



Masterarbeit
Im Fachbereich Verfahrenstechnik der TU Graz

Pervaporative Azeotropentrennung

Stefan Friesenbichler
Matr.Nr.: 0631093

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Betreut von:
Ass.Prof. Dipl.- Ing. Dr.techn. Susanne Lux
Institutsvorstand:
Univ.-Prof. Dipl.- Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer

Graz, Jänner 2014

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

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

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.

.....

date

.....

(signature)

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.- Ing. Dr.techn. Matthäus. Siebenhofer bedanken, der mir die Durchführung dieser Masterarbeit an seinem Institut ermöglicht hat.

Herzliches Dankeschön an Frau Ass.Prof. Dipl.- Ing. Dr.techn. Susanne Lux, die mich exzellent betreut und für meine oft spontanen Anliegen und Probleme immer ein offenes Ohr und die nötige Zeit gehabt hat. Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Dipl.- Ing. Dr.techn. Thomas Winkler, der mir im Labor und in der Auswertung mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist. Seine Expertise und Unterstützung beim Aufbau und Betrieb der Pervaporationsanlage war mir eine große Hilfe. Das angenehme Arbeitsklima mit Susanne und Thomas werde ich in sehr guter Erinnerung behalten.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den Kolleginnen und Kollegen im Labor unter der Leitung von Mag.rer.nat. Dr.techn. Peter Letonja bedanken. Peter Letonja, Ing. Herta Luttenberger und Tanja Weiß haben mich tatkräftig im Labor unterstützt und für ein sicheres und sauberes Arbeitsumfeld gesorgt. Dankeschön auch an Rene Fras, der mir bei der Reparatur der verstopften Pumpen eine große Hilfe war. Außerdem möchte mich bei meiner Studienkollegin Frau Dipl.- Ing. Daniela Painer für die Visio Hilfe bedanken.

Ein weiteres Dankeschön gilt dem gesamten Team des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Kurzfassung

Methylacetat kann über Veresterung von Methanol mit Essigsäure hergestellt werden. Großtechnisch wird dies durch Reaktivdestillation mit dem Eastman-Kodak Verfahren realisiert. Im System enthalten sind die vier Komponenten Methanol, Essigsäure, Methylacetat und Wasser. Methylacetat bildet mit Wasser und Methanol jeweils ein Tiefsiedeazeotrop. Eine Alternative zur energieaufwendigen destillativen Trennung bieten Hybridprozesse aus Rektifikation und Pervaporation. Die Leistungsfähigkeit der pervaporativen Trennung hängt grundlegend von den gewählten Betriebsbedingungen, dem Membrantyp und dem Membranmodul ab.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der pervaporativen Trennung von Gemischen im System Methylacetat-Methanol-Wasser. Es wird eine hydrophile Membran des Typs PERVAPTM2255-70 von Sulzer Chemtech eingesetzt. Die aus den Versuchsreihen ermittelten Größen der Selektivität und des Permeatflusses geben Aufschluss über das spezifische Trennverhalten. Die Trennung des binären Gemisches Methanol/Methylacetat wird bei Feedtemperaturen von 40 °C, 50 °C und 60 °C untersucht. Des Weiteren werden Pervaporationsversuche zur Trennung des ternären Methylacetat-Methanol-Wasser-Gemisches und des binären Methanol-Wasser Gemisches durchgeführt. Die Feedtemperatur beträgt jeweils 60 °C. Der feedseitige Druck variiert in den Versuchen je nach Feedtemperatur zwischen 1,5 und 2 bar, der permeatseitige Unterdruck zwischen 30 und 50 mbar.

Die Ergebnisse zeigen einen äußerst geringen Temperatureinfluss auf das Trennverhalten des binären Methanol-Methylacetat-Gemisches. Das Tiefsiedeazeotrop kann ohne Probleme überwunden werden. Die steigenden Feedtemperaturen führen zu einer Erhöhung der Permeatflüsse und zu einem Sinken der Selektivität. Das beste Trennergebnis wird bei 50 °C erzielt. Die Modellierung der Permeanzen bestätigt diesen Sachverhalt. Die Ergebnisse aus der Trennung des ternären Methylacetat-Methanol-Wasser-Gemisches zeigen, dass der Methanolgehalt im Feed und Permeat in den Betriebspunkten annähernd gleich bleibt. Methylacetat und Wasser hingegen lassen sich gut trennen. Die beste Trennwirkung wird beim Einsatzgemisch mit dem geringsten Methanolgehalt erzielt. Das binäre Methanol-Wasser-Gemisch zeigt pervaporativ ein sehr schlechtes Trennverhalten, ist aber destillativ leicht trennbar. Die Trennfaktoren für Methanol liegen dort bei Werten von 1 bis 1,5.

Abstract

Methyl acetate can be produced by esterification of methanol with acetic acid. Industrially this is realized through reactive distillation with the Eastman-Kodak process. Methyl acetate forms low boiling azeotropes with water and with methanol. The system includes four components methanol, methyl acetate, acetic acid and water. Hybrid processes like a combination of pervaporation and reactive distillation offer an alternative to energy intensive distillative separations. The efficiency of a pervaporative separation process depends on the membrane type and the membrane module.

In this master thesis the pervaporative separation of mixtures limited to the methanol, methyl acetate water system is investigated. A hydrophilic PERVAPTM2255-70 membrane from Sulzer Chemtech was employed for all experiments. The resulting values of permeate flux and selectivity give information about the separation characteristics. The separation of the binary methanol-methyl acetate mixture is carried out at feed temperatures of 40 °C, 50 °C and 60 °C. Other separation experiments for the ternary methanol-methyl acetate-water-mixture and the binary methanol-water-mixture were executed at feed temperatures of 60 °C. The feed pressure varies between 1,2 and 2 bar depending on the feed temperature. The pressure on the permeate side varies between 30 and 50 mbar.

The results show that the separation characteristics of the binary methanol-methyl acetate mixture have only a minor temperature dependency. The low boiling azeotrope can be overcome without any problems. The increasing feed temperatures lead to an increase of permeate flux and to a decrease of selectivity. The best separation performance is achieved at 50 °C. The mathematical modelling of the permeance values confirms these results. The pervaporation experiments for the ternary system show that the feed and permeate concentrations of methanol remain roughly the same in all operating points. Methyl acetate and water can be separated satisfyingly in the ternary system. The best results are achieved at the operating point with the lowest amount of methanol in the feed mixture. The binary methanol-water mixture shows bad pervaporative separation characteristics but can be separated easily by distillation. The separation factor for methanol varies between 1 and 1,5.

Inhaltsverzeichnis

1	<u>EINLEITUNG</u>	8
2	<u>STAND DER TECHNIK</u>	10
3	<u>THEORIE</u>	14
3.1	MEMBRANTRENNVERFAHREN	14
3.2	CHARAKTERISTISCHE GRÖßEN	15
3.3	MEMBRANEN	17
3.4	MEMBRANMODULE	20
3.5	DAMPF-FLÜSSIGKEIT-PHASENGLEICHGEWICHT	22
3.6	PERVAPORATION	26
3.6.1	EINFLUSSFAKTOREN	27
3.6.2	MODELLIERUNG DES STOFFTRANSPORTES	29
3.6.3	TEMPERATUREINFLUSS AUF DIE PERMEANZ	32
4	<u>MATERIAL UND METHODEN</u>	34
4.1	CHEMIKALIEN	34
4.1.1	METHANOL	34
4.1.2	METHYLACETAT	35
4.1.3	GEMISCHEIGENSCHAFTEN IM SYSTEM MEOAC, MEOH UND H ₂ O	36
4.2	EXPERIMENTELLE UMSETZUNG	38
4.2.1	VERSUCHSAUFBAU UND FLIEßBILD	38
4.2.2	MEMBRANMODUL	42
4.2.3	MEMBRANAUSWAHL	44
4.2.4	VERSUCHSVORBEREITUNG UND QUELLUNGSEINFLUSS	46
4.2.5	ANFAHREN DER ANLAGE	47
4.2.6	ALLGEMEINE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	47
4.2.7	MEOH/MEOAC-GEMISCH BEI 50 °C	49
4.2.8	TEMPERATUREINFLUSS AUF DAS MEOH/MEOAC-GEMISCH	49
4.2.9	DREIKOMPONENTENGEMISCH MEOAC/MEOH/H ₂ O BEI 60 °C	50
4.2.10	MEOH/H ₂ O-GEMISCH BEI 60 °C	50
4.3	GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE	51
4.4	MODELLIERUNG	55
5	<u>ERGEBNISSE</u>	56
5.1	TRENNVERHALTEN DES MEOH/MEOAC-GEMISCHES BEI 50 °C	57
5.2	TEMPERATUREINFLUSS AUF DAS TRENNVERHALTEN DES MEOH/MEOAC-GEMISCHES	61
5.2.1	TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER PERMEANZEN	65
5.3	TRENNVERHALTEN DES TERNÄREN MEOAC/MEOH/H ₂ O-GEMISCHES BEI 60 °C	68
5.4	TRENNVERHALTEN DES MEOH/H ₂ O-GEMISCHES BEI 60 °C	72
5.5	ZUSAMMENFASSUNG	75

6	QUELLEN UND LITERATURVERZEICHNIS	77
6.1	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	77
6.2	TABELLENVERZEICHNIS	79
6.3	LITERATURVERZEICHNIS	80
7	ANHANG	82

1 Einleitung

Methylacetat wird aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit hauptsächlich als Lösungsmittel in der Klebstoff-, der Farb- und der Lackindustrie eingesetzt. Industriell wird Methylacetat vorwiegend als Nebenprodukt bei der Herstellung von Essigsäure gewonnen. Methylacetat bildet sich bei der Veresterung von Methanol mit Essigsäure. Bei der entsprechenden Gleichgewichtsreaktion entstehen als Reaktionsprodukte Methylacetat und Wasser. Methylacetat bildet mit Wasser und Methanol jeweils ein Tiefsiedeazeotrop. Die Trennung von azeotropen Gemischen stellt eine besondere technische Herausforderung dar. In der Rektifikation muss beispielsweise mit einem Zusatzstoff gearbeitet werden. Bei Verwendung eines Schlepptittels spricht man von Azeotroprektifikation. Die Synthese von Methylacetat kann großtechnisch mittels Reaktivdestillation nach dem Eastman-Kodak Verfahren durchgeführt werden. Durch Nebenreaktionen und Verunreinigungen bilden sich weitere Azeotrope. Ihre Entfernung erhöht den ohnehin schon großen wirtschaftlichen und technischen Aufwand.

Eine Alternative bieten Membrantrennverfahren. Sie nutzen für die Trennung unterschiedliche physikalische Stoffeigenschaften wie Polarität und Molekülgröße. Die Pervaporation ist ein Membranverfahren, das seit einigen Jahren intensiv beforscht wird. Es liefert gute Ergebnisse bei der Trennung von azeotropen Gemischen und wird industriell bereits bei der Entwässerung organischer Lösungsmittel angewendet. Gekoppelt mit einer Destillationseinheit oder einem Reaktor kann sie die Effizienz und Wirtschaftlichkeit eines Prozesses verbessern. Deshalb ist die Pervaporation auch in der Methylacetatsynthese eine vielversprechende Alternative.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der pervaporativen Trennwirkung im System Methylacetat/Methanol/Wasser. Es wird, wie von Winkler beschrieben, mit einer hydrophilen Kompositmembran des Typs PERVAPTM2255-70 gearbeitet. [1] Diese Membran ist durch ihre aktive Polyvinylalkoholschicht selektiv für polare Komponenten wie Wasser und Methanol.

Die Wahl der Betriebsparameter hat in der Pervaporation Einfluss auf das Trennverhalten. Aus diesem Grund wird der Temperatureinfluss auf die pervaporative Trennung des binären Gemisches Methanol/Methylacetat untersucht. Aufbauend auf den Ergebnissen wird eine Modellierung durchgeführt, mit der die Temperaturabhängigkeit der Permeanzen bestimmt werden kann. Des Weiteren werden das Trennverhalten des ternären Methanol-Methylacetat-Wasser-Gemisches sowie des binären Methanol-Wasser-Gemisches untersucht.

2 Stand der Technik

Methylacetat (MeOAc) kann über Veresterung von Methanol (MeOH) mit Essigsäure (HOAc) hergestellt werden. Im System enthalten sind die vier Komponenten Methanol/Essigsäure/Methylacetat/Wasser. Für die Gewinnung von reinem Methylacetat müssen diese Komponenten getrennt werden.

Großtechnisch wird die Synthese von Methylacetat durch Reaktivdestillation mittels Eastman-Kodak Verfahren durchgeführt. [2, 3]

Der Prozess ist in Abbildung 1 dargestellt.

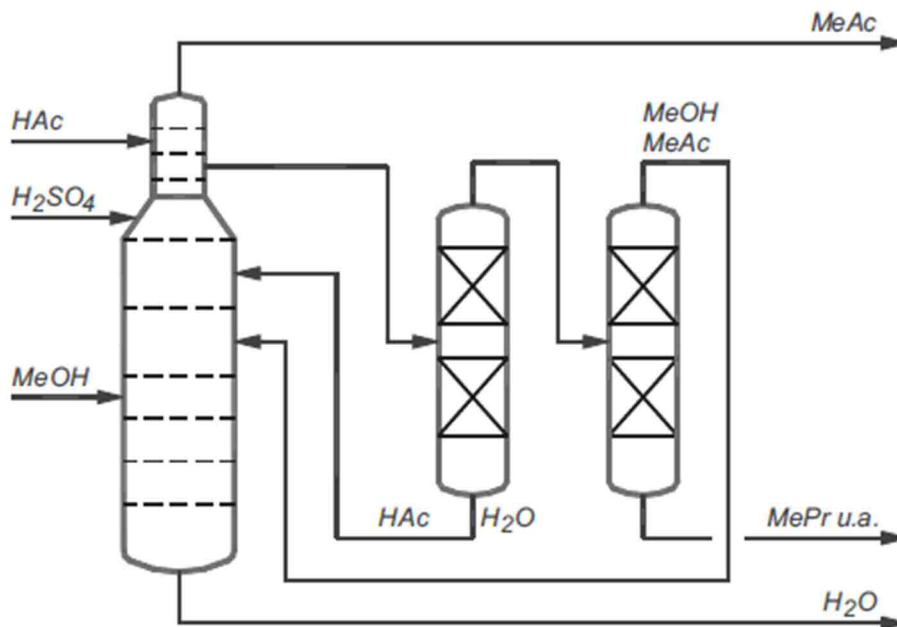


Abbildung 1: Eastman-Kodak Verfahren nach Agreda [3]

Im Reaktionsteil werden die Edukte MeOH und HOAc zu MeOAc und H₂O umgesetzt. Die Schwefelsäure muss als homogener Katalysator zugeführt werden. Im darüber liegenden Extraktivdestillationsteil werden die Azeotrope MeOAc/H₂O und MeOAc/MeOH durch die extraktive Wirkung der Essigsäure überwunden. Für die geforderten hohen Produktreinheiten von MeOAc (größer 99,5 Gew%) muss ein erheblicher Aufwand betrieben werden. 60 Böden und hohe Überlaufwehre für Verweilzeiten der Edukte von bis zu 2,4 Stunden sind notwendig. Nebenreaktionen und Verunreinigungen des HOAc Feed mit Propionsäure, Ethylacetat oder anderen Estern

verursachen eine Anreicherung im oberen Teil der Reaktionskolonne. Dort bilden diese Stoffe Tiefsiedeazeotrope mit MeOAc und müssen deshalb entfernt werden. Dies erfolgt über einen Seitenstrom und zwei weitere Destillationskolonnen, die diese Komponenten gesondert aufarbeiten. [3]

Das Membrantrennverfahren Pervaporation wird zur Trennung azeotroper Gemische eingesetzt. Auch bei der selektiven Entwässerung komplexer azeotroper Mehrkomponentengemische werden gute Ergebnisse erzielt.

Industriell wird die Pervaporation bereits bei der Entwässerung organischer Lösungsmittel angewendet. [4, 5]

Die Effizienz und die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses können über Koppelung mit einer Destillationseinheit oder einem Reaktor verbessert werden. Aus diesem Grund wird die Pervaporation meist als Hybridverfahren in Kombination mit einer weiteren Grundoperation verwendet. [6] Dazu zählen chemische Reaktionen im Membranreaktor, oder die Rektifikation von azeotropen Gemischen. Azeotrope Gemische können sonst nur durch aufwendige und energieintensive Trennverfahren wie Schlepplmittelrektifikationen oder Druckwechselprozessen getrennt werden. [4]

Lipnizki et al. unterscheiden zwei prinzipielle Ausführungsmöglichkeiten solcher Hybridprozesse. In der ersten Variante ist die Pervaporation der letzte Verfahrensschritt am Ende des Prozesses. Man erzielt dadurch die gewünschte Retentat- oder Permeatkonzentration. Andererseits kann die Pervaporation auch als Hauptteil des Prozesses fungieren, wobei die gewünschte Retentat-/Permeatkonzentration erst in Kombination mit anderen Prozessschritten erzielt wird.

Für solche Hybridprozesse können, abhängig von der zu permeierenden Feedkomponente, entweder hydrophile (Wasser wird vom organisch-wässrigen Feed abgetrennt) oder organophile Membranen (organische Komponente wird vom organisch-organisch Feed abgetrennt) verwendet werden. Statt Wasser kann mit den hydrophilen Membranen auch Methanol abgetrennt werden. PVA/PAN Membranen der Firma Sulzer Chemtech eignen sich für beide Anwendungen und werden oft eingesetzt.

Es existieren in der Literatur viele Beispiele für solche Prozesse. Dazu zählt die Trennung des Wasser-Ethanol Azeotropes für die Ethanolproduktion durch die Kombination aus Rektifikation und Pervaporation. Mittels Kombination aus Reaktion und Pervaporation

können auch Veresterungen wie z.B. die Herstellung von Isopropylpropionat durchgeführt werden. [7]

Die Trennung des MeOH/MeOAc Gemisches kann über Hybridprozesse erfolgreich durchgeführt werden. Steinigeweg und Gmehling et al. [8] haben für die Produktion von Butylacetat einen Hybridprozess durch Kombination von Reaktivdestillation und Pervaporation entwickelt.

Im Vierkomponentensystem Butanol/Methylacetat/Butylacetat/Methanol gehen Methanol und Methylacetat in den Kopf der Rektifikationskolonne und können dort mittels Pervaporation erfolgreich getrennt werden. Dafür werden hydrophile Kompositmembranen des Typs PERVAP™2255 der Firma Sulzer Chemtech eingesetzt. Die aktive Schicht besteht aus PVA (Polyvinylalkohol). Drei dieser Membranen (PERVAP™2255-30, PERVAP™2255-40, PERVAP™2255-50) werden in Pervaporationsversuchen auf ihre Trenneigenschaften hin genauer untersucht. Die Ergebnisse zeigen bei allen Membranen eine maximale Selektivität in der Nähe der azeotropen Zusammensetzung (siehe Abbildung 2). Das Azeotrop kann mit jeder der drei Membranen überwunden werden.

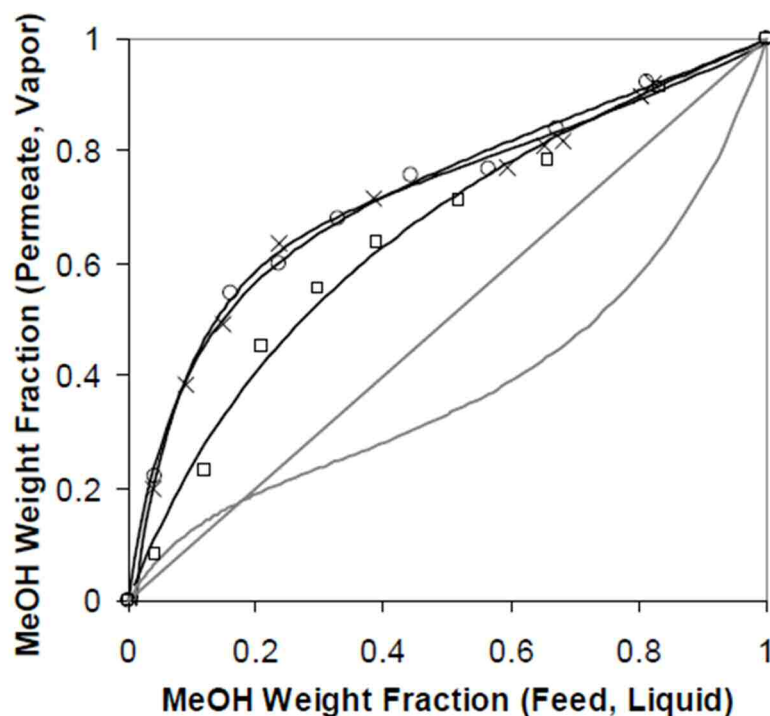


Abbildung 2: Ergebnisse der Pervaporationsversuche in Gew% MeOH im Feed und Permeat mit $T_{\text{Feed}} = 45 \text{ °C}$, $P_{\text{Feed}} = 1,013 \text{ bar}$ und einem Feedstrom von 28 kg h^{-1} [8]

Auch Brinkmann et al. [2] setzen für die Trennung des binären Gemisches MeOH/MeOAc eine Membran des Typs PERVAP™2255-30 ein. In ihrer Arbeit untersuchen sie das Verhalten von verschiedenen Membranmaterialien zur Trennung des oben genannten Gemisches in der Pervaporation und Dampfpermeation. Die Membranen PERVAP™2255 von Sulzer Chemtech scheinen für die MeOH/MeOAc Trennung gut geeignet zu sein.

Aufbauend auf den obigen Erkenntnissen wird von Winkler et al. [1] für die pervaporative Trennung des binären Gemisches MeOAc/MeOH ein Membranscreening durchgeführt. Dabei ergeben sich signifikant bessere Trenncharakteristiken der hydrophilen Membranen (PERVAP™2255-30, PERVAP™2255-70, PERVAP™2255-80) im Vergleich zu den untersuchten organophilen Membranen (PERVAP™4060, PDMS 04-75, PDMS 04-123, POMS 05-119). Die drei hydrophilen Membranen ermöglichen alle die Überwindung des vorliegenden homogenen Azeotropes. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass bei zunehmender Quervernetzung der aktiven Membranschicht die Trennschärfe der Membranen steigt. Mit größer werdender Trennschärfe sinken aber auch die Permeatflüsse. Am selektivsten ist die Membran PERVAP™2255-80. Der Permeatfluss ist jedoch um eine Zehnerpotenz kleiner als bei der am geringsten vernetzten Membran PERVAP™2255-30. Diese hat mit $9,5 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ den höchsten Permeatfluss. Unterschiede in der Vernetzung beeinflussen das Quellverhalten. Es werden empirische Quellungstherme entwickelt, welche die Quellung in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung berücksichtigen. Die Permeatflüsse können mit den jeweiligen Quellungsfaktoren näherungsweise bestimmt werden. Die Membran PERVAP™2255-70 vereint gute Selektivität mit gutem Durchfluss und ist zur Aufkonzentrierung aber auch zur Überwindung des Azeotropes geeignet. Als Permeatdruck werden 70 mbar empfohlen.

