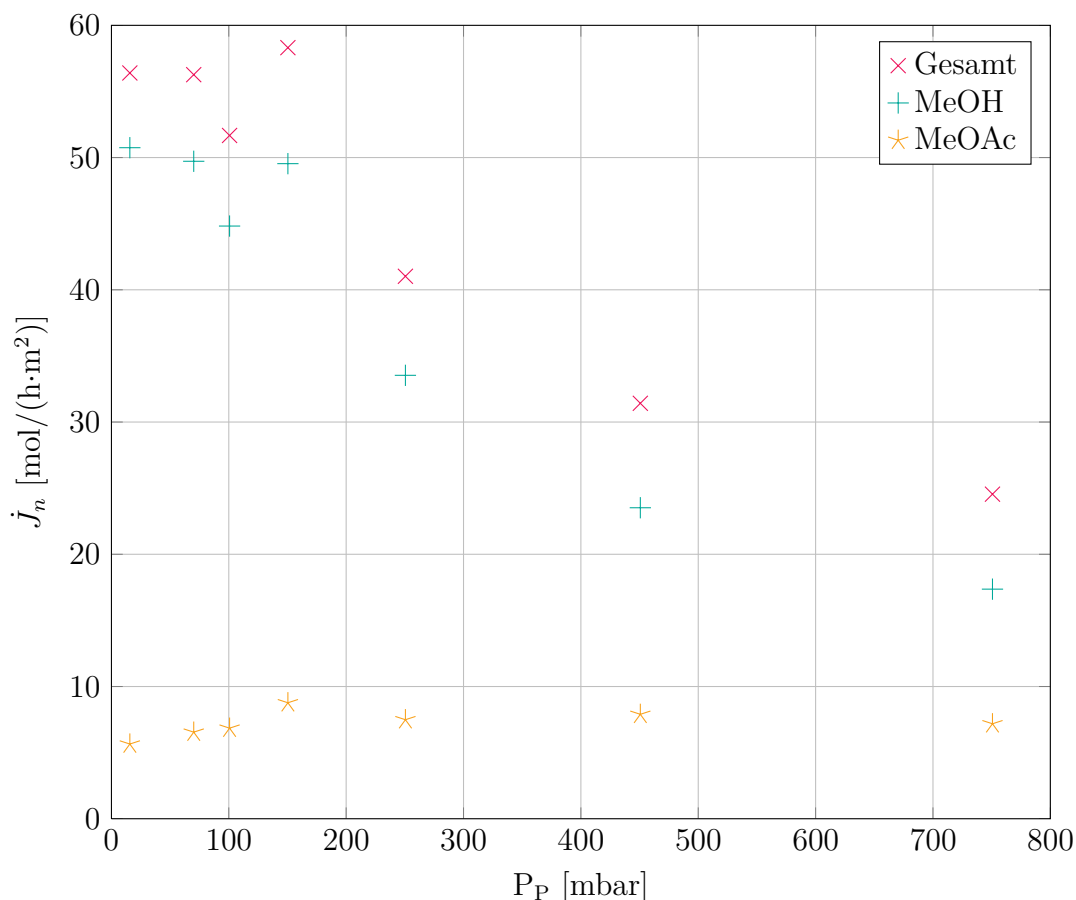


Abbildung 6.2.2: Permeatfluss bei Variation des Permeatdrucks;
 $T=50^\circ\text{C}$, $P_F=1,5$ bar, 50:50

Im Bereich niedriger Drücke weist der Verlauf des Gesamtmolenstroms Schwankungen auf, wodurch eine Aussage über ein Sinken oder Ansteigen erschwert wird.

Der Sprung bei 150 mbar ist durch die Verwendung des Permeatflusses einer anderen Versuchsreihe zu erklären. Bei der Herstellung der Polymermembranen treten leichte Schwankungen auf. Diese können dazu führen, dass zwei Membranstücke derselben Art bei gleichen Betriebsbedingungen abweichende Ergebnisse liefern. Dabei ist der Einfluss auf den Permeatfluss stärker als auf die Selektivität.

Unter Vernachlässigung des Messpunktes aus den vorherigen Messreihen ist im Bereich ≥ 70 mbar ein Absinken des Methanolumenstroms zu erkennen. Dies bedeutet, dass eine Verringerung des permeatseitigen Drucks zu einer Vergrößerung der Triebkraft dieser Komponente führt. Im Gegensatz dazu zeigt das Methylacetat einen relativ konstanten Verlauf. Zwischen 50 und 70 mbar flacht auch der Fluss des Methanols ab und der Gesamtmolenstrom durch die Membran bleibt konstant. Die deutliche Trieb-

kraftsteigerung des Methanols im Vergleich zum Methylacetat spiegelt die verbesserte Selektivität der Membran infolge der Permeatdruckerniedrigung wider.

Um den Einfluss des Permeatdrucks auf den Durchfluss auch bei höheren Drücken genau bestimmen zu können, müsste der Versuch mit einer veränderten Versuchsanlage durchgeführt werden. Das Schauglas des Membranmoduls sollte durch eine Edelstahlplatte ersetzt werden, um das Kondensieren bei höheren Drücken zu verhindern. Weiters sollte der Schlauch zur Kühlfalle temperiert werden. Dieser könnte bei höheren Drücken erwärmt werden um auch das Kondensieren des Permeats im Schlauch zu verhindern.

Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Wahl eines permeatseitigen Drucks von etwa 70 mbar für diese Membran als optimal anzusehen ist. Eine weitere Erniedrigung des Permeatdrucks hätte nur eine leichte Steigerung der Selektivität bei gleich bleibendem Durchfluss zur Folge. Durch die höheren Kosten wäre ein geringeres Vakuum demnach als nicht wirtschaftlich zu betrachten.