3 Theorie

3.1 Membrantrennverfahren

In den letzten Jahrzehnten wurden die Forschungen im Bereich der Optimierung von bestehenden Trennverfahren und der Entwicklung neuer Trennverfahren intensiviert. Gründe dafür sind die globale Marktsituation und die große internationale Konkurrenz. Die Membrantrennverfahren bieten eine gute Alternative zu herkömmlichen Trennverfahren. Vorteile von Membrantrennverfahren liegen in einer hohen Selektivität, einem niedrigen Energieverbrauch, einem kompakten und modularen Design sowie einem moderaten Preis - Leistungsverhältnis. [7]

Membranen sind semipermeable Barrieren, die für wenigstens eine der sie berührenden fluiden Komponenten (flüssig oder gasförmig) durchlässig und für andere hingegen undurchlässig sind. Die technische Umsetzung erfolgt über Membranmodule. Das Schema des meist verwendeten Modulprinzips, das sogenannte 3-End-Modul, ist in Abbildung 3 zu sehen. Dabei wird ein flüssiger oder gasförmiger Eingangsstrom in einen Retentatstrom und einen Permeatstrom geteilt, die eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. Auf der Feedseite steigt die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente entlang des Moduls an und verlässt das Modul als aufkonzentriertes Retentat. Die permeierende Komponente reichert sich im Permeat an.

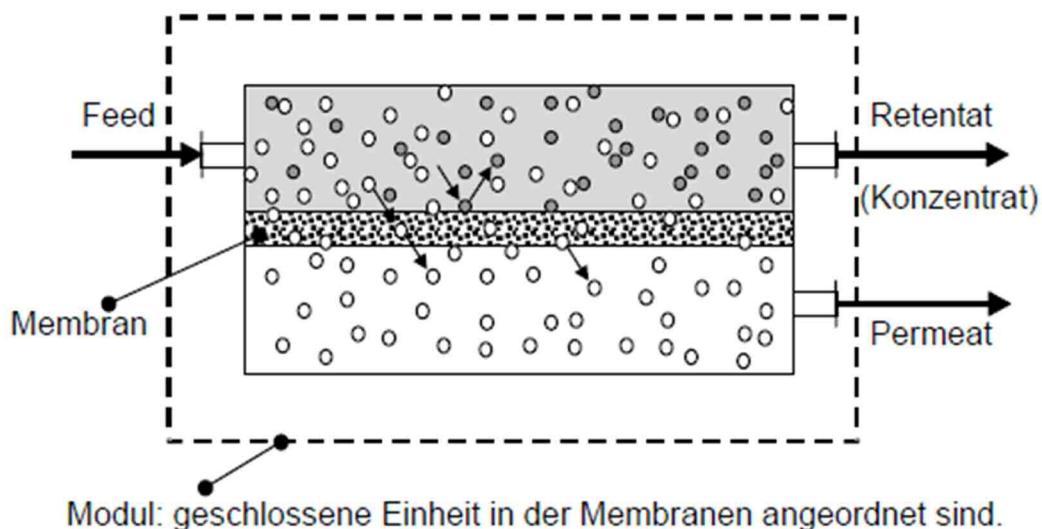


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Membrantrennverfahrens [4]

Die wichtigsten Membranverfahren sind Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration, Elektrodialyse, Dialyse sowie Pervaporation und Gaspermeation.

3.2 Charakteristische Größen

Für die Entwicklung und Nutzung von Membranverfahren spielen zwei Größen eine besonders wichtige Rolle. Dabei handelt es sich um die Leistungsfähigkeit einer Membran in Form des erzielbaren Permeatflusses sowie um die Selektivität.

Die Selektivität beschreibt die Fähigkeit der Membranen, die gewünschten Komponenten in ausreichendem Maße zu trennen. Gute Selektivität bedeutet eine hohe Anreicherung der Zielkomponente im Permeat- oder bei Bedarf auch im Retentatstrom. [4]

Der Trennfaktor α gibt Aussage über die Selektivität der Membran entsprechend Gleichung (3-1). Einflussfaktoren sind die Membran selbst und das vorliegende Dampf-Flüssig Gleichgewicht in der jeweiligen Membrankonfiguration. w_{iP} , w_{iF} , w_{jP} und w_{jF} sind die Massenanteile der Komponenten i und j im Permeat P und im Feed F in Gew%. Erreicht der Trennfaktor den Wert 1, ist eine Trennung unmöglich. Bei unendlichem Trennfaktor wäre die Membran ideal semipermeabel. [6, 9]

$$\alpha = \frac{w_{iP} / w_{jP}}{w_{iF} / w_{jF}} \quad (3-1)$$

Der Rückhaltekoefizient R ist wie der Trennfaktor ein Maß für die Trennschärfe der Membranen. Er ermöglicht eine Aussage darüber, wieviel von der Komponente i auf der Retentatsseite verbleibt und dort zurückgehalten wird.

$$R_i = 1 - \frac{w_{iP}}{w_{iF}} \quad (3-2)$$

Der Permeatfluss J_i ist der durch die Membran tretende Massenstrom. Er entspricht dem Quotienten aus Triebkraft und Widerstand. Der Reziprokwert dieses Widerstands ist die Permeabilität P_i und entspricht dem Quotienten der Permeanz Q_i und der Dicke der aktiven

Schicht der Membran δ_A . Dabei charakterisiert die Permeanz die jeweilige Membran und die Permeabilität kann als Materialeigenschaft aufgefasst werden.

Ist die Schichtdicke δ nicht bekannt, kann statt der Permeabilität die Permeanz verwendet werden.

$$J_i = \frac{m_i}{A_{\text{Membran}}} = \frac{\text{Triebkraft}}{\text{Widerstand}} = Q_i \cdot \text{Triebkraft} \quad (3-3)$$

$$Q_i = P_i \cdot \delta_A \quad (3-4)$$

Die Triebkraft entspricht der Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu_i$ und im Fall von Nanofiltration und Elektrodialyse der Differenz des elektrochemischen Potentials. Sie wird wahlweise inner- oder außerhalb der Membran an der feed- und permeatseitigen Oberfläche bestimmt.

Der erzielbare Permeatfluss bestimmt die Leistungsfähigkeit der Membran und kann durch Erhöhung der Membranfläche relativ einfach verbessert werden. Eine zu geringe Selektivität ist schwieriger zu kompensieren. Dazu müssen mehrere Module miteinander verschaltet werden. Solche mehrstufigen Prozesse sind im Vergleich zu Alternativverfahren kaum konkurrenzfähig. [4]

Bei Polymermembranen übt das Quellverhalten von Membranen bedeutenden Einfluss auf die Permeatflüsse aus. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Trennungen im System MeOAc/MeOH/H₂O ist dies von großer Bedeutung. In der Literatur wird gerade bei Methanol-selektiven Membranen dieses Phänomen häufig dokumentiert. [10] Mit steigendem Methanolanteil in der Membran kommt es zu einer Entspannung der Polymerketten. Das führt zum Anschwellen der Membran. Dadurch können andere Moleküle die Membran leichter durchdringen, der Gesamtfluss durch die Membran steigt und die Selektivität sinkt.

Permeatfluss und Selektivität ändern sich lokal entlang des Membranmoduls. Im Feedteil steigt die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente entlang der Membran an. Das führt auch zu einem Anstieg dieser Komponente im Permeat. Deshalb muss besonders bei der Betrachtung der Konzentrationen, der Selektivität und des Rückhalts immer zwischen lokalen Größen und integralen Größen unterschieden werden. [4]

3.3 Membranen

Die grundlegende Klassifizierung von Membranen in Abbildung 4 zeigt eine erste Unterscheidung hinsichtlich der Herkunft. Biologische Membranen, die eine 8 nm dicke selbstorganisierende Lipid – Doppelschicht aufweisen, kommen in der Natur vor. Sie sind für jegliche Lebewesen lebenswichtig und in ihren Eigenschaften den synthetisch hergestellten Membranen überlegen. Man denke z.B. nur an die Niere, die Giftstoffe aus dem Körper abscheidet.

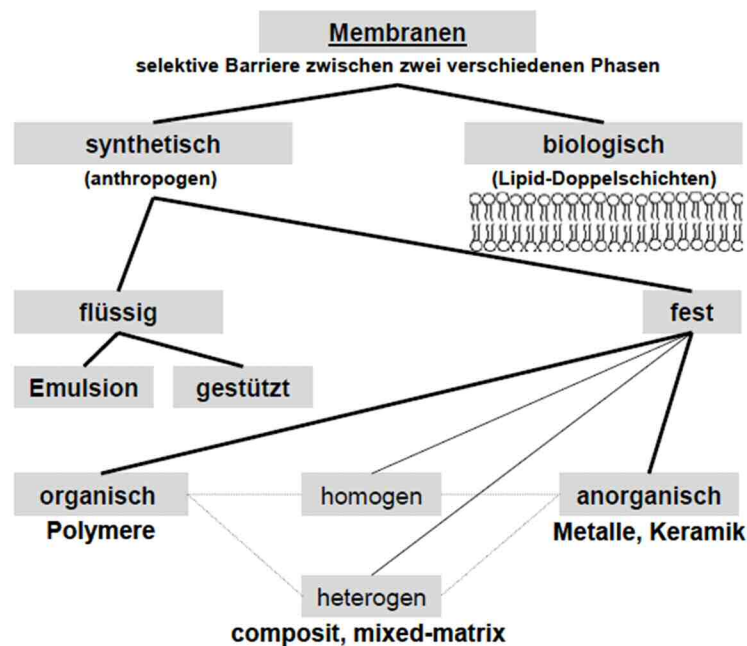


Abbildung 4: Klassifizierung von Membranen [4]

Weitere Unterscheidungskriterien von Membranen sind ihre Morphologie (porös, dicht), ihre Struktur (symmetrisch, asymmetrisch) und ihr elektrochemisches Verhalten (elektrische Leitfähigkeit).

Der Permeatfluss hängt in erster Linie von der Permeabilität und der Dicke der Membran ab. In der Membrantechnik werden Membranen mit hohem Permeatfluss gefordert, die aber auch eine ausreichende Stabilität benötigen. Die chemische, thermische und mechanische Stabilität der Membranen sind entscheidend. Diese Forderungen können mit asymmetrischen Membranen realisiert werden. Sie bestehen aus einer dünnen, dichten aktiven Schicht, die auf eine asymmetrisch poröse Stützschrift aufgebracht wird. Bei asymmetrischen Membranen können aktive Schicht und Stützschrift aus dem gleichen Material bestehen. Bei Kompositmembranen bestehen die Schichten aus verschiedenen Materialien. [10]

Synthetisch hergestellte Polymermembranen sind ein wesentlicher Teil der heutigen Membrantechnik. Die aktive Polymerschicht soll möglichst dünn sein, um hohe Permeatflüsse gewährleisten zu können. [4]

Es soll nun näher auf die Membraneigenschaften, der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Membranen zur pervaporativen Trennung, eingegangen werden. Für die Pervaporation werden mehrheitlich Kompositmembranen verwendet. Dazu zählen:

- Hydrophile Membrane (bevorzugt permeabel für polare Stoffe: MeOH, H₂O)
- Hydrophobe Membrane (bevorzugt permeabel für unpolare organische Komponenten)

Der Aufbau einer Kompositmembran soll nun mit einer in der MeOH/MeOAc -Trennung verwendeten Membran des Typs Sulzer PERVAPTM in Abbildung 5 näher erläutert werden.

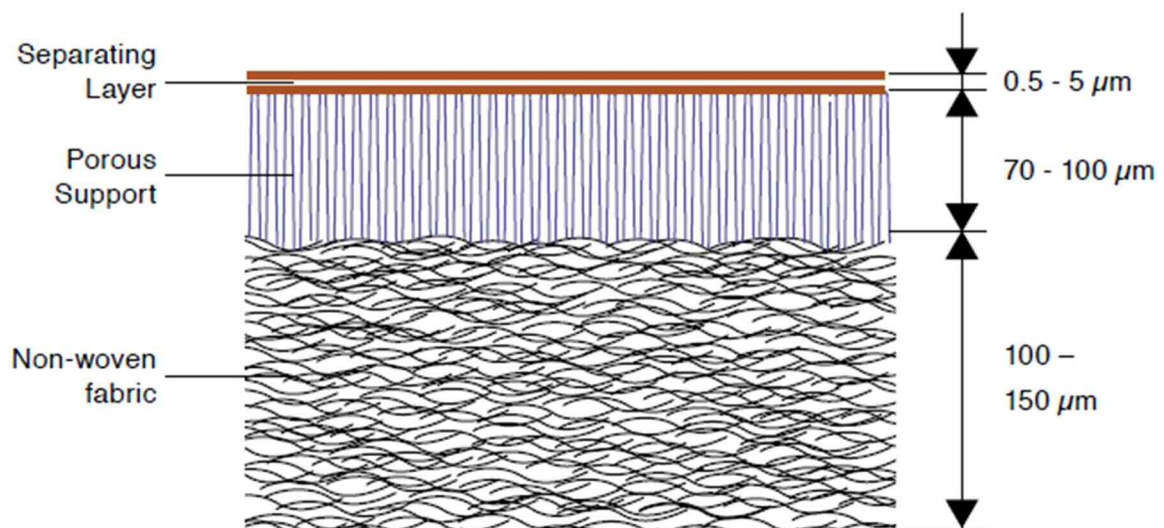


Abbildung 5: Aufbau einer Sulzer PERVAPTM Kompositmembran [12]

Die aktive Schicht der Membran Sulzer PERVAPTM besteht aus PVA (Polyvinylalkohol). Die Forderung nach einem möglichst hohen Permeatfluss wird durch die dünne Schichtdicke und den daraus resultierenden niedrigen Widerstand erfüllt. Wie bei Kompositmembranen üblich, ist die aktive Schicht auf eine poröse Stützschrift unterschiedlichen Materials aufgebracht. Die Stützschrift besteht aus PAN (Polyacrylnitril). In Verbindung mit der Trägerschrift aus Gewebe oder Fasermaterial kann die mechanische Stabilität gewährleistet werden. Die Trägerschrift besteht aus Polyester-Vlies. [12, 4]

Hydrophile Membranen

Die Verwendung von hydrophilen Membranen zur Entwässerung von organischen Lösungsmittelgemischen ist Stand der Technik. Bei geringen Wassergehalten im Lösungsmittelgemisch permeiert das Wasser durch die Membran. Das Lösungsmittel verbleibt im Retentatstrom. Wasser wird im Permeatstrom mit hoher Konzentration abgezogen. [13]

Meist werden die bereits erwähnten Kompositmembranen der Firma Sulzer verwendet. Die aktive Schicht besteht aus PVA und wird auf der Permeatseite durch eine Stützschiicht aus PAN stabilisiert. Die hervorstechende Eigenschaft dieser PVA/PAN Kompositmembranen sind ihre hohe Selektivität in Bezug auf Alkohol/Wasser-Mischungen und ihre Temperaturbeständigkeit bis 130 °C. Es ist möglich diese Membranen für besondere Anwendungsfälle zu adaptieren. Durch den Einbau von funktionellen Gruppen in der aktiven Schicht oder durch Veränderung des Vernetzungsgrades können höhere Permeatflüsse oder säurefeste Membranen realisiert werden.

Anstelle der organischen Polymermembranen können auch anorganische Membranen in der Pervaporation verwendet werden. Dazu zählen amorphe Silicamembranen mit mehrschichtigen keramischen Stützschiichten und Zeolithmembranen. Anorganische Membranen sind bei höheren Temperaturen einsetzbar und ein Quellen der Membranen tritt nicht auf. Zeolith Membranen sind sehr selektiv, aber nur gering säurebeständig. Mit Silicamembranen können hohe Permeatflüsse erzielt werden. Sie sind bei hoher Temperatur eine Alternative zu den Polymermembranen. [4, 14]

Hydrophobe Membranen

Jede hydrophobe Membran wird für ein spezifisches Trennproblem entwickelt und ist nicht generell einsetzbar. Der Entwicklungsaufwand ist daher gerade bei neuen Trennaufgaben hoch. Prinzipiell können mit hydrophoben Membranen organische Stoffe aus wässrigen Lösungen abgetrennt werden. Dabei werden zum Beispiel Elastomermembranen sowie Polydimethylsiloxan (PDMS) Membranen verwendet. Im Vergleich zu den hydrophilen Membranen sind die Selektivitäten aber gering.

Bei der Trennung von rein organischen Gemischen können beispielsweise Polyethylenmembranen verwendet werden. Besonderes Potential liegt in der organophilen bzw hydrophoben Permeation mittels anorganischen Membranen. Die Ergebnisse mit Zeolithmembranen sind vielversprechend. [4, 14]

3.4 Membranmodule

Der wesentlichste Teil jeder Membrananlage ist das Membranmodul. Beim Design eines solchen Moduls ist auf eine kosteneffiziente Membranplatzierung und Fertigung, einen einfachen Reinigungszugang, ein großes Oberfläche zu Volumen-Verhältnis und eine gleichmäßige Überströmung der Membran zu achten. Druckverluste müssen vermieden werden. Generell unterscheidet man fünf Modultypen. Dazu zählen Plattenmodule, Rohrmodule, Wickelmodule, Kissenmodule und Kapillar- bzw. Hohlfasermodule. [14]

In der Pervaporation werden hauptsächlich Platten- und Rohrmodule verwendet.

Plattenmodule ermöglichen eine hohe effektive Nutzung der zur Verfügung stehenden Membranfläche. Ausschlaggebend dafür sind eine gleichmäßige Überströmung der Membran mit nur geringen Druckverlusten und Polarisierungseffekten. Die Montage und Installation ist durch eine große Anzahl an Dichtungen mit hohem Aufwand verbunden. In einem Plattenmodul werden Flachmembranen verwendet. Der Aufbau entspricht dem eines Plattenwärmetauschers. [4]

In Abbildung 6 sind ein typisches Plattenmodul und der schematische Plattenaufbau dargestellt.

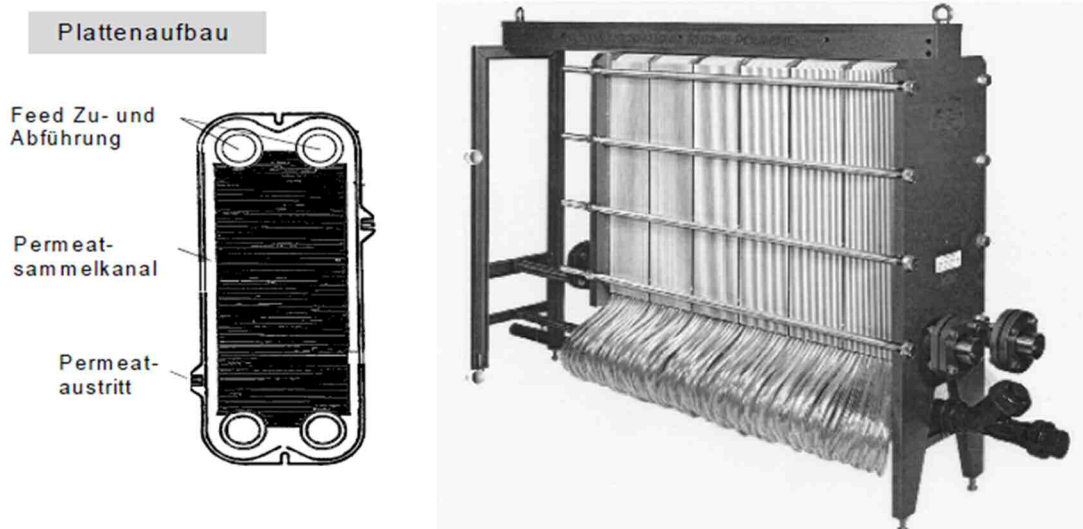


Abbildung 6: Plattenmodul [4]

Rohrmodule werden vorwiegend bei der Verwendung von anorganischen Membranen eingesetzt. Der Aufbau entspricht dem eines Rohrbündelwärmetauschers. Abbildung 7 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Rohrmoduls.

Die Membranen befinden sich in der Regel auf der Innenseite von druckfesten Rohren mit Durchmessern von 5 – 25 mm. Sind die Rohre dicht, werden zwischen Membran und Stützrohr dünne poröse Rohre eingebaut. Der Feed durchströmt die Rohre, das Permeat permeiert durch die Membran und wird außen abgezogen. Durch den verhältnismäßig großen Strömungsquerschnitt treten Ablagerungen und Verstopfungen in den Rohren normalerweise nicht auf bzw. sind leicht beseitigbar. Der Druckverlust und das Foulingpotential sind gering. Nachteile sind hohe Modulkosten und die geringe Packungsdichte. [4, 14]

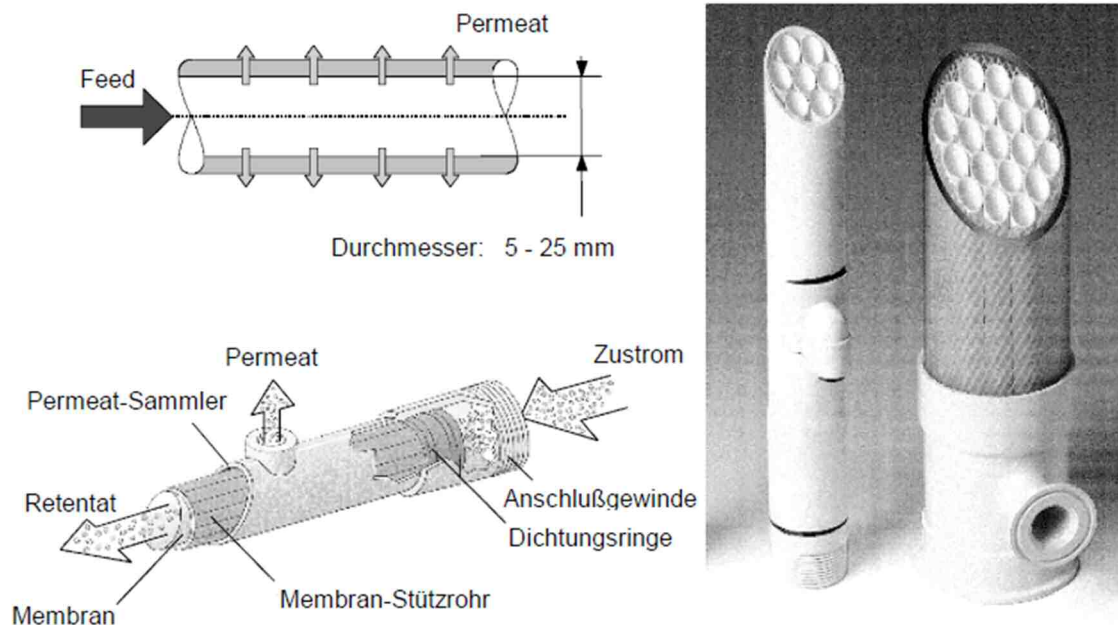


Abbildung 7: Prinzip eines Rohrmoduls [4]

Speziell für die Pervaporation existiert eine von der Firma Sulzer Chemtech eigens entwickelte Bauform, die Rohrmodul und Rohrbündelwärmetauscher kombiniert. Durch isothermen Betrieb können Polarisierungseffekte vermindert werden. Außen beschichtete keramische Rohrmembranen befinden sich innerhalb der Wärmetauscherrohre. Der Wärmebedarf für die partielle Verdampfung der permeierenden Komponente wird über den Rohrbündelwärmetauscher gedeckt.