7 Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war es die Anwendbarkeit von hydrophilen Membranen für die Auftrennung des Gemisches Methanol – Methylacetat zu untersuchen. Dafür wurde mit den drei Membranen PERVAP® 2255-30, PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80 der Sulzer Chemtech Ltd., welche sich durch den Grad der Vernetzung der aktiven Schicht unterscheiden, ein „Screening“ durchgeführt. Der Methanolannteil des Zulaufs wurde zwischen 0 und 100 Gewichtsprozent variiert und Durchfluss und Selektivität untersucht.

Mit jeder der drei Membranen konnte das Tiefsiedeazeotrop überwunden werden. Die PERVAP® 2255-30 weist den geringsten Vernetzungsgrad auf. Dementsprechend konnte mit dieser Membran nur eine geringe Aufkonzentrierung des Permeats erreicht werden. Mit Werten zwischen 74 und 210 mol/(h·m²) waren die Permeatflüsse durchwegs hoch.

Bei der PERVAP® 2255-70 ist die Selektivität durch die vernetztere aktive Schicht deutlich besser als bei der PERVAP® 2255-30. Besonders im mittleren Konzentrationsbereich und um das Azeotrop kann das Methanol im Permeat angereichert werden. Die bessere Trennung führt jedoch zu kleineren Flüssen, da durch die dichtere Molekülstruktur auch das Methanol vermehrt am Permeieren gehindert wird. Je nach Quellungszustand konnten Permeatflüsse zwischen 3 und 74 mol/(h·m²) gemessen werden. Die PERVAP® 2255-80 weist unter den untersuchten Membranen die stärkste Vernetzung auf, wodurch deren Trennschärfe die höchsten Werte lieferte. Der Fluss betrug 0,6 mol/(h·m²) bei reinem Methylacetat und 24 mol/(h·m²) bei reinem Methanol.

Die Ergebnisse der Versuche wurden in ein halbempirisches Modell umgewandelt. Aus den Erfahrungen mit den Membranen konnte festgestellt werden, dass die Unterschiede in der Vernetzung das Quellverhalten beeinflussen. Während bei der PERVAP® 2255-30 auch ohne Quellung hohe Werte erreicht werden, führt erst das Aufquellen der Membran PERVAP® 2255-80 zu nennenswerten Durchflüssen. Bei der Modellierung musste dieses Verhalten durch einen Quellfaktor für die PERVAP® 2255-30 und

einen für die Membranen PERVAP® 2255-70 und PERVAP® 2255-80 berücksichtigt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass die Permeatflüsse mit den gewählten Quellfaktoren angenähert werden können.

Die Beurteilung des Anwendungspotentials der Membranen war ein weiterer Teil der Aufgabenstellung. Im großtechnischen Maßstab ist die PERVAP® 2255-30 dort einzusetzen, wo große Mengen anfallen und nur das Azeotrop überwunden werden soll. Die PERVAP® 2255-80 sollte für hohe Aufkonzentrierungen verwendet werden, wobei Schwankungen der Betriebsbedingungen minimiert werden sollten. Starke Änderungen des Zulaufs sind sowohl bei dieser als auch bei der Membran PERVAP® 2255-70 aufgrund des starken Quellungseinflusses und der dadurch veränderlichen Trennleistung zu verhindern. Die PERVAP® 2255-70 zeichnet sich durch ihr gutes Verhältnis aus Selektivität und Durchfluss aus und kann sowohl zum Überwinden des Azeotrops als auch zur Aufkonzentrierung verwendet werden. Durch ihre gute Handhabbarkeit ist sie unter den untersuchten Membranen am besten für den großtechnischen Einsatz geeignet.

Beim Scale-Up ist bei allen Membranen zu beachten, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse nur für ähnliche Abmessungen Gültigkeit besitzen. Durch die Verwendung einer mikrotechnischen Anlage sind Wärmeübergang, Strömungsverhältnis und ähnliches nicht mit einer Anlage im Makromaßstab vergleichbar. Aus diesem Grund sollten die Versuche bei Bedarf in einem größeren Maßstab wiederholt werden.

Zuletzt wurde untersucht, wie eine Änderung des Permeatdrucks die Trennung der Membran beeinflusst. Die Ergebnisse der Selektivität zeigten eine Abnahme bei Steigerung des permeatseitigen Drucks, wobei der Einfluss vom Membranmaterial abhängig ist. Infolge der Triebkraftsteigerung nimmt der Methanolfluss durch die Membran mit kleineren Drücken zu. Bei Werten ≤ 70 mbar flacht der Verlauf ab. Um auch das Verhalten des Permeatflusses bei Drücken ≥ 250 mbar zu untersuchen, müssten Veränderungen der Anlage durchgeführt werden um das vorzeitige Kondensieren des Permeats zu verhindern.

Ein permeatseitiger Druck von 70 mbar ist für diese Membran als optimal hinsichtlich Selektivität und Permeatfluss zu betrachten. Für den großtechnischen Einsatz spielt der Permeatdruck jedoch eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der geringeren Kosten wird die Trennleistung der Membran bevorzugt durch die Veränderung der Zulaufemperatur geregelt.

Literaturverzeichnis

- [1] GESTIS-Stoffdatenbank. www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank; eingesehen am 27.03.2012.
- [2] Thieme RÖMPP Online. <http://www.roempp.com/prod/>; eingesehen am 27.03.2012.
- [3] W. Bolívar. *Analyse eines membranunterstützten Reaktivrektifikationsverfahrens zur Umesterung von Methylacetat mit Butanol*. Doktorarbeit, Technische Universität Dortmund, 2008.
- [4] T. Brinkmann, H. Pingel, T. Wolff, M. Döker, E. Božek-Winkler, und J. Gmehling. Verhalten verschiedener Membranmaterialien für die Aufbereitung organischer Produktströme aus Reaktivrektifikationskolonnen. *Chemie Ingenieur Technik*, 80(1-2):157–164, 2008.
- [5] H. Cheung, R. S. Tanke, und G. P. Torrence. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Acetic Acid.
- [6] G. Demel. *Prozessintensivierung in der chemischen Synthese*. Doktorarbeit, Technische Universität Graz, 2007.
- [7] Xianshe Feng und R. Y. M. Huang. Liquid separation by membrane pervaporation: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4):1048–1066, 1997.
- [8] E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Weiss, und C. Witte. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Methanol.
- [9] Th. Gamse. *Umwelttechnologien*. Vorlesungsskript, Technische Universität Graz, WS 2010/11.