3.5 Dampf-Flüssigkeit-Phasengleichgewicht

Ein thermodynamisches System besteht aus einer oder mehreren Phasen P_{sys} . Zur vollständigen Beschreibung eines solchen Systems wird die Gibbs'sche Phasenregel aus Gleichung (3-5) verwendet. Sie gilt für Gase und Flüssigkeiten. Zudem wird vorausgesetzt, dass im System keine chemischen Reaktionen auftreten.

Die Gibbs'sche Phasenregel stellt eine Beziehung zwischen den im System vorhandenen Phasen, der Anzahl der Komponenten K_{sys} und der Anzahl der Freiheitsgrade F_{sys} dar. Die Freiheitsgrade geben frei wählbare, voneinander unabhängige Zustandsgrößen an, ohne dass dadurch eine im System auftretende Phase verschwindet.

$$P_{\text{sys}} + F_{\text{sys}} = K_{\text{sys}} + 2 \quad (3-5)$$

Ein zweiphasiges binäres System kann also mit $F_{\text{sys}}=2$ über zwei unabhängige Zustandsgrößen beschrieben werden.

Befindet sich ein System aus mehreren Komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht, so gelten die Gibbs'schen Gleichgewichtsbedingungen. Sie sind in den Gleichungen (3-6), (3-7) und (3-8) dargestellt. Die Temperaturen T , Drücke P und Chemischen Potentiale der Komponenten sind in den verschiedenen Phasen gleich groß.

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (3-6)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (3-7)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (3-8)$$

Dem PVT-Zustandsraum der Zustandsgrößen Druck, Volumen und Temperatur liegt der übergeordnete Gibbs'sche SUV-Variablenraum zugrunde. Er wird durch die extensiven Zustandsgrößen Entropie S , Innere Energie U und das Volumen beschrieben. Gibbs erweitert den aus der technischen Thermodynamik bekannten zweiten Hauptsatz, um Änderungen der Stoffmenge N im System beschreiben zu können. Die daraus folgende Beziehung heißt Gibbs'sche Fundamentalgleichung und ist in Gleichung (3-9) für die Phase α und die Komponenten i bis m dargestellt.

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^m \mu_i^\alpha dN_i^\alpha \quad (3-9)$$

Bei Kenntnis der Fundamentalgleichung sind alle anderen thermodynamischen Größen daraus berechenbar. Aus den partiellen Ableitungen der Fundamentalgleichung erhält man die Zustandsgleichungen. Eine wichtige Zustandsfunktion ist die Gibbssche Energie G , die für isotherme, isobare Prozesse gemäß Gleichung (3-10) definiert wird. Sie ist für die Bestimmung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten von großer Bedeutung.

$$dG = SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad T, p = const \quad (3-10)$$

Wird dem System eine Stoffmenge N_i zugeführt oder entzogen, bewirkt dieser Vorgang abhängig vom chemischen Potential eine Änderung der Gibbsschen Energie.

In einer Mischung entspricht das chemische Potential gemäß Gleichung (3-11) der partiell molaren Größe der Gibbsschen Enthalpie \tilde{g}_i .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j = const} = \left(\frac{\partial N \cdot g}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j = const} = \tilde{g}_i \quad (3-11)$$

Lewis führt die Fugazität f als Hilfsgröße zur einfacheren Berechnung der Gibbsfunktion für konstanten Druck und konstante Temperatur ein. Die Fugazität ist damit ein Kriterium für das thermodynamische Gleichgewicht und hat die Dimension des Drucks.

Die partiell molare Gibbssche Enthalpie wird in Gleichung (3-12) mit Hilfe der Fugazität berechnet. Die Standardzustände der Fugazität f_i^0 der reinen Komponente und des chemischen Potentials μ_i^0 sind mit den Systemgrößen $T^\alpha, P^{0,\alpha}$ als Referenzzustände festgelegt.

$$\mu_i^\alpha = \tilde{g}_i^\alpha(T^\alpha, P^{0,\alpha}, x_i) = \mu_i^{\alpha,0}(T^\alpha, P^{0,\alpha}) + RT \cdot \ln \left(\frac{f_i^\alpha(T^\alpha, P^{0,\alpha}, x_i)}{f_i^{0,\alpha}(T^\alpha, P^{0,\alpha})} \right) \quad (3-12)$$

Unabhängig von der Wahl der Referenzzustände sind bei Anwendung der Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen die Fugazitäten einer Komponente in allen Phasen gleich groß. Damit gelten für die Gleichgewichtsbedingungen die Gleichungen (3-13), (3-14) sowie (3-15).

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (3-13)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (3-14)$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (3-15)$$

Es existieren zwei Möglichkeiten zur Berechnung der Fugazitäten im Dampf-Flüssig Gleichgewicht. Dabei gilt, dass die Fugazitäten der Komponente in der Dampfphase V und in der Flüssigphase L gleich groß sind. Dabei sind x_i und y_i Molanteile der Komponente i in der Flüssig- und in der Dampfphase.

In Methode A wird die Fugazität entsprechend Gleichung (3-16) mit Fugazitätskoeffizienten φ_i berechnet. Fugazitätskoeffizienten sind Hilfsgrößen und werden über Zustandsgleichungen ermittelt. Eine Zustandsgleichung beschreibt die Phase und das Gemischverhalten und muss beim Dampf-Flüssig-Gleichgewicht sowohl V und L beschreiben. Für die Zustandsgleichung müssen das PVT Verhalten sowie das Mischungsverhalten bekannt sein. Vorteilhaft ist, dass kein Standardzustand notwendig ist. Methode A wird hauptsächlich bei Gas- und Dampfphasen verwendet.

$$f_i^L = x_i \cdot \varphi_i^L \cdot P \quad f_i^V = y_i \cdot \varphi_i^V \cdot P \quad (3-16)$$

Bei Methode B erfolgt die Berechnung der Fugazität über die Standardfugazität f_i^0 und den Aktivitätskoeffizienten γ_i . entsprechend Gleichung (3-17). Der Aktivitätskoeffizient wird als Hilfsgröße bei der Flüssigphasenberechnung verwendet und mittels Reihenansätzen wie Redlich-Kister, Molekular-Modellen wie NRTL oder Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC ermittelt.

Die Standardfugazität der Flüssigphase bei Systembedingungen (T, P) setzt sich aus der Fugazität bei Sättigungsdampfdruck P_i^S und der Poynting Korrektur falls $P \neq P_i^S$ zusammen (siehe Gleichung (3-18)). Alternativ kann als Standardfugazität, im Idealfall einer unendlich verdünnten Lösung, die Henrykonstante verwendet werden. Die Fugazitätskoeffizienten werden mit den entsprechenden Zustandsgleichungen berechnet.

Ansatz B wird bevorzugt bei kondensierten Flüssigkeiten verwendet.

$$f_i^L = x_i \cdot \gamma_i^L \cdot f_i^0 \quad f_i^V = y_i \cdot \varphi_i^V \cdot P \quad (3-17)$$

$$f_i^0(P, T) = \varphi_i^s \cdot P_i^s \cdot Poy_i \quad (3-18)$$

Die Berechnung der Sättigungsdampfdrücke erfolgt bei Systemtemperatur über die Antoine Gleichung des Reinstoffes. Zusätzlich werden weitere Reinstoffeigenschaften, wie Flüssigkeitsdichte und die durch die Fugazitätskoeffizienten ausgedrückte Realität der Dampfphase, benötigt.

Die Temperaturabhängigkeit des Phasengleichgewichts ist durch die vom Sättigungsdampfdruck abhängige Standardfugazität überwiegend erfasst. Bewegt man sich nahe oder oberhalb des kritischen Punktes, kann es zu Problemen kommen. Bei niedrigen Drücken und idealen Mischungen können als Vereinfachungen Poy_i , φ_i^s sowie φ_i^v vernachlässigt werden. Dies wird durch den in Gleichung (3-19) formulierten Faktor ϕ_i ausgedrückt. Bei nicht zu hohen Drücken, generell unter 5 bar, und nicht zu stark assoziierenden Komponenten wird $\phi_i \approx 1$. Dies führt zu der in Gleichung (3-20) dargestellten vereinfachten Beziehung für die Berechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten. [15, 16, 17]

$$\phi_i = \frac{\varphi_i^s \cdot Poy_i}{\varphi_i^v} \quad (3-19)$$

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i^L \cdot P_i^s \quad (3-20)$$

3.6 Pervaporation

Komplexe Trennprobleme, wie die Trennung von azeotropen Gemischen, sind oft nur über teure und aufwendige, mehrstufige Trennverfahren zu lösen. Die Pervaporation bietet hierzu eine kosteneffiziente Alternative.

Bei der Pervaporation wird ein flüssiges Feedgemisch aus den zu trennenden Komponenten in das Membranmodul eingeleitet. Dabei kommt es zum Kontakt zwischen Feedstrom und Membran. Die Triebkraft ist die Differenz der chemischen Potentiale auf Feed- und Permeatseite. Auf der Permeatseite wird ein Vakuum angelegt, das ein zwischen den Kammern unterschiedliches Druckniveau erzeugt. Statt Vakuum gibt es auch die Möglichkeit, ein treibendes Gefälle durch Einleitung von Trägergas zu erzeugen.

Die durch die Membran permeierende Komponente führt beim Eintritt in die Permeatseite einen Phasenwechsel von flüssig zu gasförmig durch. Die für diese Zustandsänderung notwendige Verdampfungsenthalpie wird dem Feed entzogen. Dies führt zu einem Abfall der Feedtemperatur entlang der Membran und wirkt sich negativ auf den Permeatfluss aus. Um ein konstantes Temperaturprofil und einen ausreichenden Permeatfluss zu gewährleisten, werden in der Pervaporationseinheit Zwischenerhitzer eingesetzt. Das gasförmige Permeat wird mittels einer Kühlfalle kondensiert und gesammelt.

In Abbildung 8 ist das Grundprinzip der Pervaporation dargestellt. Bei einem flüssigen Feedgemisch muss der Feeddruck P_{Feed} größer als der Dampfdruck P_{Satt} sein. Auf der Permeatseite gilt $P_{i,Satt}$ ist größer als der Partialdruck $P_{i,P}$. Dabei ist i die permeierende Komponente.[4, 9]

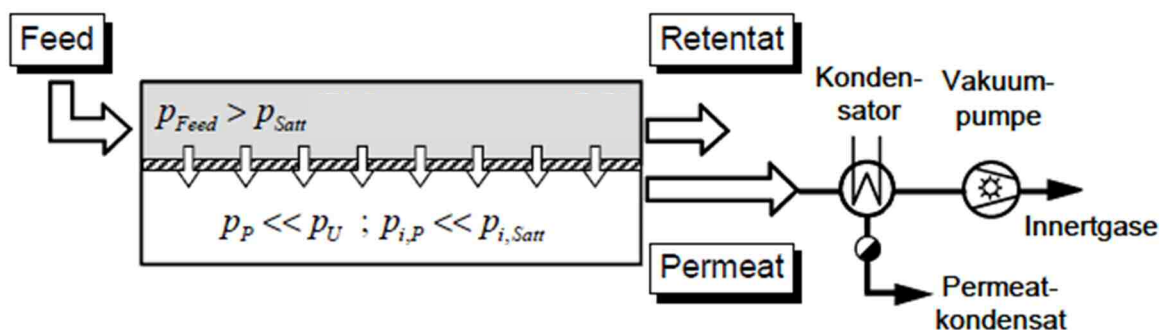


Abbildung 8: Grundschema der Pervaporation [4]

Bei der technischen Realisierung der Pervaporation sind ein geringer Druckverlust sowie die direkte Abfuhr des Permeatstroms zum Kondensator von großer Bedeutung.

Der Permeatdruck wird in der technischen Anlage nicht durch die Vakuumpumpe, sondern durch die Kondensatortemperatur bestimmt. Hauptzweck der Vakuumpumpe ist das Abziehen der nicht kondensierbaren Gase. Abhängig von der permeierenden Komponente können Triebkräfte erforderlich sein, bei denen die Kondensation des Permeats unter Umgebungstemperatur erfolgt. Dazu werden Kältemaschinen verwendet. Zwei Varianten technischer Pervaporationsanlagen sind in Abbildung 9 dargestellt. [4]

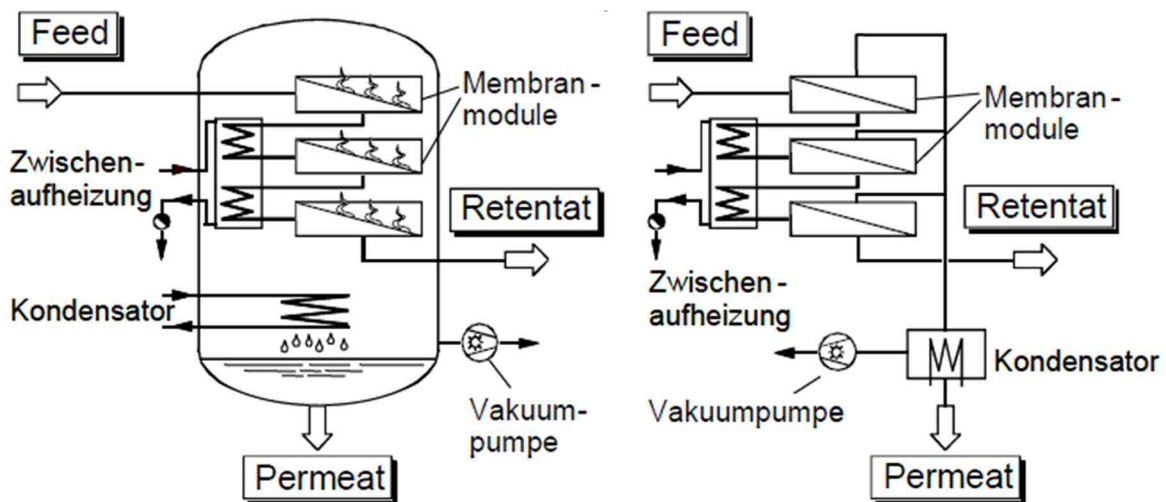


Abbildung 9: Technische Pervaporationsanlagen mit Vakuumpumpe oder direkter Verrohrung [4]

3.6.1 Einflussfaktoren

Die Leistungsfähigkeit der pervaporativen Trennung hängt grundlegend von den folgenden Einflussfaktoren ab. [4, 14]

- Feedzusammensetzung und Quellverhalten der Membran

Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Feedzusammensetzung und dem Quellverhalten der Membran. Auch die Diffusion der Komponenten durch die Membran ist von der Feedzusammensetzung abhängig. Somit beeinflusst die Feedzusammensetzung die Permeation.

- Feed und Permeatdruck

Die Triebkraft entspricht der Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu_i$, die wiederum von der Differenz der Aktivitätskoeffizienten innerhalb der Membran

abhängt. Die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten auf der Permeatseite der Membran werden vom Permeatdruck beeinflusst. Die Pervaporation hängt also wesentlich vom Druckgradienten zwischen Feed- und Permeatdruck ab. Bei minimalem Permeatdruck wird dieser Gradient maximal.

- Temperaturabhängigkeit

Der Temperatureinfluss in der Pervaporation kann über einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Permeatfluss und Selektivität sind beide temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Permeatfluss. In den meisten Fällen führt eine Erhöhung der Temperatur zu einem Sinken der Selektivität.

- Konzentrationspolarisation

Permeiert ein binäres, flüssiges Stoffgemisch durch eine Membran, existieren komponentenspezifische Permeationsraten. Es kommt zu einem Konzentrationsanstieg der schlechter permeierenden Komponente nahe der aktiven Schicht. Der Konzentrationsgradient zwischen Feedkonzentration und der erhöhten Konzentration nahe der aktiven Schicht wird Konzentrationspolarisation genannt.

- Polarität der Komponenten und der aktiven Schicht

Das Sorptionsverhalten, also die Anreicherung von Komponenten nahe der Membran und an der aktiven Schicht, wird durch die Polarität beeinflusst. Je ähnlicher die Polaritäten der permeierenden Komponente und der aktiven Schicht sind, desto besser gelingt die Sorption.

- Membrantyp

Hydrophile Membranen sind selektiv für polare Komponenten. (z.B. Wasser und Methanol) Organophile Membranen sind hingegen selektiv für unpolare Komponenten wie MeOAc.

- Molekülgröße

Die Molekülgröße ist eine wichtige Kenngröße für die Diffusion durch die Membran. Je kleiner ein Molekül ist, desto besser ist das Diffusionsverhalten

3.6.2 Modellierung des Stofftransportes

Zur Beschreibung des Stofftransportes in einer Membran kann prinzipiell zwischen zwei idealisierten Modellen unterschieden werden. Dazu zählen das Lösungs-Diffusions-Modell für porenfreie, dichte Membranen und das Porenmodell für Porenmembranen. Abbildung 10 zeigt eine schematische Darstellung dieser Modelle. Bei der pervaporativen Trennung durch porenfreie Polymermembranen wird der Stofftransport durch das Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben. Laut diesem Modell erfolgt der Stofftransport durch die Membran in drei Schritten. [4,11]

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

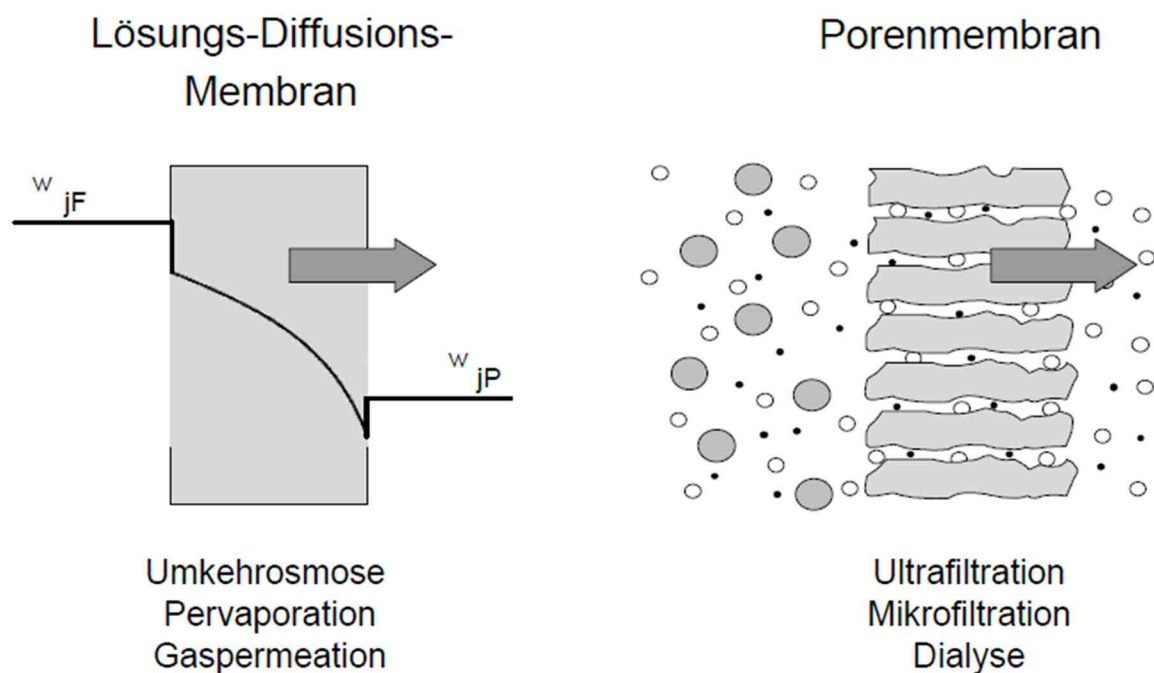


Abbildung 10: Schematische Darstellung der grundlegenden Stofftransportmechanismen [4]

Wie in Kapitel 3.2 bereits erwähnt, entspricht der Permeatfluss J_i laut Gleichung (3-21) bei nicht bekannter Schichtdicke dem Produkt aus Permeanz und Triebkraft.

$$J_i = Q_i \cdot \text{Triebkraft} \quad (3-21)$$

Die Triebkraft in der Pervaporation (Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu_i$ einer Komponente i auf beiden Seiten der Membran) ergibt sich aus Gleichung (3-22). Dabei gelten konstante Temperatur, Vernachlässigung des feedseitigen Druckeinflusses und ideales Gasverhalten des Permeats.

$$\Delta\mu_i = R \cdot T_F \cdot \ln \frac{x_i \cdot \gamma_{i,F} \cdot p_{i,F}^s(T_F)}{y_{i,P} \cdot p_P} \quad (3-22)$$

Dies führt zur in Gleichung (3-23) dargestellten Transportgleichung für die hydrophile Pervaporation mit anorganischen Membranen. Die treibende Kraft ist dabei die Druckdifferenz Δp_i einer permeierenden Komponente zwischen Feed und Permeatseite der Membran.

$$J_i = Q_i \cdot \Delta p_i = Q_i \cdot (x_{i,F} \cdot \gamma_{i,F} \cdot p_{i,F}^s - y_{i,P} \cdot p_P) \quad (3-23)$$

Auf der flüssigen Feedseite liegt eine reale Mischung vor. Deshalb wird zur Berechnung des Dampfdrucks einer Komponente der entsprechende Aktivitätskoeffizient γ_i benötigt. Die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt über eines der aus der chemischen Thermodynamik bekannten Modelle für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte, wie zum Beispiel NRTL oder WILSON. Aufgrund des geringen Permeatdrucks p_P kann das Permeat als ideales Gasgemisch angesehen werden. Komponentenweise wird der Dampfpartialdruck $p_{i,p}$ somit unter Anwendung des Gesetzes von Dalton über die Molanteile des Dampfes y_i berechnet.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten hydrophilen Kompositmembranen mit aktiver Polymerschicht weisen im Gegensatz zu anorganischen Membranen ein spezifisches Quellungsverhalten auf. Grund ist die Wechselwirkung der für die Membran selektiven Komponenten mit den Polymerketten in der aktiven Schicht. Die Komponenten, die ähnliche Polaritäten wie die Polymermembran besitzen und durch die Membran permeieren, sind für die Quellung primär verantwortlich. Durch verschiedene Zellorientierung in den Hauptachsen normal und längs zur Membran ist der Quellungsgrad unterschiedlich und somit anisotrop.