- [10] T. Van Gerven und A. Stankiewicz. Structure, Energy, Synergy, Time - The Fundamentals of Process intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48:2465–2474, 2009.
- [11] J. Gmehling und U. Onken. *Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection – Alcohols: Methanol*, volume 1. Dechema, 2005.
- [12] D. Gorri, R. Ibáñez, und I. Ortiz. Comparative study of the separation of methanol-methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2):582–593, 2006.
- [13] A. Jonquière, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, und B. Chrétien. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *Journal of Membrane Science*, 206:87–117, 2002.
- [14] P. Kreis und A. Górak. Prozessanalyse hybrider Trennverfahren am Beispiel der Kopplung von Rektifikation und Membrantrennung. *Chemie Ingenieur Technik*, 77(11):1737–1748, 2005.
- [15] W. Kujawski. Application of pervaporation and vapor permeation in environmental protection. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9(1):13–26, 2000.
- [16] Sulzer Chemtech Ltd. Pervaporation and Vapor Permeation Technology - Removal of Water and Methanol from Organic Solvents.
- [17] P. Lutze, R. Gani, und J. M. Woodley. Process intensification: A perspective on process synthesis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49:547–558, 2010.
- [18] J. A. Moulijn, A. Stankiewicz, J. Grievink, und A. Górak. Process intensification and process systems engineering: A friendly symbiosis. *Computers and Chemical Engineering*, 32:3–11, 2008.
- [19] J. Néel. *Membrane Separation Technology. Principles and Applications*, Kapitel Pervaporation, pages 143–211. Elsevier Science B. V., 1995.
- [20] M. Peng, L. M. Vane, und S. X. Liu. Recent advantages in VOCs removal from water by pervaporation. *Journal of Hazardous Materials*, B98:69–90, 2003.
- [21] E. Rammerstorfer. Simulationsrechnung VA. Vorlesungsskript, Technische Universität Graz, WS 2010/11.

- [22] R. Rautenbach und Th. Melin. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- [23] D. Reay. The role of process intensification in cutting greenhouse gas emissions. *Applied Thermal Engineering*, 28(16):2011–2019, 2008.
- [24] W. Riemenschneider und H. M. Bolt. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Esters, Organic.
- [25] S. Sain, S. Dincer, und Ö. T. Savaşçı. Pervaporation of methanol-methyl acetate binary mixtures. *Chemical Engineering and Processing*, 37:203–206, 1998.
- [26] K. Schaber und Th. Gittel. Aufbereitung von Extrakten aus hydraulischen In-situ Bodensanierungsverfahren durch Pervaporation. Forschungsbericht, Universität Karlsruhe, September 2001.
- [27] C. Schepers. *Molekulardynamische Simulationen von Sorptions- und Diffusionsvorgängen in Pervaporationsmembranen*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 2001.
- [28] A. Stankiewicz. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, 42(3):137–144, 2003.
- [29] A. Stankiewicz und J. A. Moulijn. Process intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41:1920–1924, 2002.
- [30] A. I. Stankiewicz und J. A. Moulijn. Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, pages 22–34, January 2000.
- [31] S. Steinigeweg und J. Gmehling. Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chemical Engineering and Processing*, 43(3):447–456, 2004. Special Issue on Distillation and Absorption.
- [32] D. Stoye. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Solvents.
- [33] A. Toutianoush. *Polyelektrolyt-Multischichtmembranen für Pervaporation, Dialyse, Nanofiltration und Reversosmose*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, 2003.

Anhang A

Messwerte

Im Folgenden sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Versuchsdurchgänge gesammelt. Dafür wurden die Ergebnisse der GC-Analyse sowie die gemessenen Durchflüsse der einzelnen Versuchspunkte aufgelistet. Jene Werte, die nicht für die weitere Auswertung herangezogen wurden, sind in den Tabellen hervorgehoben.

A.1 Sulzer PERVAP[®] 2255-30

Tabelle A.1.1: Messwerte Membran 1

Versuch Nr.	$w_{\text{MeOH,F1}}$	$w_{\text{MeOH,F1}}$	$w_{\text{MeOH,P}}$	\dot{J} [g/h]
1	0,523	0,522	0,584	23,718
2	0,522	0,522	0,576	23,839
3	0,621	0,621	0,657	22,014
4	0,622	0,622	0,620	23,007
5	0,620	0,622	0,659	22,632
6	0,716	0,717	0,745	22,461
7	0,717	0,717	0,741	23,434
8	0,718	0,718	0,741	23,154
9	0,813	0,813	0,827	20,606
10	0,813	0,813	0,826	20,477
11	0,907	0,907	0,910	19,833
12	0,907	0,907	0,910	19,675

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Versuch Nr.	$w_{\text{MeOH,F1}}$	$w_{\text{MeOH,F1}}$	$w_{\text{MeOH,P}}$	\dot{J} [g/h]
13	1,000	1,000	1,000	17,760
14	1,000	1,000	1,000	18,202
15	0,524	0,522	0,570	25,357
16	0,522	0,522	0,570	25,288
17	0,421	0,421	0,484	27,183
18	0,422	0,422	0,475	26,097
19	0,420	0,421	0,466	25,879
20	0,319	0,320	0,387	23,482
21	0,321	0,320	0,383	24,014
22	0,206	0,207	0,271	21,338
23	0,206	0,206	0,268	21,316
24	0,099	0,099	0,160	19,243
25	0,098	0,099	0,154	18,498
26	0,070	0,070	0,122	18,392
27	0,071	0,070	0,116	17,841
28	0,043	0,043	0,078	15,725
29	0,043	0,042	0,075	15,244
30	0,014	0,014	0,032	15,168
31	0,016	0,017	0,037	14,915
32	0,000	0,000	0,000	13,602
33	0,000	0,000	0,000	15,134
34	0,000	0,000	0,000	15,099
35	0,508	0,508	0,562	21,213
36	0,509	0,509	0,556	20,541

A.2 Sulzer PERVAP® 2255-70

Tabelle A.2.1: Messwerte Membran 1

Versuch Nr.	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},P}$	\dot{J} [g/h]
1	0,518	0,518	0,753	5,452
2	0,516	0,516	0,748	5,581
3	0,517	0,516	0,723	5,872
4	0,515	0,515	0,716	6,377
5	0,515	0,516	0,689	6,206
6	0,616	0,617	0,771	7,242
7	0,617	0,617	0,771	7,492
8	0,616	0,618	0,782	7,344
9	0,717	0,718	0,830	7,412
10	0,717	0,717	0,827	7,661
11	0,714	0,713	0,807	7,130
12	0,714	0,713	0,803	7,261
13	0,713	0,714	0,797	7,136
14	0,813	0,813	0,866	7,200
15	0,812	0,812	0,861	7,291
16	0,813	0,814	0,863	7,131
17	0,912	0,912	0,925	6,665
18	0,911	0,911	0,928	6,773
19	0,912	0,912	0,931	7,087
20	1,000	1,000	1,000	6,402
21	1,000	1,000	1,000	6,724
22	0,414	0,414	0,505	5,114
23	0,414	0,414	0,500	5,287
24	0,415	0,415	0,492	5,240
25	0,312	0,313	0,403	4,107
26	0,311	0,311	0,401	3,965
27	0,310	0,311	0,396	3,889
28	0,208	0,206	0,422	2,439
29	0,207	0,206	0,422	2,214

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Versuch Nr.	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},P}$	\dot{J} [g/h]
30	0,207	0,207	0,374	2,265
31	0,100	0,099	0,457	0,691
32	0,101	0,100	0,432	0,793
33	0,101	0,100	0,411	0,657

Tabelle A.2.2: Messwerte Membran 2

Versuch Nr.	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},P}$	\dot{J} [g/h]
1	0,306	0,306	0,622	3,111
2	0,306	0,305	0,619	3,467
3	0,304	0,304	0,615	3,334
4	0,200	0,200	0,432	1,967
5	0,201	0,200	0,437	2,007
6	0,199	0,199	0,446	1,870
7	0,408	0,408	0,543	4,365
8	0,407	0,406	0,531	4,837
9	0,408	0,410	0,526	4,964
10	0,101	0,097	0,285	0,628
11	0,098	0,098	0,313	0,622
12	0,072	0,072	0,155	0,738
13	0,071	0,071	0,167	0,631
14	0,072	0,071	0,181	0,563
15	0,044	0,044	0,075	0,703
16	0,045	0,046	0,080	0,699
17	0,017	0,018	0,025	0,632
18	0,017	0,017	0,023	0,654
19	0,000	0,000	0,000	0,723
20	0,000	0,000	0,000	0,698

A.3 Sulzer PERVAP® 2255-80

Tabelle A.3.1: Messwerte Membran 1

Versuch Nr.	$w_{\text{MeOH,F1}}$	$w_{\text{MeOH,F1}}$	$w_{\text{MeOH,P}}$	\dot{J} [g/h]
1	0,608	0,608	0,785	1,524
2	0,609	0,608	0,787	1,618
3	0,708	0,706	0,831	1,899
4	0,709	0,710	0,837	2,049
5	0,811	0,811	0,882	2,003
6	0,812	0,813	0,880	1,916
7	0,912	0,912	0,941	1,915
8	0,913	0,913	0,947	2,252
9	0,912	0,914	0,951	2,405
10	1,000	1,000	1,000	2,167
11	1,000	1,000	1,000	1,987

Tabelle A.3.2: Messwerte Membran 2

Versuch Nr.	$w_{\text{MeOH,F1}}$	$w_{\text{MeOH,F1}}$	$w_{\text{MeOH,P}}$	\dot{J} [g/h]
1	0,511	0,513	0,804	1,062
2	0,512	0,513	0,794	1,230
3	0,409	0,410	0,778	1,046
4	0,412	0,411	0,771	1,094
5	0,308	0,308	0,667	0,724
6	0,308	0,306	0,674	0,716
7	0,203	0,204	0,620	0,416
8	0,202	0,202	0,612	0,350
9	0,092	0,094	0,258	0,154
10	0,092	0,094	0,254	0,125
11	0,067	0,066	0,141	0,139
12	0,065	0,073	-	0,103
13	0,048	0,048	-	0,127

Fortsetzung auf der nächsten Seite

A.3 Sulzer PERVAP® 2255-80

Versuch Nr.	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},P}$	\dot{j} [g/h]
14	0,046	0,048	-	0,098
15	0,016	0,017	-	0,119
16	0,018	0,017	-	0,100
17	0,000	0,000	0,000	0,140
18	0,000	0,000	0,000	0,098

Anhang B

Ergebnisse Selektivität und Permeatfluss

In diesem Abschnitt sind alle Ergebnisse gesammelt, welche aus den Versuchen zur Bestimmung der Selektivität und des Permeatflusses gewonnen werden konnten. Die Werte wurden aus den Mittelwerten der für die Auswertung herangezogenen Messdaten berechnet.