Die Quellung übt starken Einfluss auf Permeatfluss und Selektivität aus. [4, 10]

Der Einfluss der Quellung und ihre Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung sind aus der Literatur bekannt. [14] Die mittels Lösungs-Diffusions-Modell entwickelte Transportgleichung für die Pervaporation berücksichtigt den Quellungseinfluss aber nicht. Winkler [1] entwickelt einen empirischen Quellungsterm S für die pervaporative Trennung eines binären Gemisches aus Methanol und Methylacetat, über den der Quellungseinfluss auf den Permeatfluss miteinbezogen werden kann. Dies führt zu der in Gleichung (3-24) dargestellten adaptierten Transportgleichung für die Komponente i mit der mittleren membranspezifischen Permeanz \bar{Q}_i .

$$J_i = \bar{Q}_i \cdot \Delta p_i \cdot S \quad (3-24)$$

Der Quellungsterm S besteht aus dem Parameter a , der die Grundquellung beschreibt, und dem Molanteil der für die Quellung primär verantwortlichen Komponente im Feed $x_{QK,F}^n$ (siehe Gleichung (3-25)). Liegt die in der Polarität zur Membran unterschiedliche Komponente im Feed in reiner Form vor, so entspricht die Quellung der Membran der Grundquellung. Der Exponent n nimmt für hydrophile Polymermembranen den Wert 2 an.

$$S = a + x_{QK,F}^n \quad (3-25)$$

In der Pervaporation entspricht der Quotient aus zwei mittleren Permeanzen der Komponenten A und B für ein binäres System einer idealisierten Selektivität. Diese sogenannte mittlere Permselectivität $\bar{S}_{A/B}$ entsprechend Gleichung (3-26) ermöglicht einen repräsentativen Rückschluss auf das Trennverhalten. Sie ist unabhängig vom verwendeten Quellungsterm. [1]

$$\bar{S}_{A/B} = \frac{\bar{Q}_A}{\bar{Q}_B} \quad (3-26)$$

3.6.3 Temperatureinfluss auf die Permeanz

Der Temperatureinfluss auf die Permeanz Q und auf den Permeatfluss J kann über Arrhenius Ansätze gemäß Gleichung (3-27) und Gleichung (3-28) beschrieben werden. [11]

$$\bar{Q}_{i,T} = A_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{P,i}}{R \cdot T}\right) \quad (3-27)$$

$$J_{i,T} = J_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{J,i}}{R \cdot T}\right) \quad (3-28)$$

$E_{P,i}$ ist dabei die Aktivierungsenergie der Permeanz und $E_{J,i}$ die Aktivierungsenergie des Permeatflusses. R bezeichnet die universelle molare Gaskonstante und T die Temperatur. $A_{i,0}$ und $J_{i,0}$ sind Stoßfaktoren.

Um die Aktivierungsenergie und den Stoßfaktor zu bestimmen, werden die Arrhenius-Ansätze mit dem natürlichen Logarithmus logarithmiert. Die daraus ermittelten Geradengleichungen können in Diagrammen dargestellt werden. Auf der Abszisse wird der negative Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Auf der Ordinate trägt man den natürlichen Logarithmus der Messwerte der Permeanzen bzw. der Permeatflüsse auf. Aus der Steigung und dem Ordinatenabstand können nun die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor ermittelt werden.

Der Satttdampfdruck einer Reinkomponente kann auch über die gemäß Gleichung (3-29) dargestellte Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben werden.

$$p_i^s = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_v}{R \cdot T}\right) \quad (3-29)$$

Bei vernachlässigbar niedrigen Permeatdrücken ist es möglich, die Aktivierungsenergie der Permeanz mit der Aktivierungsenergie des Permeatflusses in Beziehung zu setzen. Mit Hilfe der Verdampfungsenthalpie Δh_V kann $E_{P,i}$ entsprechend Gleichung (3-30) näherungsweise bestimmt werden.

$$E_{P,i} = E_{J,i} - \Delta h_V \quad (3-30)$$

Bei Kenntnis der Aktivierungsenergien und der Stoßfaktoren können also umgekehrt auch die Verdampfungsenthalpien der Reinstoffe näherungsweise bestimmt werden. Dafür müssen $E_{P,i}$ und $J_{i,0}$ über die Permeatflüsse der im Feed als Reinstoff vorliegenden Komponenten ermittelt werden.

4 Material und Methoden

4.1 Chemikalien

4.1.1 Methanol

Methanol ist eine farblose polare Flüssigkeit und gilt als einfachster aliphatischer Alkohol. Es ist giftig, brennbar und zählt zu den wichtigsten chemischen Rohmaterialien. MeOH ist löslich in Alkoholen, Estern und H₂O. Ungefähr 85% der weltweiten Methanolproduktion wird in der chemischen Industrie als Lösungsmittel oder als Ausgangsstoff für Synthesereaktionen benutzt. Die Verwendung im Energie und Treibstoffsektor steigt stetig in den letzten Jahren.

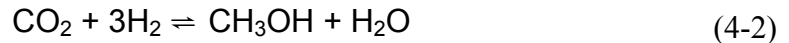
Industriell wird Methanol ausschließlich durch katalytische Umwandlung von Synthesegas hergestellt. Synthesegas besteht neben wechselnden Mengen anderer Gase (z.B. CO₂ in der Methanolgewinnung) mehrheitlich aus CO und H₂. Unter den aus Synthesegas hergestellten Stoffen ist Methanol mit einer weltweiten jährlichen Menge von rund 42·10⁶ [t a⁻¹] das zweitgrößte Produkt. Der Niederdruck-Prozess bietet gegenüber dem Hoch- und Mitteldruck-Prozess niedrigere Investitions- und Produktionskosten sowie höhere Zuverlässigkeit in der Produktion. [18, 21]

In Tabelle 4-1 sind einige wichtige physikalische Eigenschaften von Methanol angeführt.

Tabelle 4-1: Stoffeigenschaften von Methanol bei p=1 atm [18, 21]

Summenformel	CH ₃ OH	
Molmasse	32,042	g mol ⁻¹
Schmelzpunkt	-97,68	°C
Siedepunkt	64,7	°C
Dichte bei 25 °C	0,7867	g cm ⁻³
Verdampfungsenthalpie	37,6	kJ mol ⁻¹

Die Bildungsreaktionen von Methanol sind in Gleichung (4-1) und Gleichung (4-2) dargestellt. Beide Reaktionen sind exotherm.



4.1.2 Methylacetat

Methylacetat ist ein organischer Ester. Es ist eine farblose leichtflüchtige Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch. Es hat den niedrigsten Siedepunkt der organischen Acetate.

Industriell wird MeOAc mehrheitlich als Nebenprodukt bei der Herstellung von Essigsäure gewonnen. MeOAc wird bei der Veresterung von Methanol mit Essigsäure gebildet. In der dazugehörigen Gleichgewichtsreaktion entstehen als Reaktionsprodukte Methylacetat und Wasser (siehe Gleichung (4-3)). Schwefelsäure wird häufig als Katalysator eingesetzt. Industriell wird die Veresterung mit dem bereits in Kapitel 2 erwähnten Eastman-Kodak Verfahren durchgeführt. Tabelle 4-2 zeigt die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Methylacetat. [19, 20, 21]



Tabelle 4-2: Stoffeigenschaften von Methylacetat [19, 20, 22]

Summenformel	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	
Molmasse	74,08	g mol^{-1}
Schmelzpunkt	-98,1	$^{\circ}\text{C}$
Siedepunkt	57	$^{\circ}\text{C}$
Dichte bei 20 °C	0,933	g cm^{-3}
Verdampfungsenthalpie	32,31	kJ mol^{-1}

4.1.3 Gemischeigenschaften im System MeOAc, MeOH und H₂O

MeOAc bildet mit H₂O und mit MeOH jeweils binäre Tiefsiedeazeotrope. Die Siedetemperatur eines Tiefsiedeazeotrops liegt unter den Siedetemperaturen der Reinstoffe des Gemisches. Hat ein Gemisch die azeotrope Zusammensetzung, ändert sich beim Sieden die Konzentration nicht. Die entstehende dampfförmige Phase hat die gleiche Zusammensetzung wie die siedende flüssige Phase.

Das Azeotrop des MeOH/MeOAc-Gemisches liegt bei einem Methanolanteil von 35 Mol% und einer Siedetemperatur von 54 °C. Das MeOAc/Wasser Gemisch weist im azeotropen Punkt eine Zusammensetzung von 90 Mol% MeOAc bei einer Siedetemperatur von 56,5 °C auf. [19, 21] Die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der Gemische MeOH/MeOAc und MeOAc/Wasser sind in Abbildung 11 im McCabe-Thiele-Diagramm dargestellt. Die azeotropen Punkte befinden sich in den Schnittpunkten der Kurven mit der Gleichgewichtslinie. Die Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzungen der Dampf- und Flüssigphasen erfolgt mit Aktivitätskoeffizienten. Es wird das NRTL Modell verwendet. [23, 24]

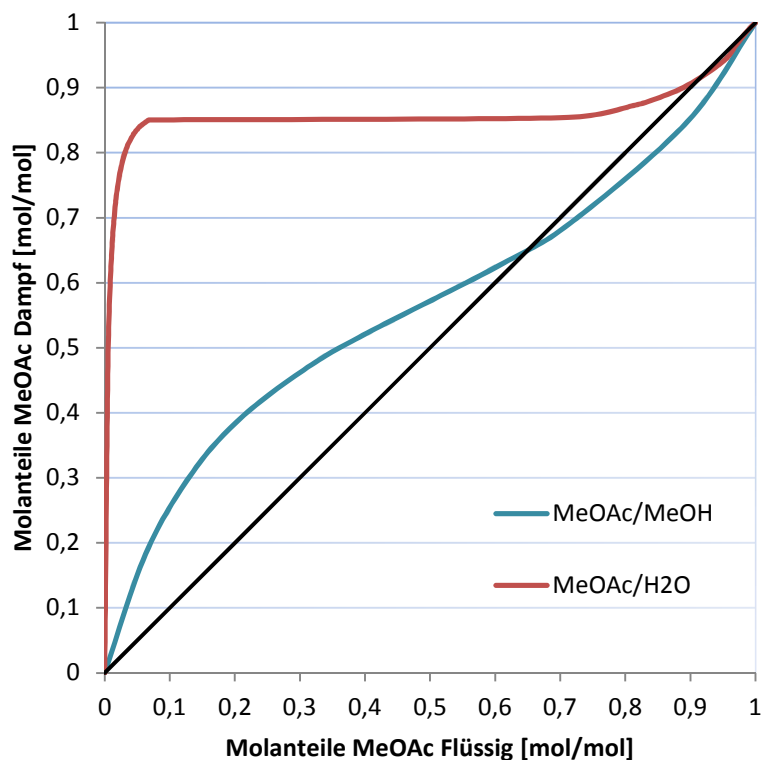


Abbildung 11: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der Gemische MeOH/MeOAc und MeOAc/H₂O bei p=1 atm [23, 24]

Abbildung 12 zeigt das Siedediagramm des MeOH/H₂O Gemisches bei Umgebungsdruck. Es hat kein Azeotrop.

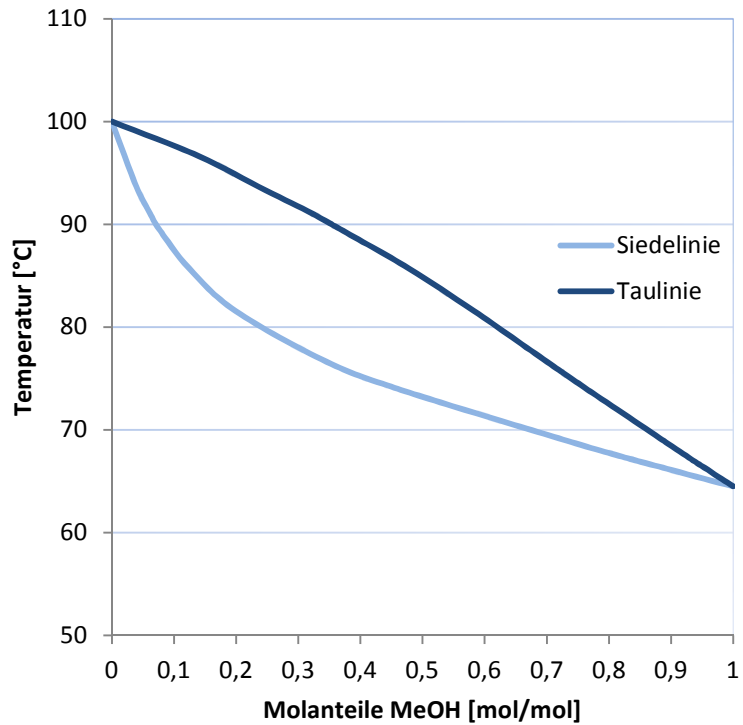


Abbildung 12: Siedediagramm des Gemisches MeOH/H₂O bei p=1 atm [23]

Wasser ist im Vergleich zu Methanol und Methylacetat das von der Molekülgröße her kleinste Molekül. Die flüchtigeren Komponenten sind aber MeOH und MeOAc. H₂O ist stark polar, MeOH ist polar und MeOAc kann als schwach polar bis unpolar angesehen werden.

4.2 Experimentelle Umsetzung

4.2.1 Versuchsaufbau und Fließbild

In Abbildung 13 ist die im Labor verwendete Versuchsanlage samt Prozessleitsystem, Steuerungs- und Vakuumeinheit dargestellt. Abbildung 14 zeigt das Fließbild der Pervaporationsanlage.



Abbildung 13: Versuchsanlage in der Komplettansicht

Als Vorlagebehälter wird ein 500 ml-Dreihalskolben eingesetzt. Das dort vorgelegte zu trennende Gemisch wird mit einer Verdrängerpumpe weitergefördert. Die Pumpe des Typs Mikrozahlringpumpe mzr®-7255 besitzt geringe Spaltweiten. Es besteht die Gefahr von Verstopfungen, wenn kleine Partikel über das Vorlagegemisch in die Pumpe gelangen. Aus diesem Grund wird ein saugseitig angebrachter Filter verwendet.

Das Vorlagegemisch (Feedstrom) wird in einen Plattenwärmetauscher gefördert und dort auf die gewünschte Betriebstemperatur erwärmt. Aufgrund des hohen Siedepunktes und der moderaten Viskosität wird in diesem ersten Heizkreislauf Ethylenglykol als Wärmeträgermedium eingesetzt. Der erwärmte flüssige Feedstrom gelangt nun in das beheizte Membranmodul. Aufgrund des für die Pervaporation charakteristischen Phasenwechsels der permeierenden Komponenten von flüssig zu gasförmig wird dem System die jeweilige Verdampfungsenthalpie entzogen. Um eine konstante Betriebstemperatur zu gewährleisten, wird der resultierenden Abkühlung über eine

Beheizung des Membranmoduls entgegengewirkt. Dies erfolgt durch den zweiten Heizkreislauf mit dem Wärmeträgermedium H₂O. Die Beheizung der Heizkreisläufe erfolgt über zwei Heizplatten. Um die Verdunstung der Wärmeträgermedien zu vermeiden, wird ein Kondensatorkreislauf mit Wasser als Kühlmedium eingesetzt.

Der Retentatstrom fließt im Kreislauf zurück in den Vorlagebehälter und kühlt ab. Durch die geringen Mengen an permeierenden Komponenten ist die Änderung der vorgelegten Gemischzusammensetzung vernachlässigbar klein. Fehlausträge können durch Verdunsten der flüchtigen Komponenten vorkommen. Sie werden durch das Abkühlen des Retentats auf dem Weg zum Vorlagebehälter und der daraus resultierenden Reduktion des Dampfdruckes minimiert. Zudem werden die Öffnungen des Vorlagebehälters abgedichtet. Der gasförmige Permeatstrom verlässt die Membraneinheit über einen wärmeisolierten Vakuumschlauch. Er wird über ein Dreiwegeventil in eine von zwei Kühlfallen geleitet und dort vollständig kondensiert. Eine der beiden Kühlfallen dient zum instationären Anfahren der Anlage, während die andere ausschließlich für den stationären Betrieb verwendet wird. Die Kühlfallen befinden sich in einem Badkryostaten (LAUDA ECO SILVER RE 1050). Als Kühlmittel wird Polydimethylsiloxan eingesetzt.

Das Vakuum wird mit einer ILMVAC Membranvakuumpumpe erzeugt (siehe Abbildung 17). Die Vakuumpumpe benötigt einen eigenen Kryostaten (LAUDA ECOLINE RE 104). Die Kühlfallen sind über Vakuumschläuche mit der Vakuumpumpe verbunden. Um einen Flüssigkeitseintrag in die Vakuumpumpe ausschließen zu können, wird eine Sicherheitswaschflasche verwendet.

Die Regelung des Feeddruckes erfolgt über das Druckhalteventil, die Regelung des Permeatdruckes über das Nadelventil. Ein Fremdluftventil bietet eine zusätzliche Regelungsmöglichkeit für das Vakuum.

Das Prozessleitsystem wird über das Programmsystem LabVIEW realisiert (siehe Abbildung 16). Druck- und Temperaturverläufe aus den einzelnen Druck- und Temperaturmesswerten werden simultan dargestellt. Die Regelung der Pumpen kann einzeln vorgenommen werden. Für die Druckmessung werden piezoresistive Drucktransmitter (KELLER 33 X) eingesetzt. Die Temperaturmessung erfolgt widerstandsbasiert mit Pt-100-Elementen.

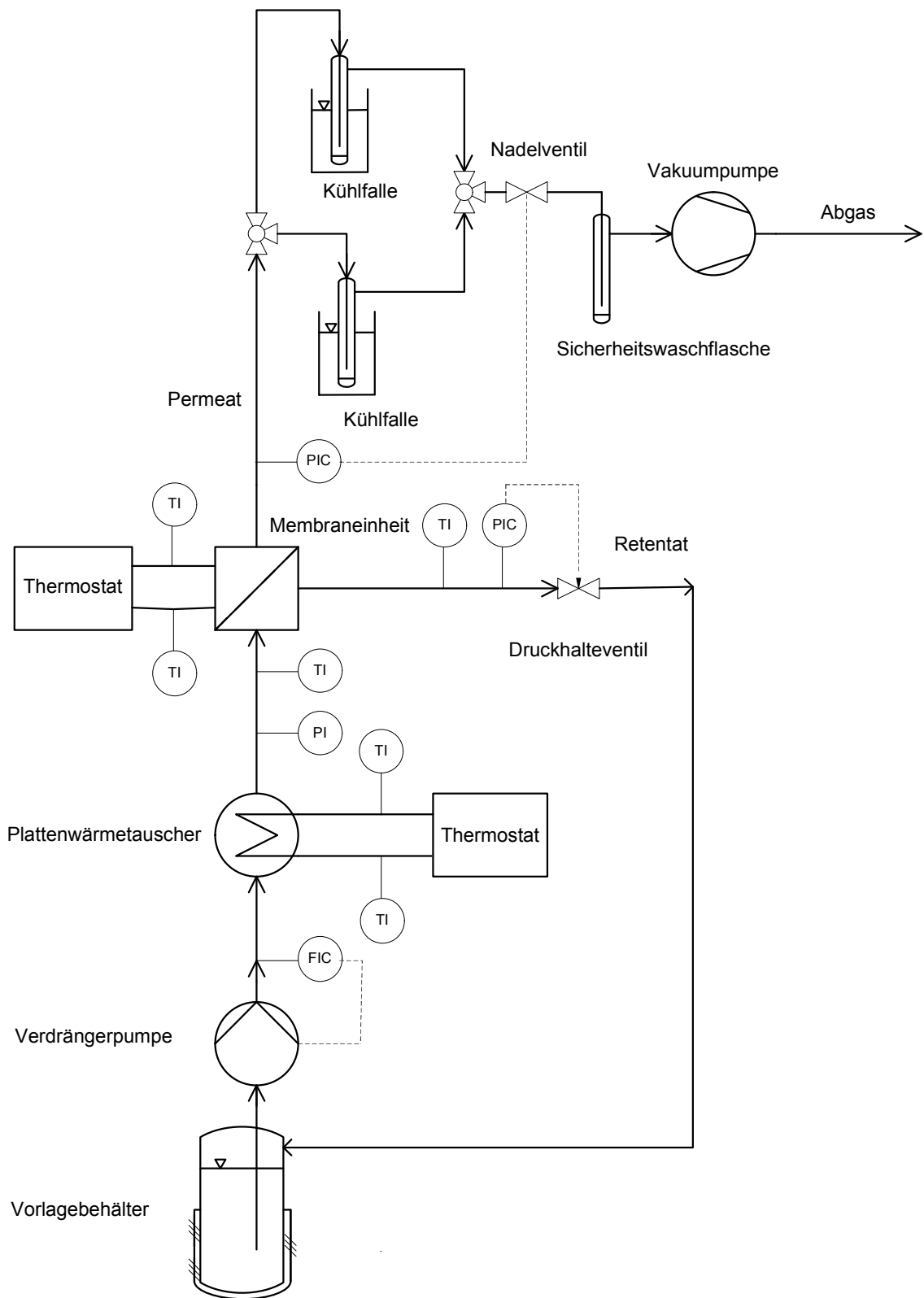


Abbildung 14: Fließbild der Pervaporationsanlage

Abbildung 15, Abbildung 16 und Abbildung 17 bieten detailliertere Darstellungen der Versuchsanlage, des Prozessleitsystems und der Vakuumeinheit.