B.1 Sulzer PERVAP[®] 2255-30

Tabelle B.1.1: Ergebnisse Zusammensetzung und Permeatfluss auf Massenbasis

$w_{\text{MeOH,F}}$	$w_{\text{MeOAc,F}}$	$w_{\text{MeOH,P}}$	$w_{\text{MeOAc,P}}$	\dot{J}	\dot{J}_{MeOH}	\dot{J}_{MeOAc}
[-]	[-]	[-]	[-]	[kg/(h·m ²)]	[kg/(h·m ²)]	[kg/(h·m ²)]
0,000	1,000	0,000	1,000	5,497	0,000	5,497
0,015	0,985	0,035	0,965	5,470	0,189	5,281
0,043	0,957	0,077	0,923	5,631	0,432	5,199
0,070	0,930	0,119	0,881	6,588	0,785	5,802
0,099	0,901	0,157	0,843	6,862	1,077	5,785
0,206	0,794	0,270	0,730	7,755	2,093	5,662
0,320	0,680	0,385	0,615	8,636	3,327	5,309
0,422	0,578	0,471	0,529	9,450	4,448	5,002

Fortsetzung auf der nächsten Seite

$w_{\text{MeOH},F}$	$w_{\text{MeOAc},F}$	$w_{\text{MeOH},P}$	$w_{\text{MeOAc},P}$	\dot{J}	\dot{J}_{MeOH}	\dot{J}_{MeOAc}
0,522	0,478	0,575	0,425	8,927	5,132	3,796
0,621	0,379	0,646	0,354	8,200	5,294	2,907
0,717	0,283	0,742	0,258	8,370	6,212	2,158
0,813	0,187	0,827	0,173	7,470	6,174	1,296
0,907	0,093	0,910	0,090	7,183	6,535	0,649
1,000	0,000	1,000	0,000	6,539	6,539	0,000

Tabelle B.1.2: Ergebnisse Zusammensetzung und Permeatfluss auf Molbasis

$x_{\text{MeOH},F}$	$x_{\text{MeOAc},F}$	$x_{\text{MeOH},P}$	$x_{\text{MeOAc},P}$	\dot{J}_n	$\dot{J}_{n,\text{MeOH}}$	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc}}$
[-]	[-]	[-]	[-]	[mol/(hm ²)]	[mol/(hm ²)]	[mol/(hm ²)]
0,000	1,000	0,000	1,000	74,202	0,000	74,202
0,035	0,965	0,076	0,924	77,183	5,901	71,282
0,094	0,906	0,161	0,839	83,662	13,484	70,179
0,148	0,852	0,238	0,762	102,838	24,511	78,327
0,202	0,798	0,301	0,699	111,705	33,610	78,094
0,375	0,625	0,461	0,539	141,764	65,333	76,431
0,521	0,479	0,592	0,408	175,500	103,839	71,661
0,628	0,372	0,673	0,327	206,352	138,828	67,523
0,717	0,283	0,758	0,242	211,402	160,162	51,240
0,791	0,209	0,808	0,192	204,461	165,225	39,236
0,854	0,146	0,869	0,131	223,008	193,880	29,128
0,910	0,090	0,917	0,083	210,184	192,694	17,490
0,957	0,043	0,959	0,041	212,708	203,950	8,758
1,000	0,000	1,000	0,000	204,079	204,079	0,000

Tabelle B.1.3: Trennfaktor α und Anreicherungsfaktor β

$w_{\text{MeOH},F}$	α	β
0,015	2,289	2,244
0,043	1,858	1,793
0,070	1,796	1,702

Fortsetzung auf nächster Seite

$w_{\text{MeOH,F}}$	α	β
0,099	1,697	1,587
0,206	1,423	1,309
0,320	1,330	1,203
0,422	1,220	1,117
0,522	1,235	1,100
0,621	1,111	1,039
0,717	1,135	1,035
0,813	1,096	1,017
0,907	1,034	1,003

B.2 Sulzer PERVAP® 2255-70

Tabelle B.2.1: Ergebnisse Zusammensetzung und Permeatfluss auf Massenbasis

$w_{\text{MeOH,F}}$	$w_{\text{MeOAc,F}}$	$w_{\text{MeOH,P}}$	$w_{\text{MeOAc,P}}$	\dot{j}	\dot{j}_{MeOH}	\dot{j}_{MeOAc}
[-]	[-]	[-]	[-]	[kg/(h·m ²)]	[kg/(h·m ²)]	[kg/(h·m ²)]
0,000	1,000	0,000	1,000	0,258	0,000	0,258
0,017	0,983	0,024	0,976	0,234	0,006	0,228
0,045	0,955	0,077	0,923	0,255	0,020	0,235
0,071	0,929	0,168	0,832	0,234	0,039	0,195
0,098	0,902	0,299	0,701	0,227	0,068	0,159
0,200	0,800	0,438	0,562	0,708	0,311	0,398
0,305	0,651	0,619	0,381	1,202	0,743	0,458
0,516	0,484	0,710	0,290	2,237	1,587	0,650
0,617	0,383	0,775	0,225	2,676	2,073	0,603
0,713	0,287	0,802	0,198	2,609	2,093	0,516
0,813	0,187	0,863	0,137	2,621	2,263	0,358
0,912	0,088	0,928	0,072	2,488	2,309	0,179
1,000	0,000	1,000	0,000	2,386	2,386	0,000

Tabelle B.2.2: Ergebnisse Zusammensetzung und Permeatfluss auf Molbasis

$x_{\text{MeOH},F}$	$x_{\text{MeOAc},F}$	$x_{\text{MeOH},P}$	$x_{\text{MeOAc},P}$	\dot{J}_n	$\dot{J}_{n,\text{MeOH}}$	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc}}$
[-]	[-]	[-]	[-]	[mol/(hm ²)]	[mol/(hm ²)]	[mol/(hm ²)]
0,000	1,000	0,000	1,000	3,487	0,000	3,487
0,038	0,962	0,054	0,946	3,257	0,177	3,080
0,098	0,902	0,162	0,838	3,788	0,613	3,175
0,151	0,849	0,317	0,683	3,855	1,224	2,631
0,201	0,799	0,496	0,504	4,270	2,120	2,149
0,366	0,634	0,643	0,357	15,061	9,691	5,370
0,504	0,496	0,790	0,210	29,388	23,203	6,185
0,711	0,289	0,849	0,151	58,310	49,539	8,771
0,788	0,212	0,888	0,112	72,840	64,695	8,145
0,852	0,148	0,904	0,096	72,302	65,340	6,962
0,909	0,091	0,936	0,064	75,457	70,624	4,833
0,960	0,040	0,968	0,032	74,479	72,065	2,414
1,000	0,000	1,000	0,000	74,485	74,485	0,000

Tabelle B.2.3: Trennfaktor α und Anreicherungsfaktor β

$w_{\text{MeOH},F}$	α	β
0,017	1,444	1,433
0,045	1,775	1,716
0,071	2,623	2,351
0,098	3,911	3,040
0,200	3,126	2,194
0,305	3,461	2,028
0,516	2,295	1,376
0,617	2,135	1,256
0,713	1,630	1,125
0,813	1,456	1,062
0,912	1,252	1,018

B.3 Sulzer PERVAP® 2255-80

Tabelle B.3.1: Ergebnisse Zusammensetzung und Permeatfluss auf Massenbasis

$W_{\text{MeOH},F}$ [-]	$W_{\text{MeOAc},F}$ [-]	$W_{\text{MeOH},P}$ [-]	$W_{\text{MeOAc},P}$ [-]	\dot{J} [kg/(h·m ²)]	\dot{J}_{MeOH} [kg/(h·m ²)]	\dot{J}_{MeOAc} [kg/(h·m ²)]
0,000	1,000	0,000	1,000	0,043	0,000	0,043
0,017	0,983	-	-	0,040	-	-
0,048	0,952	-	-	0,041	-	-
0,068	0,932	0,141	0,859	0,044	0,006	0,038
0,093	0,907	0,256	0,744	0,051	0,013	0,038
0,203	0,797	0,616	0,384	0,139	0,086	0,054
0,308	0,692	0,670	0,330	0,262	0,175	0,086
0,410	0,590	0,775	0,225	0,389	0,301	0,088
0,512	0,488	0,799	0,201	0,417	0,333	0,084
0,608	0,392	0,786	0,214	0,571	0,449	0,122
0,708	0,292	0,834	0,166	0,718	0,598	0,119
0,812	0,188	0,881	0,119	0,712	0,628	0,085
0,913	0,087	0,949	0,051	0,847	0,803	0,043
1,000	0,000	1,000	0,000	0,755	0,755	0,000

Tabelle B.3.2: Ergebnisse Zusammensetzung und Permeatfluss auf Molbasis

$X_{\text{MeOH},F}$ [-]	$X_{\text{MeOAc},F}$ [-]	$X_{\text{MeOH},P}$ [-]	$X_{\text{MeOAc},P}$ [-]	\dot{J}_n [mol/(hm ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOH}}$ [mol/(hm ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc}}$ [mol/(hm ²)]
0,000	1,000	0,000	1,000	0,582	0,000	0,582
0,039	0,961	-	-	-	-	-
0,104	0,896	-	-	-	-	-
0,144	0,856	0,276	0,724	0,706	0,195	0,512
0,192	0,808	0,443	0,557	0,917	0,406	0,511
0,370	0,630	0,788	0,212	3,401	2,679	0,723
0,507	0,493	0,825	0,175	6,641	5,476	1,165
0,617	0,383	0,888	0,112	10,590	9,407	1,183

Fortsetzung auf der nächsten Seite

$x_{\text{MeOH},F}$	$x_{\text{MeOAc},F}$	$x_{\text{MeOH},P}$	$x_{\text{MeOAc},P}$	\dot{J}_n	$\dot{J}_{n,\text{MeOH}}$	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc}}$
0,708	0,292	0,902	0,098	11,524	10,395	1,129
0,782	0,218	0,895	0,105	15,668	14,020	1,648
0,849	0,151	0,921	0,079	20,288	18,677	1,612
0,909	0,091	0,945	0,055	20,736	19,593	1,144
0,960	0,040	0,977	0,023	25,661	25,077	0,584
1,000	0,000	1,000	0,000	23,569	23,569	0,000

Tabelle B.3.3: Trennfaktor α und Anreicherungsfaktor β

$w_{\text{MeOH},F}$	α	β
0,068	2,261	2,083
0,093	3,347	2,747
0,203	6,299	3,035
0,308	4,573	2,178
0,410	4,944	1,888
0,512	3,789	1,560
0,608	2,371	1,293
0,708	2,063	1,177
0,812	1,719	1,085
0,913	1,766	1,039

Anhang C

Ergebnisse Modellierung

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Aktivitätskoeffizienten, sowie die aus dem Modell erhaltenen Permeatflüsse aufgelistet. Die Modellierung in MATLABTM ist beispielhaft für die Membran Sulzer PERVAP[®] 2255-30 dargestellt.

C.1 Sulzer PERVAP[®] 2255-30

Tabelle C.1.1: Aktivitätskoeffizienten und modellierte Ströme

$x_{\text{MeOH},F}$ [-]	γ_{MeOH} [-]	γ_{MeOAc} [-]	$\dot{J}_{n,\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOH},\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc},\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]
0,000	2,580	1,000	69,462	0,000	69,462
0,035	2,397	1,001	79,998	9,810	70,188
0,094	2,135	1,009	96,593	25,752	70,840
0,148	1,935	1,023	110,008	38,463	71,545
0,202	1,770	1,043	122,119	50,072	72,046
0,375	1,399	1,147	155,230	82,843	72,387
0,521	1,210	1,289	178,197	107,809	70,388
0,628	1,120	1,432	193,277	127,531	65,746
0,717	1,066	1,582	203,716	144,525	59,192
0,791	1,035	1,734	211,850	161,887	49,963
0,854	1,017	1,883	216,458	176,793	39,665
0,910	1,006	2,033	219,308	191,780	27,528

Fortsetzung auf der nächsten Seite

$x_{\text{MeOH},F}$	γ_{MeOH}	γ_{MeOAc}	$\dot{J}_{n,\text{calc}}$	$\dot{J}_{n,\text{MeOH},\text{calc}}$	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc},\text{calc}}$
0,957	1,001	2,179	220,307	206,071	14,237
1,000	1,000	2,323	219,595	219,595	0,000