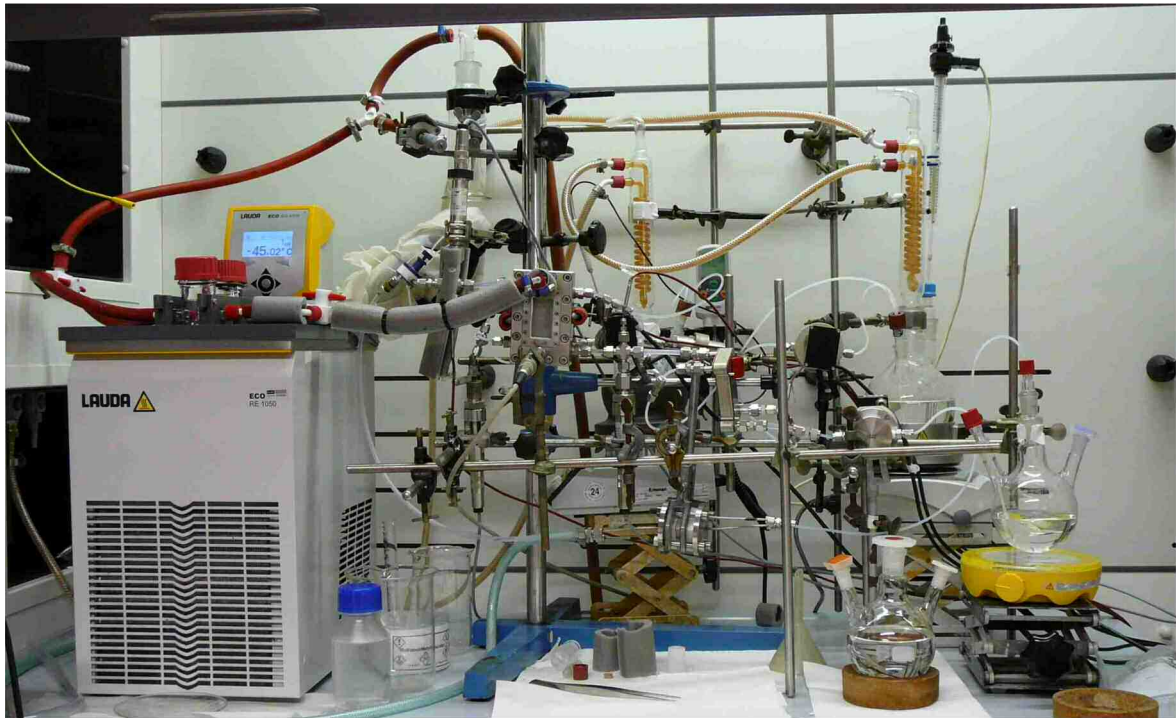


Abbildung 15: Versuchsanlage in der Detailansicht

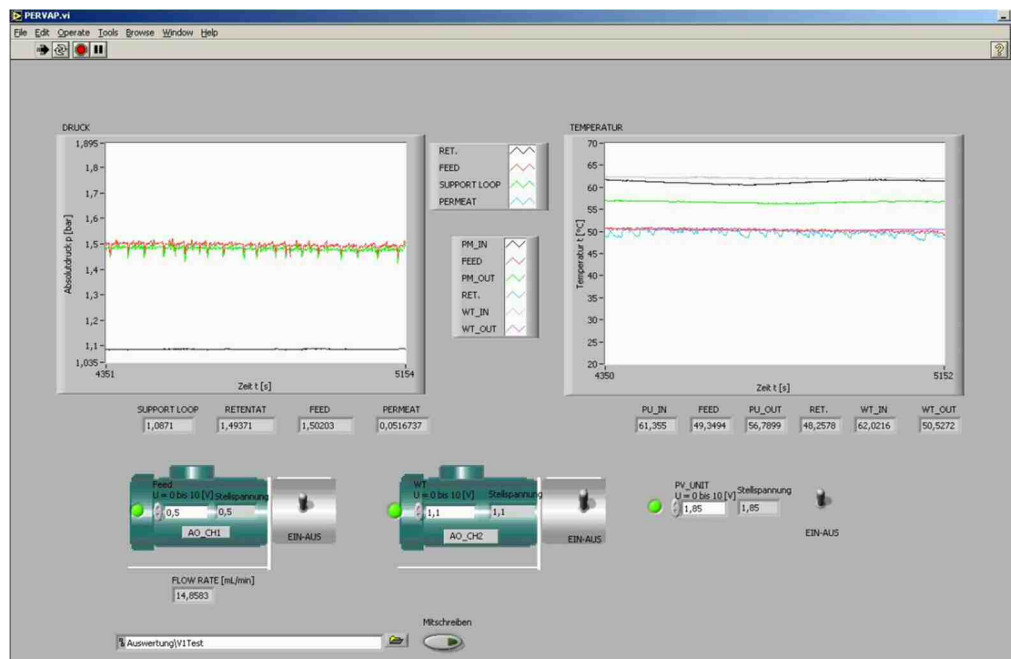


Abbildung 16: Prozessleitsystem integriert in LabVIEW™



Abbildung 17: Vakuumeinheit

4.2.2 Membranmodul

Das Membranmodul besteht aus einem zweigeteilten Edelstahlgehäuse mit einer Grundplatte (1) und einer Frontplatte (2). Die beiden Platten sind durch 14 M6-Inbusschrauben (8) kraftschlüssig verbunden.

Abbildung 18 zeigt die Einzelteile des Membranmoduls. Das fertig in die Anlage eingebaute vertikal angeordnete Membranmodul ist in Abbildung 19 dargestellt.

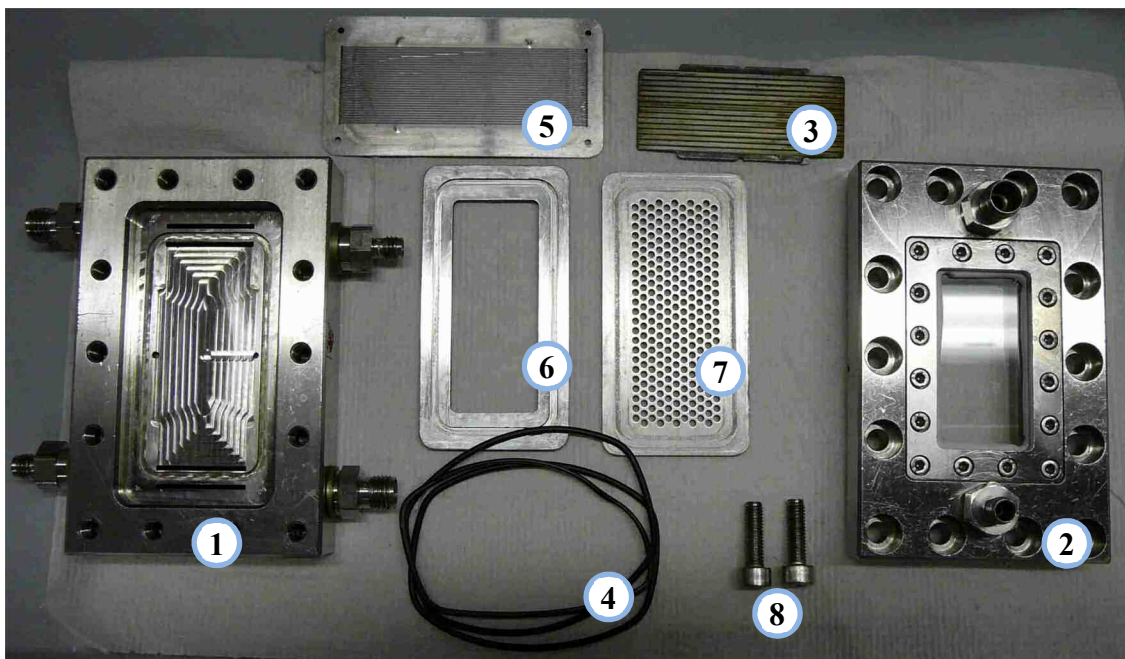


Abbildung 18: Einzelteile des Membranmoduls

Die Grundplatte weist die Zu- und Abflüsse des Produktstroms sowie des Wärmeträgermediums auf. Der Heizkreislauf wird im Gegenstrom zum Produktfluss geführt. Die Wärmeübertragung aus dem Heizkreislauf geschieht über die einseitig gerippte Kupfertrennplatte (3). Die Durchströmung des vertikal ausgerichteten Membranmoduls erfolgt von unten nach oben. So kann eine vollständige Benetzung der Membran gewährleistet werden. Zwischen der Kupfertrennplatte des Heizkreislaufes und der Feedkammer befindet sich eine O-Ring-Dichtung (4). Eine dünne Edelstahlplatte (5) mit parallel angeordneten Kanälen (0,3 x 0,1 mm) und schlitzförmigen gegenüberliegenden Zu- und Abflüssen für den Feedstrom bildet die Unterseite der Feedkammer.

Die Größe und Geometrie der Feedkammer wird durch einen auf der Platte liegenden Edelstahlrahmen (6) bestimmt. Der Rahmen besitzt auf der Oberseite eine Nut, worin sich eine weitere O-Ring-Dichtung befindet. Auf diese Dichtung wird die zurechtgeschnittene Membran so gelegt, dass die aktive Schicht in Kontakt mit dem Feedraum steht. Die aktive Schicht zeigt nach unten, wohingegen die Trägerschicht nach außen (oben) zur Permeatseite zeigt. Auf die Membran wird eine Lochplatte (7) gelegt, die für die mechanische Stabilisierung gegenüber dem Unterdruck sorgt. Die mit einem Sichtfenster versehene Frontplatte wird mit der in ihrer Nut befindlichen O-Ring-Dichtung auf der Lochplatte montiert. Durch das Sichtfenster sieht man den Permeatraum. Der gasförmige Permeatstrom wird über den oberen auf der Frontplatte befindlichen Anschluss (A) abgeführt, während der untere Anschluss (B) zur Permeatdruckmessung verwendet wird.

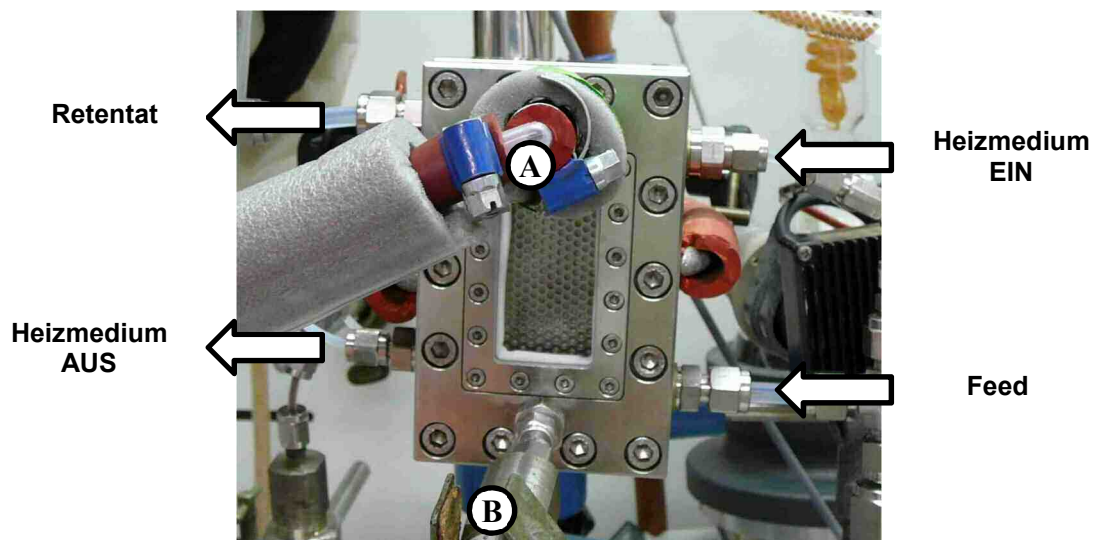


Abbildung 19: Zusammengebautes Membranmodul

4.2.3 Membranauswahl

Die Wahl der Membran stützt sich auf das von Winkler [1] durchgeführte Membranscreening für die pervaporative Trennung des binären Gemisches MeOH/MeOAc (siehe Kapitel 2 Stand der Technik). Aus diesem Grund wird für die im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Versuche die Membran des Typs PERVAPTM2255-70 der Firma Sulzer Chemtech verwendet. Diese hydrophile Membran hat eine aktive Schicht aus PVA (Polyvinylalkohol), die im unbenutzten Zustand das Erscheinungsbild eines Hochglanzpapiers aufweist. Die Stützschiicht ist aufgrund ihrer Faserstruktur matt und rau.

Es existieren Wechselwirkungen der für die Membran selektiven Komponenten mit den Polymerketten in der aktiven Schicht. Daraus resultiert das spezifische Quellverhalten der Membran. Die stärkere Quellung der Stützschiicht im Vergleich zur aktiven Schicht führt bei der Membran PERVAPTM2255-70 unter Quelleinwirkung zu einer Aufwölbung der Breitseiten in Richtung der aktiven Schicht.

Nach den Versuchen weisen die verwendeten Membranen speziell auf der aktiven Schicht gelbliche Verfärbungen auf. Dieser Sachverhalt konnte schon von Winkler [1] und Forstinger [26] beobachtet werden. Es wurde festgestellt, dass die O-Ring-Dichtungen des Membranmodules bei Kontakt mit der MeOH/MeOAc-Mischung für die Verfärbung verantwortlich sind. Die Verfärbungen haben keinerlei Einfluss auf die Trennwirkung und sind rein visueller Natur.

Abbildung 20 zeigt die aktive Schicht einer neuen PERVAPTM2255-70 Membran im Vergleich zu einer bereits im Versuch verwendeten und verfärbten Membran gleichen Typs. In Abbildung 21 sind die rückseitigen Trägerschichten dieser Membranen dargestellt.

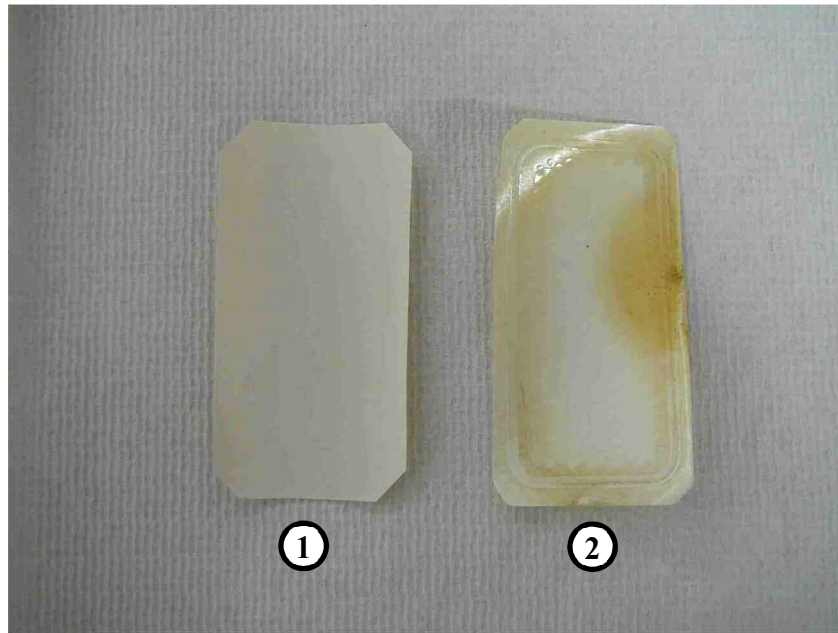


Abbildung 20: Vergleich der aktiven Schicht einer neuen PERVAP™ 2255-70 Membran (1) mit einer bereits im Versuch verwendeten Membran gleichen Typs (2)

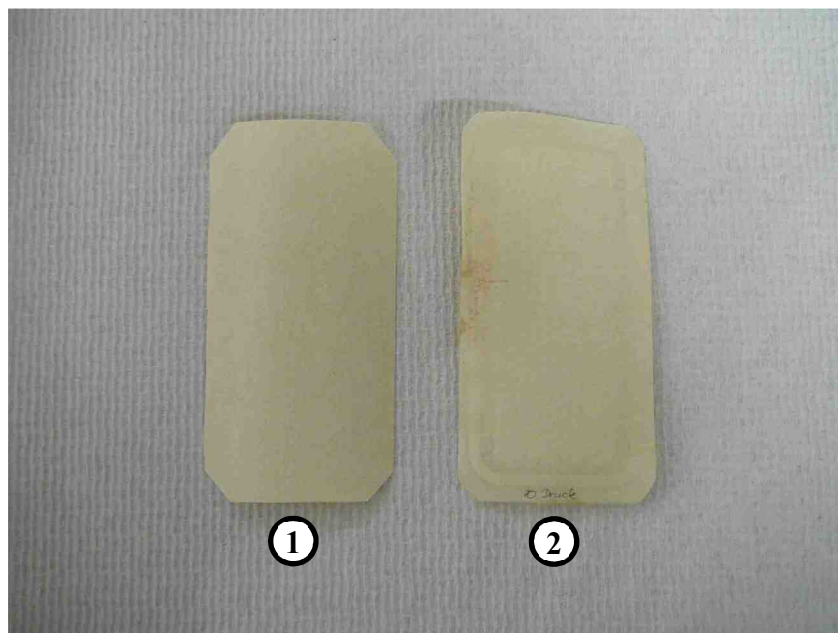


Abbildung 21: Vergleich der Stützschrift einer neuen PERVAP™ 2255-70 Membran (1) mit einer bereits im Versuch verwendeten Membran gleichen Typs (2)

4.2.4 Versuchsvorbereitung und Quellungseinfluss

Für alle Versuche wird eine einheitliche Vorbehandlung gewählt. Je weniger gequollen die Membran ist, desto geringer sind die Permeatflüsse. Das Quellverhalten von Membranen ist ein wichtiger Einflussfaktor auf die Trennwirkung. Die Vorquellung der Membranen ist somit von entscheidender Bedeutung. Für vergleichbares Quellungsverhalten in den Versuchen muss auch vergleichbar vorgequollen werden. Deshalb wird jede Membran vor Einbau in das Membranmodul für 3 Tage in einem MeOH/MeOAc-Gemisch mit einem Mischungsverhältnis von 50/50 Gew% vorgequollen.

Die Membranen werden nur einmal pro Woche ausgetauscht. Die gesamte Versuchsreihe der jeweiligen Woche wäre verfälscht, würde die Membran Nacht für Nacht austrocknen. Deshalb muss für eine kontinuierliche Benetzung der Membran mit Flüssigkeit im Membranmodul gesorgt werden. Dazu wird das Nadelventil nach Versuchsende geschlossen und der Vorlagebehälter mit dem im Gemisch eingetauchten Feedschlauch über Nacht stehen gelassen. Dadurch kann der Verbleib des Restgemisches im dichten System sichergestellt werden.

Testweise werden Quellungsversuche mit anderen Quellzeiten durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede zwischen Permeatfluss und Selektivität. Gleiche Quellzeiten haben hingegen einheitlichen Einfluss auf die Trenncharakteristik (siehe Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Quellzeiteinfluss

Quellzeit	Trennfaktor für MeOH bei einem MeOH/MeOAc-Feedgemisch im Mischungsverhältnis von 50/50 Gew%	Gesamtfluss
[d]	[-]	[g h⁻¹]
1	3,41	4,22
3	3,55	6,83
3	3,76	6,82
7	2,23	7,06

4.2.5 Anfahren der Anlage

Der Anfahrvorgang dauert je nach Umgebungstemperatur und gewünschter Betriebstemperatur bis zu einer Stunde. Zu Beginn werden die Heizkreisläufe auf Temperatur gebracht. Gleichzeitig wird die Kühlwasserzufuhr für den Kondensatorkreislauf gestartet. Der Kryostat für die zwei Kühlfallen wird auf eine Temperatur von -45°C eingestellt und der Kryostat der Vakuumpumpe auf -10°C eingestellt.

Sobald die Heizplatten eine Temperatur größer als die gewünschte Betriebstemperatur erreichen, werden die zwei Pumpen für die Heizkreisläufe in Betrieb genommen. Nun erfolgt das Aufheizen des Plattenwärmetauschers und des Membranmoduls. Bei Erreichen einer ausreichend hohen Temperatur werden der Rührer im Vorlagebehälter und die Feedpumpe gestartet. Über das Nadelventil wird der Feeddruck nun auf 1,5 bar bei 40 bzw 50°C Betriebstemperatur und 2 bar bei 60°C Betriebstemperatur eingestellt.

Die Pumpen werden nun so geregelt, dass die Feedtemperatur (gemessen nach Verlassen des Plattenwärmetauschers) und die Retentattemperatur (gemessen nach Verlassen des Membranmoduls) der Betriebstemperatur entsprechen. Erst dann wird die Vakuumpumpe gestartet und der gewünschte Unterdruck eingestellt. Durch Öffnen des Dreiwegeventils startet der Pervaporationsvorgang und das Permeat wird in der Anfahrkühlfalle kondensiert. Das Vakuum muss über das Fremdluftventil nachgeregelt werden.

Bei Erreichen von konstanten Bedingungen wird die Anlage 10 Minuten lang gespült, um die für die Benetzung der Membran notwendigen Reste an Flüssiggemisch aus dem System zu entfernen. Beim Einbau einer neuen Membran ist diese Spülung nicht notwendig.

4.2.6 Allgemeine Versuchsdurchführung

Generell wird die pervaporative Trennung des jeweiligen Komponentengemisches bei festgelegtem Feeddruck, Feedtemperatur und Permeatdruck über den ganzen Konzentrationsbereich untersucht. Je nach den beteiligten Komponenten variiert die Anzahl der untersuchten Betriebspunkte und die Wahl der Betriebsparameter. Die gesuchten Werte pro Betriebspunkt sind der Permeatfluss, die Feed- und die Permeatzusammensetzung.

Das Permeat wird in der Versuchskühlfalle kondensiert und gravimetrisch mit einer Standardabweichung von 0,1% bestimmt. Die Feed- und die Permeatzusammensetzung werden mittels Gaschromatographie (GC) analysiert. Die Feedspannung wird so gewählt, dass ein Durchfluss von 15 ml/min gewährleistet werden kann. Die Membranfläche beträgt 27,5 cm².

Während des Anfahrvorgangs der Anlage werden zwei Vorlagebehälter mit jeweils 300 g Feedgemisch der Zusammensetzung des untersuchten Betriebspunktes vorbereitet. Zudem wird das Leergewicht der Versuchskühlfalle bestimmt. Vor jedem Versuch mit veränderter Zusammensetzung des Feedgemisches wird mit dem vorgelegten Gemisch 1,5 h lang in die Anfahrkühlfalle vorkonditioniert. Ist die Vorkonditionierung abgeschlossen wird der Vorlagebehälter ausgetauscht und der Versuch gestartet. Beim Austausch der Behälter wird die Feedpumpe kurz abgeschaltet, um nicht Luft in den Kreislauf zu pumpen.

Für den Versuchsstart müssen das Dreiwegeventil wieder auf die Versuchskühlfalle gestellt, die Feedpumpe eingeschaltet und gleichzeitig die Protokollierung der Messwerte im Programm LabVIEW gestartet werden. Für die Bestimmung der Feedzusammensetzung mittels GC Analyse wird eine Probe aus dem Vorlagebehälter gezogen. Die Versuchsdauer beträgt 1,5 h. Für konstante Betriebsparameter werden die Pumpen und die Ventile für den Feed- und den Permeatdruck ständig nachgeregelt.

Bei Versuchsende wird das Dreiwegeventil wieder auf die Anfahrkühlfalle umgestellt und die Protokollierung in LabVIEW beendet. Die Versuchskühlfalle mit dem kondensierten Permeat wird nun gewogen. Aus ihrem Inhalt werden zwei Proben für die GC Analyse genommen. Meistens wird pro Tag ein zweiter Versuch an einem neuen Betriebspunkt mit veränderter Gemischzusammensetzung durchgeführt. Die neuen Feedgemische werden schon während des vorigen Versuches vorbereitet. So kann die zehnminütige Spülung und die Vorkonditionierung des zweiten Versuches direkt nach Ende des ersten Versuches gestartet werden.

Die Betriebsparameter unterscheiden sich abhängig von den beteiligten Gemischkomponenten. Folgend sind die Betriebsparameter und die untersuchten Betriebspunkte der durchgeführten Versuche kurz aufgelistet.

4.2.7 MeOH/MeOAc-Gemisch bei 50 °C

Im Fall des MeOH/MeOAc-Gemisches werden die Gemischzusammensetzungen für jeden Betriebspunkt um jeweils 10 Gew% vom Reinstoff MeOH zu Reinstoff MeOAc variiert. Die Membranen werden über den gesamten Konzentrationsbereich untersucht. Der Reinstoff MeOAc wird aufgrund der fehlenden Auftrennung nicht bestimmt. Die Betriebsparameter sind in Tabelle 4-4 dargestellt.

Tabelle 4-4: Betriebsparameter MeOH/MeOAc bei 50 °C

Betriebstemperatur	50 °C
Feeddruck	1,5 bar
Permeatdruck	50 mbar

4.2.8 Temperatureinfluss auf das MeOH/MeOAc-Gemisch

Zur Bestimmung des Temperatureinflusses wird der gesamte Konzentrationsbereich in 10 Gew% Schritten bei veränderten Betriebstemperaturen von 40 °C bzw. 60 °C untersucht. Vor allem bei 60 °C führt dies zu einer Reihe von Änderungen. Durch die Erhöhung der Dampfdrücke muss zur Vermeidung der Kavitation der Feeddruck erhöht werden. Des Weiteren wird mit der Feedpumpe eine Durchflussmessung vorgenommen und die Pumpenspannung angepasst, um weiterhin einen konstanten Fluss von 15 ml/min gewährleisten zu können.