C.2 Sulzer PERVAP® 2255-70

Tabelle C.2.1: Aktivitätskoeffizienten und modellierte Ströme

$x_{\text{MeOH},F}$ [-]	γ_{MeOH} [-]	γ_{MeOAc} [-]	$\dot{J}_{n,\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOH},\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc},\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]
0,000	2,580	1,000	1,753	0,000	1,753
0,038	2,381	1,002	3,432	1,088	2,344
0,098	2,117	1,010	6,569	3,347	3,223
0,151	1,927	1,024	9,299	5,285	4,013
0,201	1,772	1,042	11,725	6,921	4,804
0,366	1,414	1,139	23,099	16,499	6,600
0,504	1,229	1,269	32,928	25,223	7,705
0,711	1,069	1,572	51,820	44,353	7,467
0,788	1,036	1,727	59,390	52,769	6,621
0,852	1,017	1,877	66,415	61,069	5,346
0,909	1,006	2,032	72,646	68,890	3,755
0,960	1,001	2,186	78,262	76,385	1,877
1,000	1,000	2,323	82,724	82,724	0,000

C.3 Sulzer PERVAP® 2255-80

Tabelle C.3.1: Aktivitätskoeffizienten und modellierte Ströme

$x_{\text{MeOH},F}$ [-]	γ_{MeOH} [-]	γ_{MeOAc} [-]	$\dot{J}_{n,\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOH},\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc},\text{calc}}$ [mol/(h·m ²)]
0,000	2,580	1,000	0,302	0,000	0,302

Fortsetzung auf der nächsten Seite

$x_{\text{MeOH},F}$	γ_{MeOH}	γ_{MeOAc}	$\dot{J}_{n,\text{calc}}$	$\dot{J}_{n,\text{MeOH},\text{calc}}$	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc},\text{calc}}$
0,144	1,949	1,022	2,176	1,506	0,671
0,192	1,800	1,038	2,766	1,968	0,798
0,370	1,407	1,143	5,530	4,339	1,191
0,507	1,225	1,273	8,571	7,227	1,345
0,617	1,127	1,416	11,153	9,760	1,393
0,708	1,071	1,567	13,768	12,447	1,321
0,782	1,038	1,714	16,210	15,048	1,162
0,849	1,018	1,869	18,417	17,471	0,946
0,909	1,006	2,031	20,558	19,900	0,657
0,960	1,001	2,189	22,457	22,132	0,325
1,000	1,000	2,323	24,017	24,017	0,000

C.4 MATLAB™-Skripts

Programm C.1: Modellierung des Methanolstroms der PERVAP® 2255-30

```

1 clear all
2 close all
3
4 % Laden der Messdaten x(MeOH,Feed), x(MeOH,Permeat), Jn(MeOAc), Jn(MeOH)
5 load Parameter30
6
7 % Umrechnung in mol
8 J1=J1*1000;
9
10 % Messdaten in Matrix zusammenfassen
11 for i=1:length(x1F)
12     parameter(i,1)=x1F(i);      % x1F=x(MeOH,Feed)
13     parameter(i,2)=x1P(i);      % x1P=x(MeOH,Permeat)
14     parameter(i,3)=J1(i);      % J1=Jn(MeOH)
15 end
16
17 % Minimierung der Fehlerquadratsumme
18 Q1=fminsearch(@(Q1) fehlersumme301(Q1,parameter),0.27);
19
20 % Darstellung der Messdaten
21 plot(J1,'r+')
22 hold on
23
24 % Anlagenparameter
25 T=50;
26 Pp=150;
27

```

```

28 % Berechnung der Dampfdrücke
29 Ps=dampfdruck(T);
30
31 % Berechnung des modellierten Methanolstroms
32 for i=1:length(x1F)
33     gamma=NRTL(x1F(i),T);           % Berechnung der Aktivitätskoeffizienten
34     J1calc(i) = Q1*((x1F(i)*gamma(1)*Ps(1)-x1P(i)*Pp)*(1+x1F(i)));
35     g1(i)=gamma(1);
36     g2(i)=gamma(2);
37 end
38
39 % Darstellung der Modellergebnisse
40 plot(J1calc,'b-')
41 legend('gemessen','berechnet')

```

Programm C.2: Modellierung des Methylacetatstroms der PERVAP® 2255-30

```

1 clear all
2 close all
3
4 % Laden der Messdaten x(MeOH,Feed), x(MeOH,Permeat), Jn(MeOAc), Jn(MeOH)
5 load Parameter30
6
7 % Umrechnung in mol
8 J2=J2*1000;
9
10 x2F=(1-x1F);           % Berechnung des Molanteils MeOAc im Feed
11 x2P=(1-x1P);           % Berechnung des Molanteils MeOAc im Permeat
12
13 % Messdaten in Matrix zusammenfassen
14 for i=1:length(x2F)
15     parameter(i,1)=x2F(i);
16     parameter(i,2)=x2P(i);
17     parameter(i,3)=J2(i);
18 end
19
20 % Minimierung der Fehlerquadratsumme
21 Q2=fminsearch(@(Q2) fehlersumme302(Q2,parameter),0.1);
22
23 % Darstellung der Messdaten
24 plot(J2,'r+')
25 hold on
26
27 % Anlagenparameter
28 T=50;
29 Pp=150;
30
31 % Berechnung der Dampfdrücke
32 Ps=dampfdruck(T);
33
34 % Berechnung des modellierten Methylacetatstroms
35 for i=1:length(x2F)
36     gamma=NRTL(x1F(i),T);           % Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

```

```

37     J2calc(i) = Q2*((x2F(i)*gamma(2)*Ps(2)-x2P(i)*Pp)*(1+x1F(i)));
38 end
39
40 % Darstellung der Modellergebnisse
41 plot(J2calc,'b-')
42 legend('gemessen','berechnet')