Tabelle 4-5: Betriebsparameter MeOH/MeOAc bei 40 °C und 60 °C

Betriebstemperatur	40 °C	60 °C
Feeddruck	1,5 bar	2 bar
Permeatdruck	50 mbar	50 mbar

4.2.9 Dreikomponentengemisch MeOAc/MeOH/H₂O bei 60 °C

Für die Wahl der Betriebspunkte wird die Veresterungsreaktion von Methanol und Essigsäure herangezogen (siehe Gleichung (4-3)). Die vollständige Umsetzung der Essigsäure wird vorausgesetzt. Laut Reaktionsgleichung werden 1 mol MeOH und 1 mol Essigsäure zu 1 mol H₂O und 1 mol Methylacetat umgesetzt. Bei Vorliegen von 2, 3 bzw 4 mol Methanol und 1 mol Essigsäure im Ausgangsgemisch bleiben 1, 2 bzw 3 mol MeOH im Reaktionsgemisch. Dies ergibt als Betriebspunkte drei unterschiedliche Zusammensetzungen des ternären Gemisches mit steigendem Methanolanteil. Aufgrund des im Vergleich zu den anderen Komponenten geringeren Dampfdrucks des Wassers wird der Permeatdruck auf 30 mbar verringert (siehe Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Betriebsparameter MeOAc/MeOH/H₂O bei 60 °C

Betriebstemperatur	60 °C
Feeddruck	2 bar
Permeatdruck	30 mbar

4.2.10 MeOH/H₂O-Gemisch bei 60 °C

Die Betriebsparameter entsprechen den Parametern in Tabelle 4-6. Es werden fünf in 20 Gew% Schritten über den Konzentrationsbereich variierte Betriebspunkte untersucht. Bei höheren H₂O-Anteilen im Feedgemisch kommt es zum Ausfrieren von H₂O in den Kühlfallen. Deshalb muss die Dauer der Versuche und der Vorkonditionierung entsprechend reduziert werden.

4.3 Gaschromatographische Analyse

Die im Rahmen dieser Masterarbeit notwendigen Analysen werden mit einem Gaschromatographen (GC) durchgeführt. Die Gaschromatographie ist eine Trennmethode, die hauptsächlich zur qualitativen und quantitativen Analyse von Gemischen verwendet wird. Dabei wird das Probengemisch im gas- bzw dampfförmigen Zustand zwischen zwei Phasen in einer Säule verteilt. Man arbeitet mit gasförmigen mobilen Phasen (Trägergase) und flüssigen oder festen stationären Phasen. Als Trägergase werden Inertgase, wie zum Beispiel Stickstoff, Wasserstoff oder Helium, eingesetzt. Die mobile Phase strömt an der stationären Phase vorbei. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen der Komponenten der Probe mit der stationären Phase, die zu unterschiedlichen stoffspezifischen Retentionszeiten führen. Heutzutage arbeitet man hauptsächlich mit Kapillarsäulen mit flüssigen stationären Phasen. Die Polarität der stationären Phase ist dabei der Polarität der Analyten möglichst ähnlich. Die entscheidenden Parameter für die Trennung der Komponenten sind einerseits ihre Siedepunkte und andererseits ihre Polarität. In einem GC können nur Analyten getrennt werden, die sich unzerstört verdampfen lassen. Der schematische Aufbau eines GC ist in Abbildung 22 dargestellt.

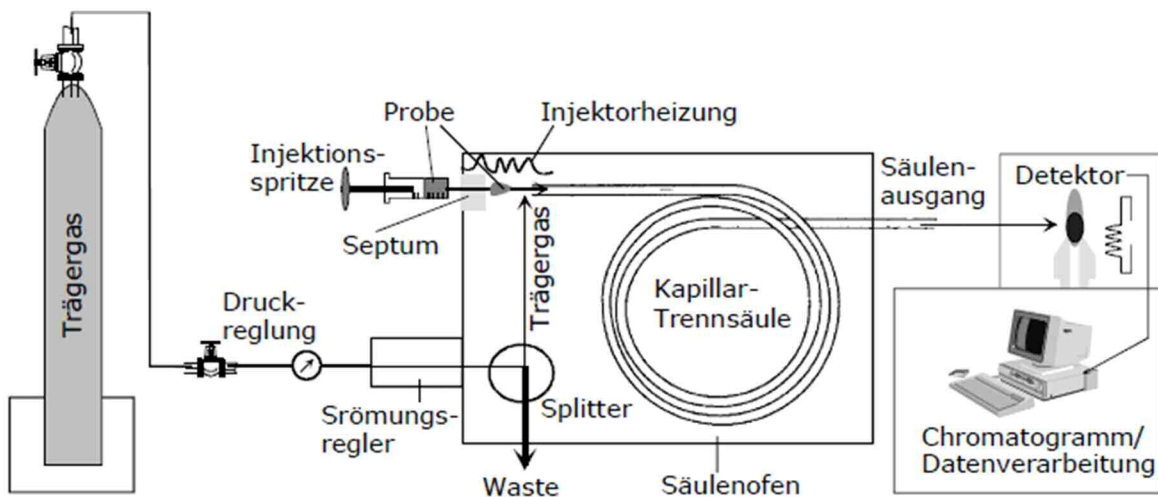


Abbildung 22: Schematischer Aufbau eines GC [25]

Detektoren erfassen die aufgetrennten Komponenten und ihre Retentionszeiten und erzeugen von der Konzentration/Stoffmenge abhängige Signale in Form von Peaks. Abbildung 23 zeigt ein entsprechendes Chromatogramm.

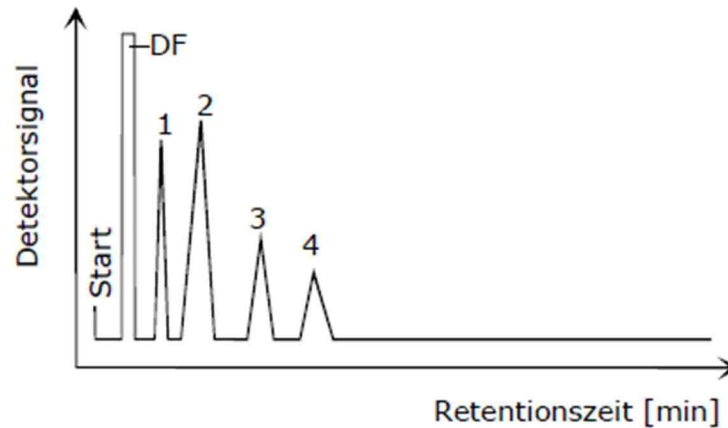


Abbildung 23: Schematische Darstellung eines Chromatogramms [25]

Man unterscheidet zwischen konzentrations- und massenempfindlichen Detektoren. Am häufigsten eingesetzt wird der massenempfindliche FID (Flammenionisationsdetektor). Er kann fast alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfassen. Wasser kann mit dem FID nicht detektiert werden. In einer vom Brenner erzeugten Wasserstoff-Luft-Flamme werden die nachzuweisenden Stoffe verbrannt und teilweise ionisiert. Solange nur Wasserstoff verbrennt, finden Radikalreaktionen statt und es werden keine Ionen gebildet. Bei organischen Substanzen kommt es zur Oxidation der kohlenstoffhaltigen Radikale und in weiterer Folge zur Ionisierung der Oxidationsprodukte. Es fließt ein zur Ionenanzahl proportionaler Strom, der detektiert wird.

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ist konzentrationsempfindlich und ist universell für alle Substanzen einsetzbar. Durch Nachteile wie z.B. eine geringere Empfindlichkeit gegenüber dem FID wird er meist für Substanzen höherer Konzentration eingesetzt, die der FID nicht erfassen kann. Dazu gehört Wasser. Die Detektion erfolgt über Messung der Änderungen der Wärmeleitfähigkeit des von der Säule kommenden Gasgemisches im Vergleich zum reinen Trägergas. [25] In Abbildung 24 ist der prinzipielle Aufbau des FID und des WLD ersichtlich.

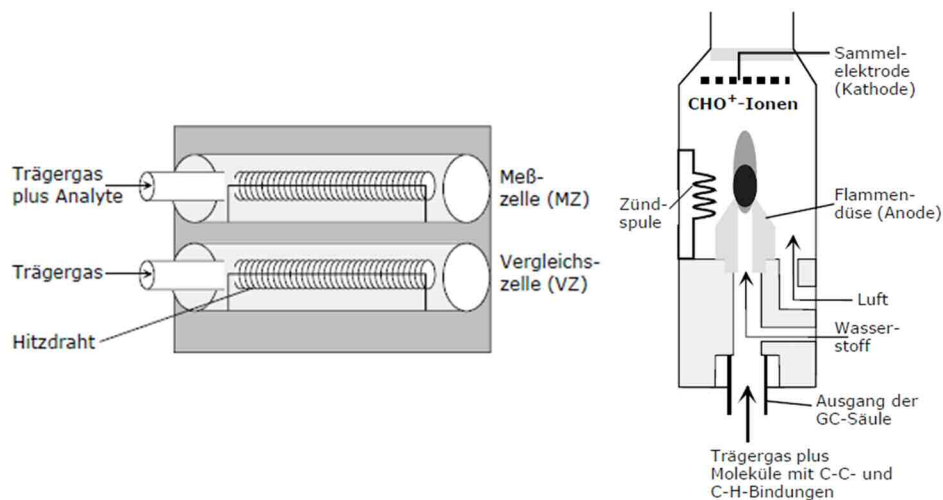


Abbildung 24: Prinzipieller Aufbau des WLD (linkes Bild) und des FID (rechtes Bild) [25]

Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Analyse der Proben mit einem Gaschromatographen des Typs Shimadzu GC-2010 Plus gearbeitet. Zusätzlich werden ein Shimadzu AOC-20i Auto Injector und ein AOC-20s Auto Sampler eingesetzt. Es wird ein Lauda ecoline RE 104 Kryostat verwendet, um in den Probenfläschchen eine konstante Temperatur von 5 °C zu gewährleisten. Die Analysen werden für MeOH und MeOAc mit dem Flammenionisationsdetektor und für H₂O mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchgeführt. Die Trennsäule besteht aus Quarzglas mit einer Länge von 30 m, einer mittleren Schichtdicke von 30 µm und einem Durchmesser von 0,53 mm. Es werden 4 µl pro Probe injiziert und mit Hilfe des Trägergases Helium zur Säule befördert. In Tabelle 4-7 und Tabelle 4-8 sind wichtige Betriebsparameter des Chromatographen und der Detektoren dargestellt.

Tabelle 4-7: Betriebsparameter Splitter

Trägergas	He
Injektionsvolumen	4 µl
Temperatur	240 °C
Druck	21,3 kPa
Gesamtfluss	139,8 ml min ⁻¹
Spülfluss	3 ml min ⁻¹
Split Verhältnis	30

Tabelle 4-8: Betriebsparameter der Detektoren

Temperatur	280 °C
Sampling Rate	40 ms
Flammenionisationsdetektor	
Makeup-Fluss	30 ml min ⁻¹
Wasserstoff-Fluss	40 ml min ⁻¹
Luft-Fluss	400 ml min ⁻¹
Wärmeleitfähigkeitsdetektor	
Strom	70 mA
Makeup-Fluss	8 ml min ⁻¹

4.4 Modellierung

Die Modellierung der Permeatflüsse und der Permeanzen wird in Excel durchgeführt und erfolgt mit den in Kapitel 3.6.2 angeführten Formeln. Für die experimentell bestimmten Werte der Feed- und Permeatzusammensetzung der einzelnen Komponenten werden Trendlinien erstellt. Auf der Abszisse wird der Molanteil der Komponente i im Feed ($x_{i,F}$) und auf der Ordinate der Molanteil der Komponente i im Permeat ($x_{i,P}$) aufgetragen. Mit den Trendliniengleichungen können die Wertepaare $x_{i,F}$ und $x_{i,P}$ in einer Auflösung von $\Delta x_{i,F}=0,5$ bestimmt werden. Aus diesen experimentell interpolierten Wertepaaren werden nun die Aktivitätskoeffizienten und in weiterer Folge die komponentenspezifischen Triebkräfte berechnet. Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird als Methode NRTL gewählt. Die entsprechenden NRTL Parameter und Stoffdaten sowie die Antoine Parameter befinden sich im Anhang. Die Sättigungsdampfdrücke p_i^s der einzelnen Komponenten werden mit Hilfe der Antoinegleichung ermittelt. (siehe Gleichung (4-4))

$$\log_{10} p_i^s = A - \frac{B}{C + T} \quad (4-4)$$

Mit Hilfe der Quellungstherme und der adaptierten Transportgleichung für die Komponente i aus Kapitel 3.6.2 kann die mittlere membranspezifische Permeanz \bar{Q}_i bestimmt werden. Dies gelingt über die Methode der minimalen Fehlerquadratsumme mittels Excel Solver. Dabei wird die willkürlich gewählte Permeanz so lange angepasst, bis die Quadrate der Differenzen der experimentell ermittelten Permeatflüsse mit den modellierten Permeatflüssen minimal werden. Man erhält daraus die modellierten Kurven der komponentenspezifischen Permeatflüsse.

5 Ergebnisse

Das folgende Kapitel beinhaltet die experimentellen und die modellierten Ergebnisse der im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Versuche sowie deren Interpretation. Es werden Gemische der in der Methylacetatsynthese auftretenden Komponenten MeOH, MeOAc und H₂O untersucht. Dafür wird ausschließlich die hydrophile Membran PERVAPTM2255-70 der Firma Sulzer Chemtech AG verwendet. Es wird davon ausgegangen, dass Essigsäure nahezu vollständig umgesetzt wurde.

Die aus den Versuchsreihen ermittelten Größen der Selektivität und des Permeatflusses geben Aufschluss über das spezifische Trennverhalten. Dabei wird auch der Temperatureinfluss auf die Trennwirkung des MeOH/MeOAc-Gemisches näher untersucht.

Bei der verwendeten hydrophilen Membran sorbieren bevorzugt polare Moleküle. Das Sorptionsverhalten ist umso besser, je ähnlicher die Polaritäten der permeierenden Komponente und der aktiven Schicht sind. Der Quellungsgrad der Membran wird hauptsächlich durch den Methanolanteil im Einsatzgemisch bestimmt. Das unpolare MeOAc hat keinen nennenswerten Einfluss auf das Quellverhalten. Die Barrierewirkung der aktiven Schicht wird durch eine verstärkte Quellung der aktiven Schicht reduziert. Die Molekülstruktur ist dann weniger dicht. Ein hoher MeOH-Gehalt im Feed führt zu einer verstärkten Quellung und einer reduzierten Barrierewirkung der aktiven Schicht. Daraus folgen einerseits eine geringere Anreicherung von MeOH im Permeat und andererseits steigende Permeatflüsse. Der Permeatstrom und die Selektivität sind also vom Quellungsgrad und von der vorliegenden Triebkraft abhängig.

Eine Modellierung erfolgt ausschließlich für die binären Einsatzgemische. Die Modellierung wird laut Kapitel 4.4 durchgeführt. Die jeweiligen Versuchsparameter sind detailliert im Kapitel 4.2 "Experimentelle Umsetzung" beschrieben.

5.1 Trennverhalten des MeOH/MeOAc-Gemisches bei 50 °C

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen das Trennverhalten des binären MeOH/MeOAc-Gemisches bei einer Feedtemperatur von 50 °C. In Abbildung 25 ist die Trenncharakteristik als Selektivitätsdiagramm dargestellt. Diese Darstellung entspricht der eines McCabe-Thiele Diagrammes. Auf der Abszisse ist der Massenanteil von MeOH im Feed und auf der Ordinate der jeweilige Massenanteil von MeOH im Permeat aufgetragen. Der Verlauf dieser experimentell ermittelten Messpunkte ist als strichlierte Trendlinie dargestellt. Des weiteren ist das Dampf-Flüssig Gleichgewicht bei atmosphärischen Bedingungen abgebildet. Dies erlaubt eine Aussage über die Trennwirkung des Systems.

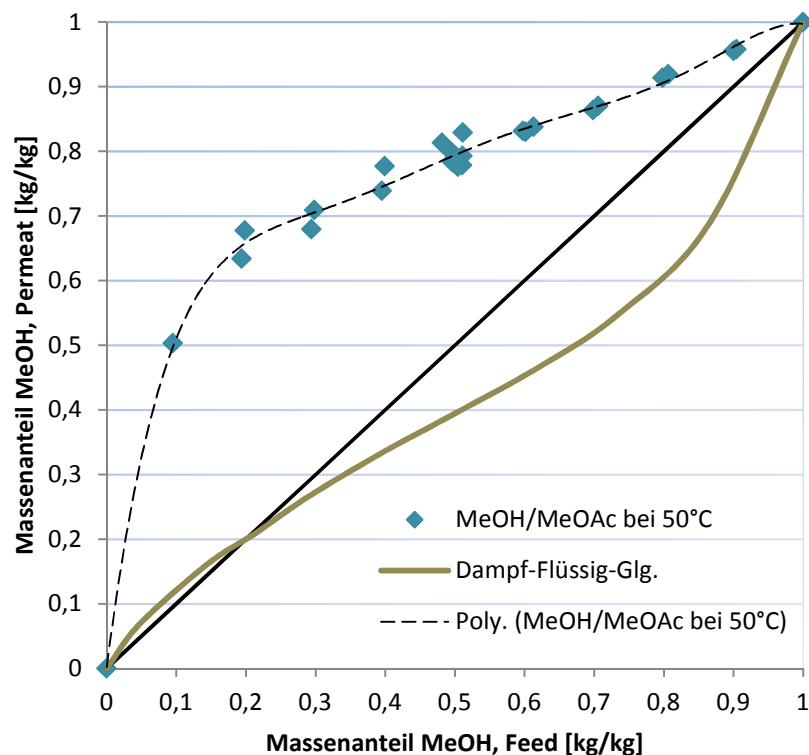


Abbildung 25: Selektivitätsdiagramm des MeOH/MeOAc-Gemisches
 $T = 50 \text{ °C}$, $p_{\text{permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $p_{\text{Feed}} = 1,5 \text{ bar}$; Membran PERVAPTM2255-70

Das Azeotrop bei einem Massenanteil von 19 Gew% MeOH kann ohne Probleme überwunden werden. Durch den bereits erwähnten Quellungseinfluss sinkt die Selektivität bei höheren Methanolgehalten. Die beste Trennwirkung wird im Bereich geringerer Methanolgehalte zwischen 10 und 30 Gew% erzielt. Das Maximum liegt in der Nähe des azeotropen Punktes.

Abbildung 26 zeigt eine alternative Darstellung zur Betrachtung der Selektivität und des Trennverhaltens des Systems. Dabei werden die Trennfaktoren über den Massenanteil MeOH im Feed aufgetragen.

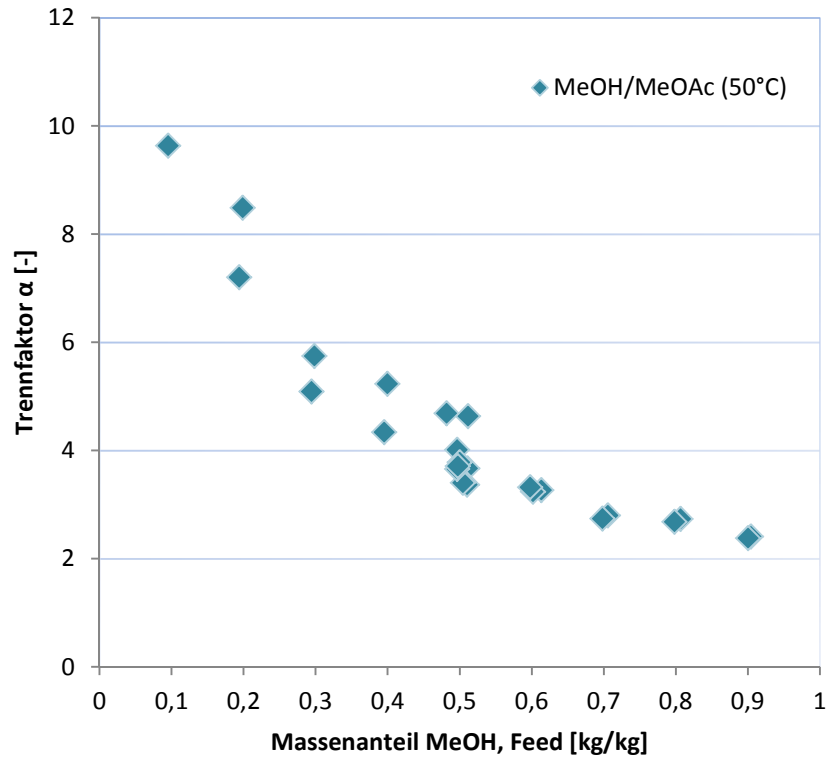


Abbildung 26: Trennfaktorverlauf des MeOH/MeOAc-Gemisches; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $p_{\text{Feed}} = 1,5 \text{ bar}$; Membran PERVAPTM2255-70

Der Trennfaktor bildet ein Verhältnis aus Permeat- und Feedzusammensetzung entsprechend Gleichung (3-1). Je größer der Trennfaktor, desto besser gelingt die Trennung und desto mehr MeOH wird im Permeat aufkonzentriert. Bei einem Trennfaktor von 1 findet keine Trennung statt.

Die Trennfaktoren steigen bei niedrigen Methanolgehalten im Bereich des Azeotrops weiter an. Durch die stärkere Barrierewirkung der aktiven Schicht, aufgrund des sinkenden Quellungsgrades der Membran, steigt auch die Selektivität. Die Maximalwerte des Trennfaktors liegen zwischen 10 und 30 Gew% Massenanteil MeOH.

Abbildung 27 zeigt die molbezogenen Permeatflüsse der Komponenten MeOH und MeOAc. Der Molanteil von MeOH im Feed ist auf der Abszisse gegen die jeweiligen Permeatflüsse der Komponenten auf der Ordinate aufgetragen. In der Abbildung werden die modellierten Werte mit den experimentellen Messpunkten verglichen.

Bei der Durchführung der Modellierung wurde das Modell für den Quellungseinfluss aus Kapitel 3.6.2 adaptiert. Der Exponent n aus Gleichung (3-25) wurde verändert. Statt des für hydrophile Polymermembranen vorgeschlagenen Wertes 2 wurde für den Exponent ein temperaturabhängiger Wert von $n=1,4$ bei 50 °C Feedtemperatur gewählt.