```

Programm C.3: Berechnung der Fehlerquadratsumme für Methanol

```

1 function [FQS] = fehlersumme(Q1,parameter)
2
3 % Parameter
4 FQS=0;
5 T=50; %°C
6 Pp=150; %mbar
7
8 % Molanteile der Komponenten
9 x1F=parameter(:,1);
10 x1P=parameter(:,2);
11 x2F=(1-x1F);
12 x2P=(1-x1P);
13
14 % gemessener Methanolstrom
15 J1data=parameter(:,3);
16
17 % Berechnung des Dampfdrucks
18 Ps=dampfdruck(T);
19
20 % Berechnung des modellierten MeOH-Stroms
21 for i=1:length(x1F)
22     gamma=NRTL(x1F(i),T); % Berechnung der Aktivitätskoeffizienten
23     J1calc(i) = Q1*((x1F(i)*gamma(1)*Ps(1)-x1P(i)*Pp)*(1+x1F(i)));
24     FQS=FQS+(J1calc(i)-J1data(i))^2; % Berechnung der Fehlerquadratsumme
25 end

```

Programm C.4: Berechnung der Fehlerquadratsumme für Methylacetat

```

1 function [FQS] = fehlersumme(Q2,parameter)
2
3 % Parameter
4 FQS=0;
5 T=50; %°C
6 Pp=150; %mbar
7
8 % Molanteile der Komponenten
9 x2F=parameter(:,1);
10 x2P=parameter(:,2);
11 x1F=(1-x2F);
12
13 % gemessener Methylacetatstrom
14 J2data=parameter(:,3);
15
16 % Berechnung des Dampfdrucks

```

```

17 Ps=dampfdruck(T);
18
19 % Berechnung des modellierten MeOAc-Stroms
20 for i=1:length(x2F)
21     gamma=NRTL(x1F(i),T);           % Berechnung der Aktivitätskoeffizienten
22     J2calc(i) = Q2*((x2F(i)*gamma(2)*Ps(2)-x2P(i)*Pp)*(1+x1F(i)));
23     FQS=FQS+(J2calc(i)-J2data(i))^2; % Berechnung der Fehlerquadratsumme
24 end

```

Programm C.5: Berechnung der Dampfdrücke

```

1 function [Ps]=dampfdruck(T)
2
3 % Antoineparameter aus Dechema-Daten; 1=MeOH, 2=MeOAc
4 A2=7.06524;
5 A1=8.08097;
6 B2=1157.63;
7 B1=1582.270;
8 C2=219.726;
9 C1=239.700;
10
11 % Dampfdruck in mbar und °C
12 Ps(1)=10^(A1-B1/(C1+T))*1013/760;
13 Ps(2)=10^(A2-B2/(C2+T))*1013/760;

```

Programm C.6: Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

```

1 function [gamma]=NRTL(x1,T)
2
3 x2=1-x1;
4
5 % universelle Gaskonstante in cal/(mol K)
6 R=1.98721;
7
8 % NRTL Parameter aus Dechema-Daten
9 dg21=442.1446;
10 dg12=181.2562;
11 a=0.299;
12
13 % Berechnung NRTL-Parameter
14 tau12=(dg12/(R*(T+273.15)));
15 tau21=(dg21/(R*(T+273.15)));
16 G12=(exp(-a*tau12));
17 G21=(exp(-a*tau21));
18
19 % Berechnung Aktivitätskoeffizienten
20 gamma(1)=(exp(x2^2*(tau21*(G21/(x1+x2*G21))^2+tau12*G12/(x2+x1*G12)^2)));
21 gamma(2)=(exp(x1^2*(tau12*(G12/(x2+x1*G12))^2+tau21*G21/(x1+x2*G21)^2)));

```

Anhang D

Permeatdruck

Die Versuchsdaten und Ergebnisse der Untersuchung des Permeatdruckeinflusses sind in diesem Abschnitt gesammelt. Nicht verwendete Daten sind in den Tabellen hervorgehoben.

D.1 Messwerte

Tabelle D.1.1: Messwerte Membran 1

Versuch Nr.	P_P [bar]	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},P}$	\dot{J} [g/h]
1	0,1006	0,517	0,519	0,742	5,49
2	0,1007	0,524	0,513	0,736	5,20
3	0,0507	0,519	0,519	0,737	4,94
4	0,0504	0,518	0,519	0,739	4,87
5	0,7506	0,513	0,514	0,512	2,84
6	0,7508	0,520	0,515	0,510	3,14
7	0,0159	0,513	0,510	0,768	4,07
8	0,0155	0,515	0,516	0,771	3,81
9	0,4508	0,512	0,515	0,558	3,44
10	0,4505	0,513	0,517	0,568	3,92
11	0,0160	0,517	0,515	0,596	4,10

Tabelle D.1.2: Messwerte Membran 2

Versuch Nr.	P_P [bar]	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},F1}$	$w_{\text{MeOH},P}$	\dot{J} [g/h]
1	0,0157	0,524	0,524	0,798	5,74
2	0,0157	0,526	0,522	0,792	5,50
3	0,0700	0,517	0,518	0,770	5,62
4	0,0702	0,524	0,527	0,763	5,81
5	0,2503	0,518	0,521	0,688	4,30
6	0,2507	0,523	0,524	0,631	4,66

D.2 Ergebnisse

Tabelle D.2.1: Ergebnisse

P_P [mbar]	$w_{\text{MeOH},F}$ [-]	$w_{\text{MeOH},P}$ [-]	\dot{J}_n [mol/(h·m ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOH}}$ [mol/(h·m ²)]	$\dot{J}_{n,\text{MeOAc}}$ [mol/(h·m ²)]
15,690	0,524	0,795	56,3960	50,7459	5,6501
70,125	0,521	0,767	56,2674	49,7188	6,5486
100,667	0,518	0,739	51,6708	44,8202	6,8506
150,357	0,516	0,710	58,3104	49,5392	8,7712
250,494	0,522	0,659	41,0225	33,5328	7,4897
450,655	0,514	0,563	31,4165	23,5186	7,8979
750,700	0,516	0,511	24,5459	17,3633	7,1826