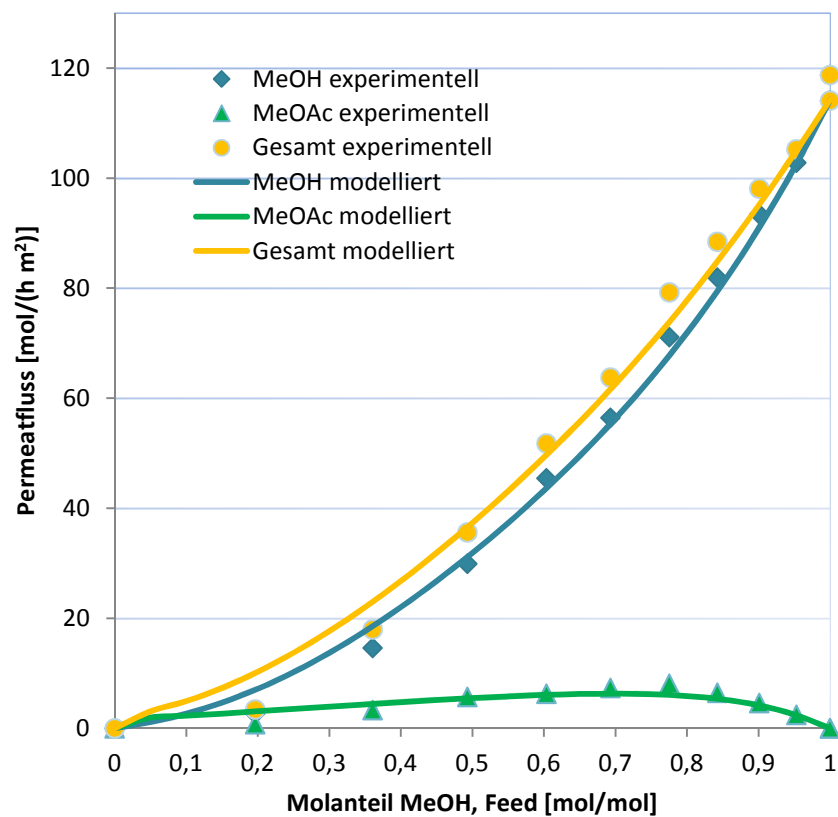


Abbildung 27: Modellierung der Permeatflüsse des MeOH/MeOAc-Gemisches
 $T = 50\text{ °C}$, $p_{\text{permeat}} = 50\text{ mbar}$, $p_{\text{Feed}} = 1,5\text{ bar}$; Membran PERVAPTM2255-70

Die Modellierung entspricht den experimentell ermittelten Messwerten. Der Methanolfluss steigt ab einem Molanteil MeOH von $0,1\text{ mol mol}^{-1}$ im Feed kontinuierlich an. Grund sind die immer ausgeprägtere Quellung der Membran und die Steigerung der Triebkraft. Der Methanolfluss ist im Bereich eines Molanteils kleiner $0,1\text{ mol mol}^{-1}$ aufgrund der geringen Quellung und der geringen Triebkraft äußerst niedrig.

Der Verlauf des Methylacetatflusses unterscheidet sich drastisch im Vergleich zum Methanolfluss. Bei geringen Konzentrationen von MeOH im Feed weist der Methylacetatfluss ein abflachendes Verhalten auf. Grund ist der dominierende Quellungseinfluss und die daraus resultierende Barrierewirkung der aktiven Schicht durch den geringen Quellungsgrad. Bei steigendem Methanolgehalt im Feed steigert sich aufgrund des Wechselspiels von Triebkraft und Quellungseinfluss auch der Methylacetatfluss. Der Verlauf des Methylacetatflusses flacht im Bereich niedriger Methylacetatanteile wieder ab. Grund ist die dominierend wirkende geringe Triebkraft für MeOAc aufgrund des geringen Methylacetatgehalts im Gemisch.

Der maximale Gesamtpermeatfluss beträgt $115 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. In Tabelle 5-1 sind die aus der Modellierung ermittelten Werte der mittleren Permeanzen und der mittleren Permselectivität abgebildet. Damit kann das Trennverhalten repräsentativ und unabhängig vom gewählten Quellungsterm dargestellt werden.

Tabelle 5-1: Mittlere Permeanzen und Permselectivitäten des MeOH/MeOAc-Gemisches bei 50 °C

Temperatur	\bar{Q}_{MeOH}	\bar{Q}_{MeOAc}	$\bar{S}_{\text{MeOH/MeOAc}}$
[°C]	[mol bar ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻²]	[mol bar ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
50	205	23,4	8,76

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Membran bei der entsprechenden Temperatur geeignet ist, MeOH im Permeat anzureichern.

5.2 Temperatureinfluss auf das Trennverhalten des MeOH/MeOAc-Gemisches

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen das Trennverhalten des binären MeOH/MeOAc-Gemisches bei Feedtemperaturen von 40 °C, 50 °C und 60 °C. In Abbildung 25 ist die Trenncharakteristik bei den entsprechenden Temperaturen als Selektivitätsdiagramm dargestellt. Auf der Abszisse ist der Massenanteil von MeOH im Feed und auf der Ordinate der jeweilige Massenanteil von MeOH im Permeat aufgetragen. Die Verläufe der experimentell ermittelten Messpunkte sind als strichlierte Trendlinien dargestellt. Des Weiteren ist das Dampf-Flüssig Gleichgewicht bei atmosphärischen Bedingungen abgebildet. Dies erlaubt eine Aussage über die Trennwirkung des Systems.

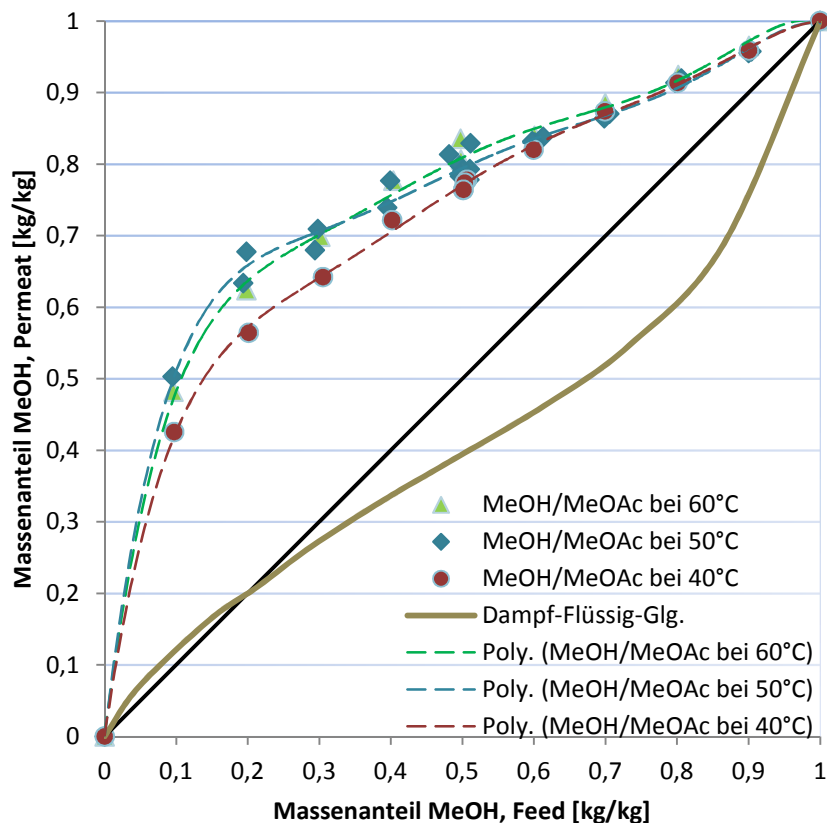


Abbildung 28: Temperatureinfluss auf das Trennverhalten des MeOH/MeOAc-Gemisches $T = 40/50/60$ °C, $p_{\text{permeat}} = 50$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 1,5$ bar bei 40/50 °C, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar bei 60 °C; Membran PERVAPTM2255-70

Bei allen drei Temperaturen kann das Azeotrop überwunden werden. Durch den bereits erwähnten Quellungsinfluss sinkt die Selektivität bei höheren Methanolgehalten. Die

beste Trennwirkung wird im Bereich geringerer Methanolgehalte zwischen 10 und 30 Gew% erzielt. Die Maximalwerte aller Verläufe liegen in der Nähe des azeotropen Punktes. Die Trenncharakteristik der Verläufe bei 50 °C und 60 °C stimmt annähernd überein. Nur der Verlauf bei 40 °C zeigt eine geringere Anreicherung von MeOH im Permeat.

Abbildung 29 zeigt eine alternative Darstellung zur Betrachtung der Selektivität und des Trennverhaltens des Systems. Dabei werden die Trennfaktoren bei Feedtemperaturen von 40 °C, 50 °C und 60 °C über den Massenanteil MeOH im Feed aufgetragen.

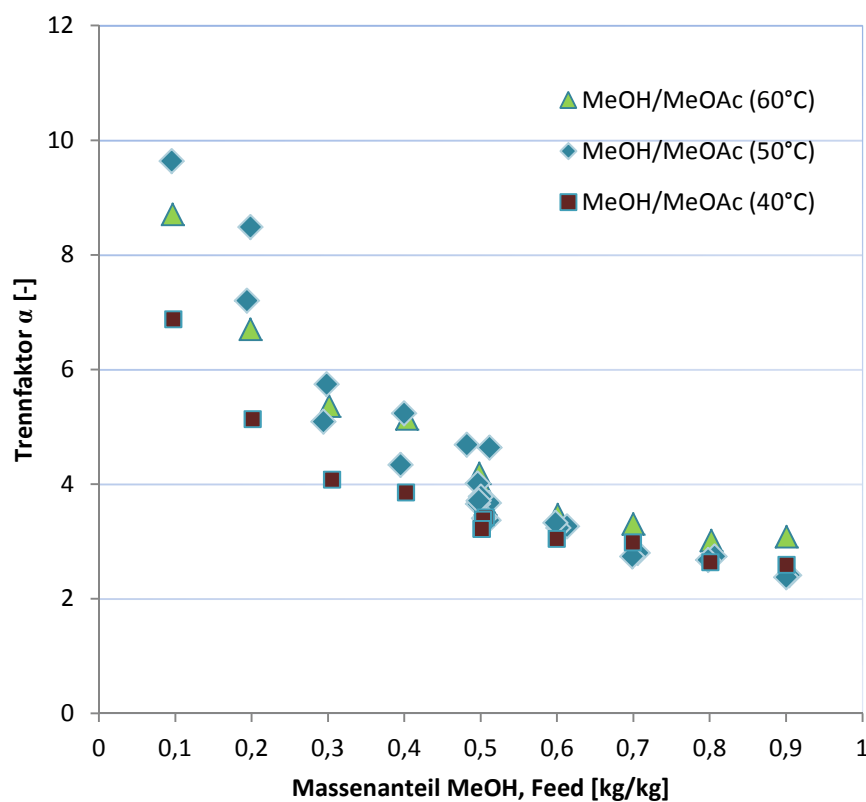


Abbildung 29: Trennfaktorverlauf des MeOH/MeOAc-Gemisches; T = 40/50/60 °C, $p_{\text{permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $p_{\text{Feed}} = 1,5 \text{ bar}$ bei 40/50 °C, $p_{\text{Feed}} = 2 \text{ bar}$ bei 60 °C; Membran PERVAPTM2255-70

Es bestätigt sich die in Abbildung 28 abgebildete Trenncharakteristik. Die Trennfaktoren steigen bei niedrigen Methanolgehalten im Bereich des Azeotrops weiter an. Durch die stärkere Barrierewirkung der aktiven Schicht, aufgrund des sinkenden Quellungsgrades der Membran, steigt auch die Selektivität.

Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen die molbezogenen Permeatflüsse der Komponenten MeOH und MeOAc bei Feedtemperaturen von 40 °C, 50 °C und 60 °C. Der Molanteil von MeOH im Feed ist auf der Abszisse gegen die jeweiligen Permeatflüsse der Komponenten auf der Ordinate aufgetragen. In der Abbildung werden die modellierten Werte mit den experimentellen Messpunkten verglichen.

Bei der Durchführung der Modellierung konnte das verwendete Modell für den Quellungseinfluss aus Kapitel 3.6.2 adaptiert werden. Der Exponent n aus Gleichung (3-25) wurde verändert. Statt des für hydrophile Polymermembranen vorgeschlagenen Wertes 2 wurden für den Exponent n die in Abbildung 32 dargestellten adaptierten temperaturabhängigen Werte gewählt. Sie betragen $n=1$ für 40 °C, $n=1,4$ für 50 °C und $n=1,8$ für 60 °C.

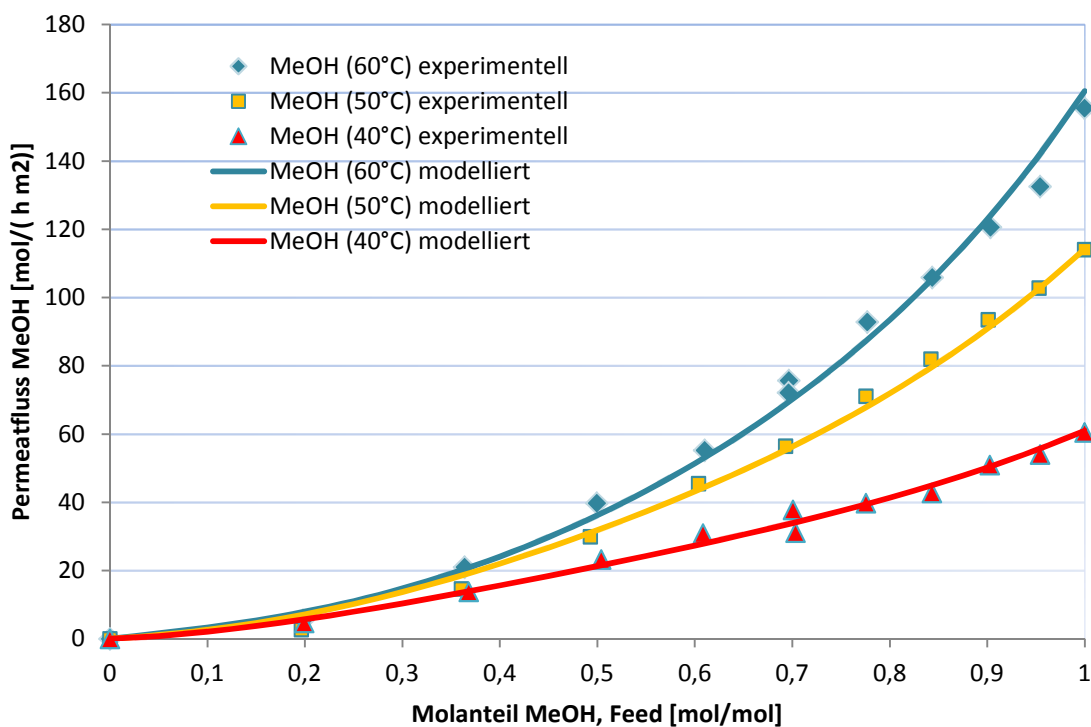


Abbildung 30: Temperatureinfluss auf den Permeatfluss von MeOH bei der Auftrennung des MeOH/MeOAc-Gemisches; $T = 40/50/60$ °C, $p_{\text{permeat}} = 50$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 1,5$ bar bei 40/50 °C, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar bei 60 °C; Membran PERVAPTM2255-70

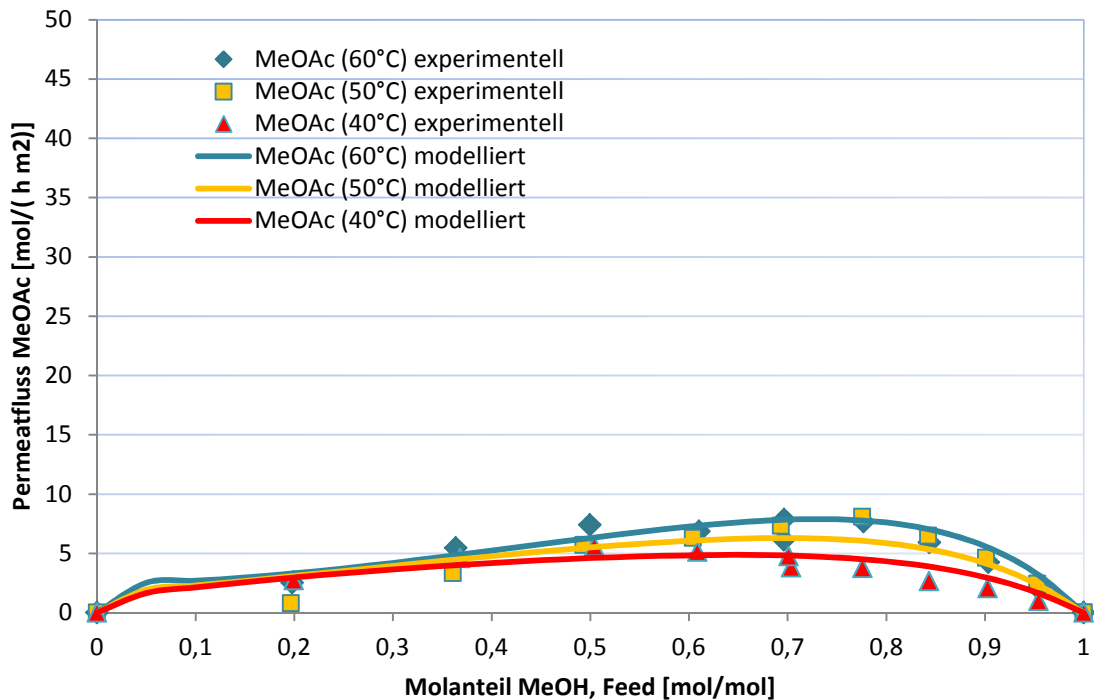


Abbildung 31: Temperatureinfluss auf den Permeatfluss von MeOAc bei der Auftrennung des MeOH/MeOAc-Gemisches; $T = 40/50/60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{permeat}} = 50\text{ mbar}$, $p_{\text{Feed}} = 1,5\text{ bar}$ bei $40/50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Feed}} = 2\text{ bar}$ bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; Membran PERVAPTM2255-70

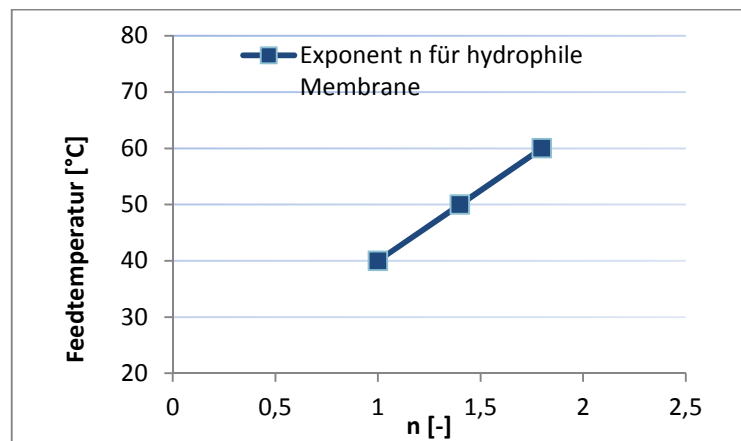


Abbildung 32: Temperaturabhängigkeit des Exponenten n für hydrophile Membrane

Die Modellierung entspricht den experimentell ermittelten Messwerten. Die Methanolflüsse steigen bei allen drei Temperaturen ab einem Molanteil an MeOH von 0,1 mol mol⁻¹ im Feed kontinuierlich an. Grund sind die immer ausgeprägtere Quellung der Membran und die Steigerung der Triebkraft.

Je höher die Temperatur desto höher sind auch die Permeatflüsse von MeOH. Der maximale Methanolfuss bei 50 °C beträgt 115 mol h⁻¹ m⁻² und ist um einen Faktor 1,9

größer als der maximale Methanolfluss bei 40 °C. Der maximale Methanolfluss bei 60 °C beträgt $156 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ und ist um einen Faktor 2,6 größer als jener bei einer Feedtemperatur von 40 °C. Der Methanolfluss ist im Bereich eines Molanteils kleiner 0,1 mol mol^{-1} aufgrund der geringen Quellung und der geringen Triebkraft äußerst niedrig.

Die Verläufe der Methylacetatflüsse unterscheiden sich drastisch von den Methanolflüssen. Bei geringen Konzentrationen von MeOH im Feed weisen die Methylacetatflüsse bei allen drei Feedtemperaturen ein abflachendes Verhalten auf. Grund ist der geringe Quellungseinfluss und die daraus resultierende Barrierewirkung der aktiven Schicht durch den geringen Quellungsgrad. Bei steigendem Methanolgehalt im Feed steigert sich aufgrund des Wechselspiels von Triebkraft und Quellungseinfluss auch der jeweilige Methylacetatfluss. Der Verlauf des Methylacetatflusses flacht im Bereich niedriger Methylacetatanteile wieder ab. Grund ist die geringe Triebkraft für MeOAc aufgrund des geringen Methylacetatgehalts im Gemisch.

Der Temperatureinfluss ist weniger stark ausgeprägt. Dennoch ist der maximale Methylacetatfluss von $7,6 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei 60 °C größer als die maximalen Methylacetatflüsse bei 40 °C und bei 50 °C.

5.2.1 Temperaturabhängigkeit der Permeanzen

In Tabelle 5-2 sind die aus der Modellierung ermittelten Werte der mittleren Permeanzen und der mittleren Permselektivität abgebildet. Damit kann das Trennverhalten repräsentativ und unabhängig vom gewählten Quellungsterm dargestellt werden.

Tabelle 5-2: Mittlere Permeanzen und Permselektivitäten des MeOH/MeOAc-Gemisches bei 40 °C, 50 °C und 60 °C

Temperatur	\bar{Q}_{MeOH}	\bar{Q}_{MeOAc}	$\bar{S}_{\text{MeOH/MeOAc}}$
[°C]	[$\text{mol bar}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$]	[$\text{mol bar}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$]	[-]
40	182,2	23,03	7,91
50	205	23,4	8,76
60	183,5	23,3	7,88

In der Literatur ist für den Fall der Entwässerung mit hydrophilen Membranen eine geringe Temperaturabhängigkeit der Permeanz dokumentiert. [4] Diese Ergebnisse zeigen ein ähnliches Verhalten. Die mittlere Permeanz und die mittlere Permselectivität von MeOH sind bei einer Feedtemperatur von 50 °C mit $205 \text{ mol bar}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ und 8,76 nur etwas größer als die entsprechenden Werte bei den anderen Temperaturen. Die Werte für MeOAc sind annähernd gleich.

Die Temperaturabhängigkeit der Permeanz und des Permeatflusses kann über einen Arrhenius Ansatz beschrieben und modelliert werden. Dafür wurden, wie in Kapitel 3.6.3 beschrieben, die Verläufe der Messwerte in Form von Geradengleichungen dargestellt. Aus Gleichung (3-27) und Gleichung (3-28) können die Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren berechnet werden. Die mit Hilfe des Arrhenius Ansatzes modellierten Werte der Permeanzen sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Betriebstemperatur ist auf der Abszisse und die entsprechende Permeanz auf der Ordinate aufgetragen. Sie stimmen mit den als Punkte abgebildeten experimentellen Werten gut überein.

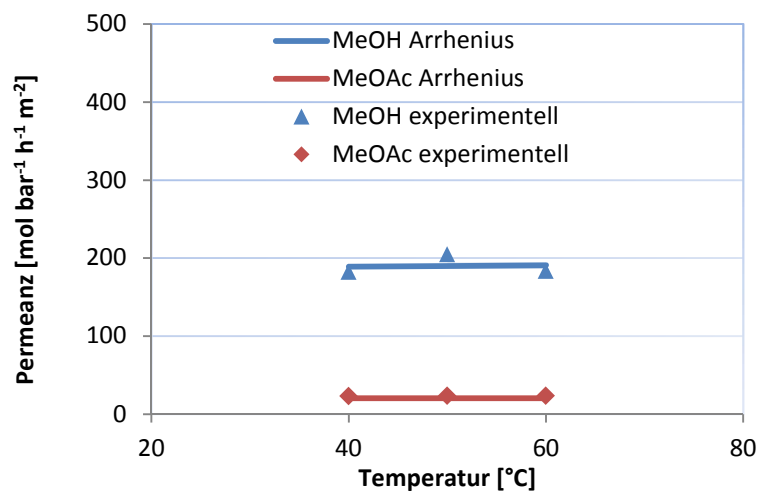


Abbildung 33: Temperaturabhängigkeit der Permeanzen des MeOH/MeOAc-Gemisches im Temperaturbereich 40/50/60 °C

Die Aktivierungsenergie des Permeatflusses ist für die Modellierung der Verdampfungsenthalpien der Reinstoffe interessant. Sie wird gemäß Gleichung (5-1) ausschließlich aus den temperaturabhängigen Permeatflüssen des Reinstoffes MeOH berechnet. Für reines MeOAc ist der Permeatfluss in den gewählten Versuchen messtechnisch zu gering. In Tabelle 5-3 sind die Aktivierungsenergie der Permeanz $E_{P,i}$,

die Aktivierungsenergie des Permeatflusses $E_{J,i}$, die Stoßfaktoren $A_{i,0}$ und $J_{i,0}$ sowie die Verdampfungsenthalpien dargestellt.

Tabelle 5-3: Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren des MeOH/MeOAc-Gemisches ermittelt im Temperaturbereich 40/50/60 °C

Komponente	$E_{P,i}$	$E_{J,i}$	$A_{i,0}$	$J_{i,0}$	Δh_V
[°C]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]
MeOH	0,410	41,069	0,221	450271	40,658
MeOAc	0,514	-	0,028	-	-

Die in der Literatur dokumentierte reale Verdampfungsenthalpie von MeOH beträgt 37 kJ mol⁻¹. [1] Die modellierte Verdampfungsenthalpie von MeOH beträgt 40,66 kJ mol⁻¹ und stimmt größenordnungsmäßig mit der realen Verdampfungsenthalpie von MeOH überein. Die Permeatflüsse steigen trotz gleichbleibender Permeanz an. Der Einfluss der Triebkräfte durch die größeren Dampfdrücke bei höherer Temperatur dominiert also gegenüber dem Einfluss der Permeanzen. Dies ist auch aus dem hohen $E_{J,i}$ Wert für MeOH ersichtlich.

5.3 Trennverhalten des ternären MeOAc/MeOH/H₂O-Gemisches bei 60 °C

Die Zusammensetzung der Einsatzgemische wird über die Veresterungsreaktion von Methanol und Essigsäure ermittelt. (siehe Kapitel 4.2.9) Man erhält die in Tabelle 5-4 dargestellten Betriebspunkte.

Tabelle 5-4: Feedzusammensetzungen der Betriebspunkte des ternären MeOAc/MeOH/H₂O-Gemisches bei 60 °C

Betriebspunkt	MeOH	MeOAc	H ₂ O
	[mol mol ⁻¹]	[mol mol ⁻¹]	[mol mol ⁻¹]
1	0,33	0,33	0,33
2	0,5	0,25	0,25
3	0,6	0,2	0,2

Zur anschaulichen Darstellung der Selektivität eines ternären Gemisches wurde für jeden Betriebspunkt ein eigenes Diagramm erstellt. Auf der Abszisse sind die Molanteile der einzelnen Komponenten der Feedfraktion aufgetragen. Die Ordinate enthält die korrespondierenden Molanteile der jeweiligen Komponente im Permeat. Liegt ein Messpunkt auf der x-y Diagonale, so hat sich der dazugehörige Molanteil der Komponente im Permeat gegenüber dem Feed nicht verändert. Eine Trennung der Komponente ist bei diesem Betriebspunkt nicht möglich.

Die Betriebspunkte 1, 2 und 3 sind in Abbildung 34, Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt. Die geringen Abweichungen der Messwerte der Feedzusammensetzungen von den Sollwerten sind auf Messungenauigkeiten bei der GC-Analyse zurückzuführen.

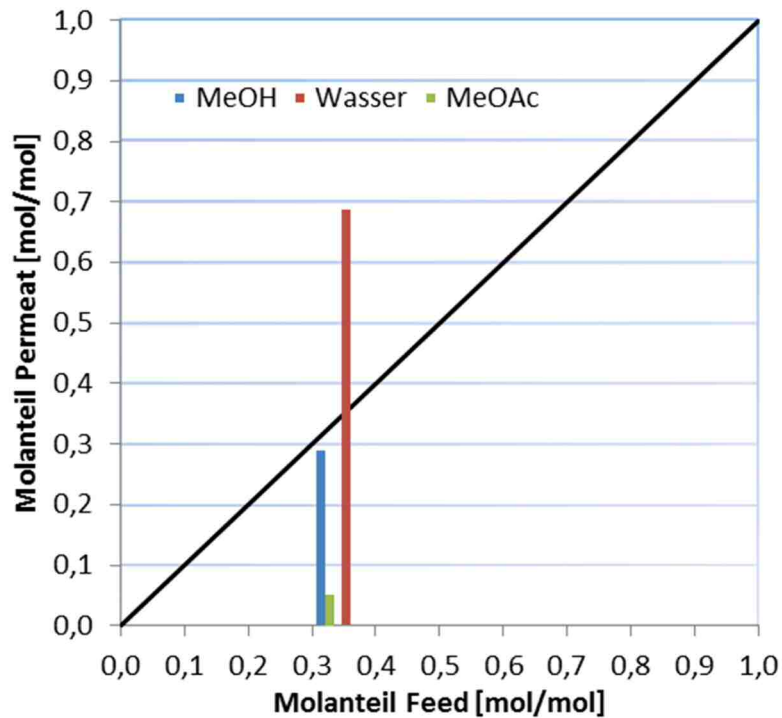


Abbildung 34: Trenncharakteristik des ternären MeOH/MeOAc/H₂O-Gemisches im Betriebspunkt 1; T=60 °C, p_{permeat} = 30 mbar, p_{Feed} = 2 bar; Membran PERVAPTM2255-70

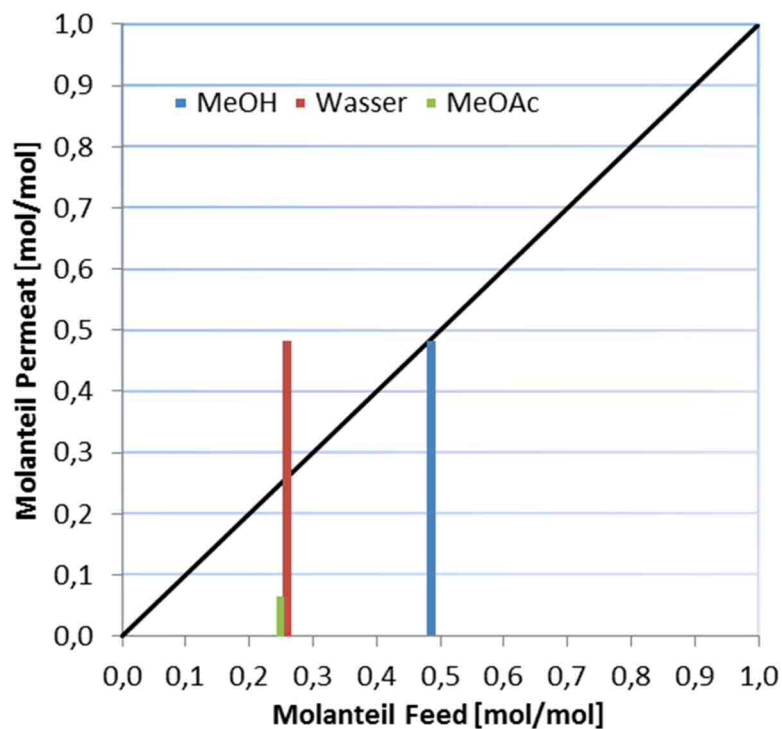


Abbildung 35: Trenncharakteristik des ternären MeOH/MeOAc/H₂O-Gemisches im Betriebspunkt 2; T=60 °C, p_{permeat} = 30 mbar, p_{Feed} = 2 bar; Membran PERVAPTM2255-70

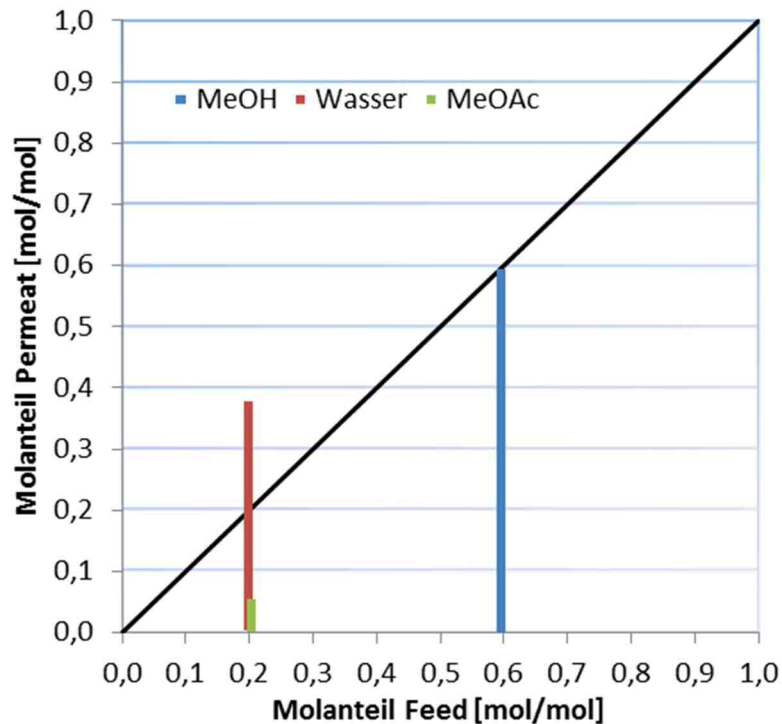


Abbildung 36: Trenncharakteristik des ternären MeOH/MeOAc/H₂O-Gemisches im Betriebspunkt 3; T=60 °C, p_{permeat} = 30 mbar, p_{Feed} = 2 bar; Membran PERVAP™2255-70

Der Methanolgehalt im Feed und Permeat bleibt in allen Betriebspunkten annähernd gleich. MeOH kann also offensichtlich aus dem ternären System nicht getrennt werden. Wasser und MeOAc können hingegen in allen Betriebspunkten getrennt werden. Das beste Trennverhalten kann im Betriebspunkt 1 beobachtet werden. Mit steigendem Methanolanteil im Feed verschlechtert sich die Trenncharakteristik von Wasser und MeOAc.

Die bei der Auftrennung des ternären Gemisches auftretenden Permeatflüsse wurden experimentell bestimmt und nicht modelliert. Sie sind in Abbildung 37 dargestellt. Auf der Abszisse ist der Massenanteil von MeOH im Feed und auf der Ordinate der korrespondierende Permeatfluss aufgetragen.

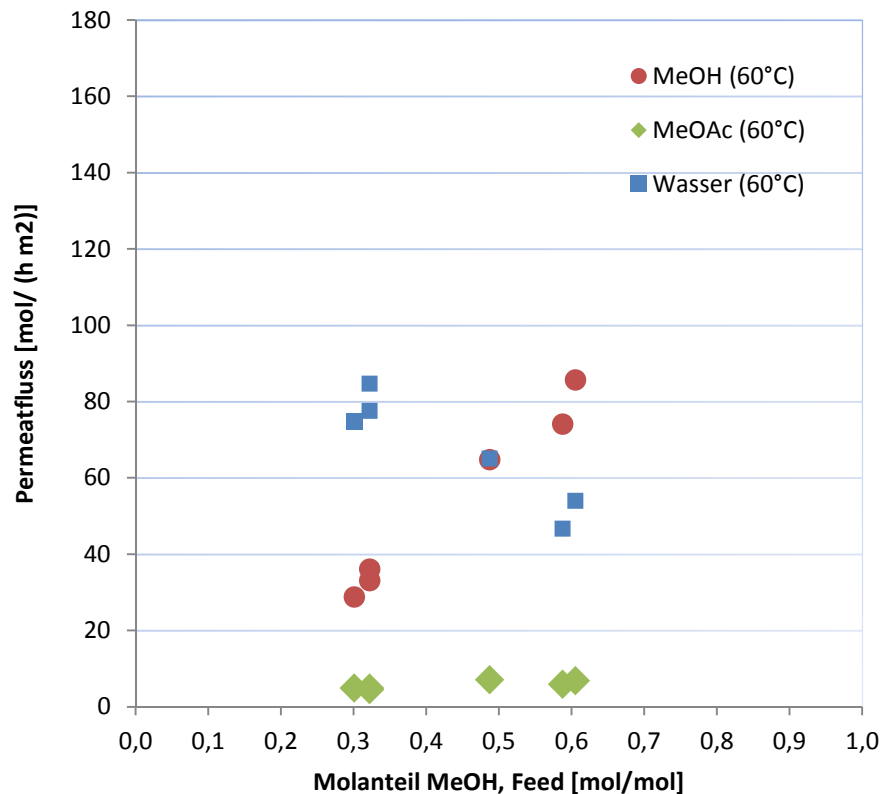


Abbildung 37: Experimentell ermittelte Permeatflüsse des MeOH/MeOAc/H₂O-Gemisches T = 60 °C, p_{permeat} = 30 mbar, p_{Feed} = 2 bar; Membran PERVAP™2255-70

Der Permeatfluss von H₂O sinkt mit steigendem Methanolanteil. Sein Maximum liegt mit einem Permeatfluss von rund 80 mol h⁻¹ m⁻² im Betriebspunkt 1, der auch die beste Trenncharakteristik aufweist. Der Permeatfluss von MeOAc entspricht in seinem ansteigenden und abflachenden Verlauf dem des Methylacetatflusses des binären MeOH/MeOAc-Gemisches bei 60 °C.

5.4 Trennverhalten des MeOH/H₂O-Gemisches bei 60 °C

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen das Trennverhalten des binären MeOH/H₂O-Gemisches bei einer Feedtemperatur von 60 °C. In Abbildung 38 ist die Trenncharakteristik als Selektivitätsdiagramm dargestellt. Auf der Abszisse ist der Massenanteil von MeOH im Feed und auf der Ordinate der jeweilige Massenanteil von MeOH im Permeat aufgetragen. Des Weiteren ist das Dampf-Flüssig Gleichgewicht bei atmosphärischen Bedingungen abgebildet. Dies erlaubt eine Aussage über die Trennwirkung des Systems.

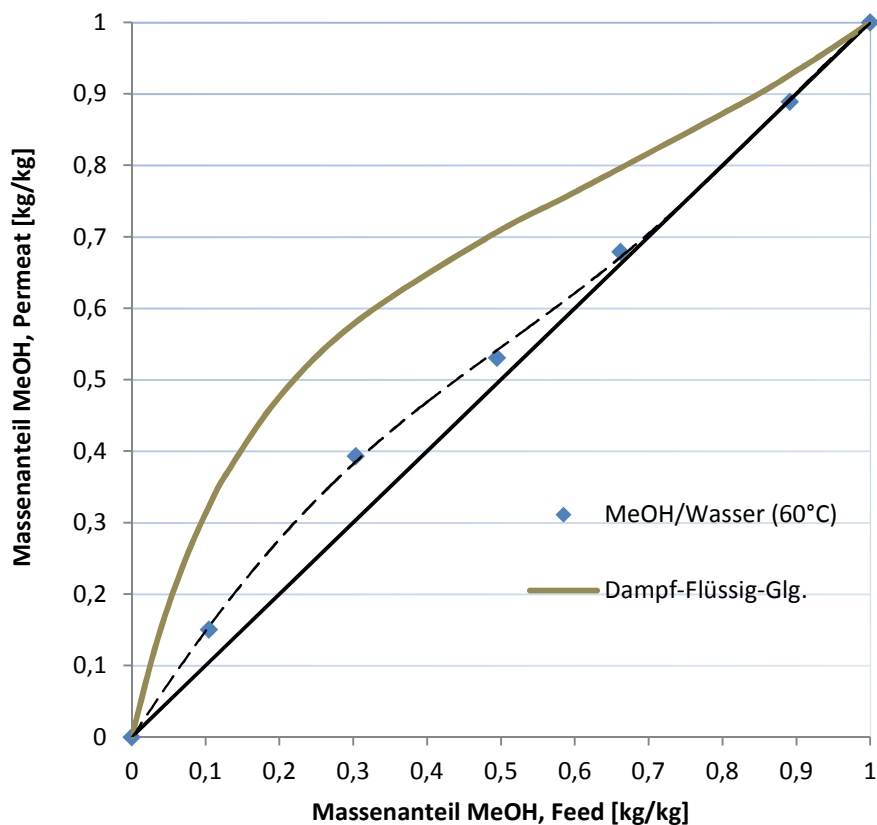
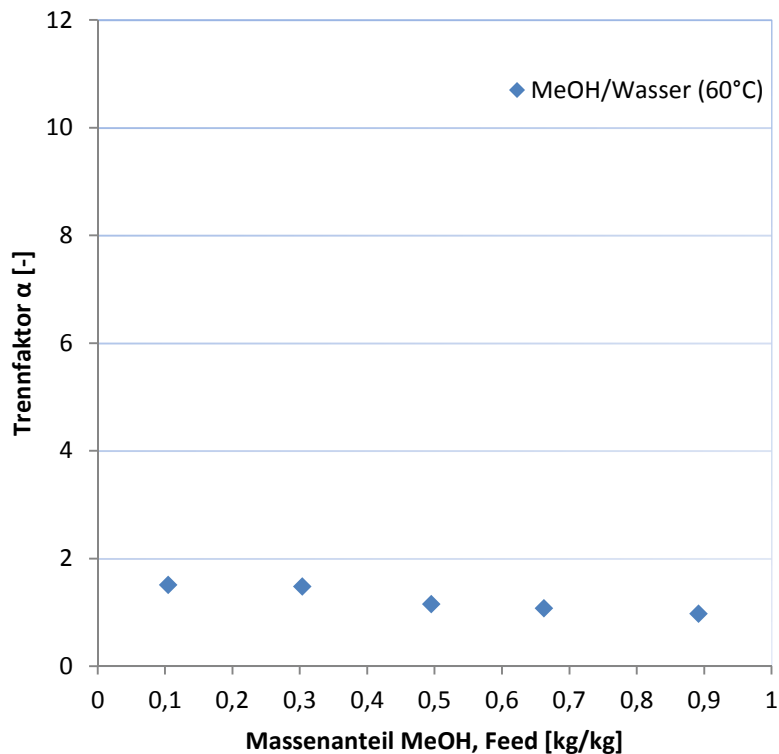


Abbildung 38: Selektivitätsdiagramm des MeOH/H₂O-Gemisches
T = 60 °C, p_{permeat} = 30 mbar, p_{Feed} = 2 bar; Membran PERVAP™2255-70

Wasser und MeOH weisen vergleichbare Quellungseigenschaften auf. Wasser ist stärker polar als MeOH und von der Molekülgröße her kleiner. Es hat aber eine im Vergleich zu MeOH etwas geringere Ähnlichkeit zur Polarität der aktiven PVA-Schicht. MeOH wird bei der Trennung bis zu einem Methanolanteil im Feed von 70 Gew% leicht bevorzugt.

Die in Abbildung 39 dargestellten Trennfaktoren zeigen ein ähnliches Bild. Die Trennfaktoren werden über den Massenanteil MeOH im Feed aufgetragen.

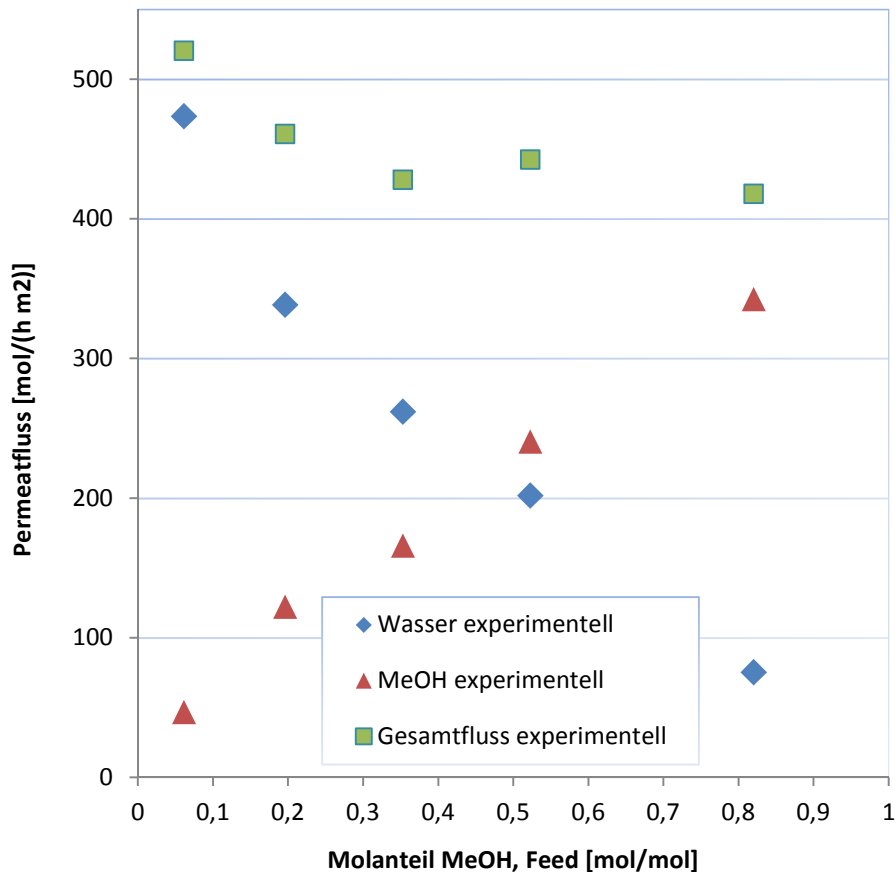


**Abbildung 39: Trennfaktorverlauf des MeOH/H₂O-Gemisches;
T = 60 °C, p_{permeat} = 30 mbar, p_{Feed} = 2 bar; Membran PERVAP™2255-70**

Die maximale Trennwirkung wird bei einem Methanolanteil im Feed von 30 Gew% erreicht. Der Trennfaktor bleibt dort mit einem Wert von 1,5 jedoch immer noch sehr gering.

Die insgesamt geringe Trennwirkung erklärt sich durch den starken Quellungseinfluss beider Komponenten auf die Membran. Dadurch wird die Barrierewirkung der Membran reduziert und die Selektivität sinkt. Steigt der Methanolanteil, wird die Barrierewirkung und in Folge die Selektivität noch weiter reduziert. Die Trennwirkung wird dann vernachlässigbar gering.

Abbildung 40 zeigt die molbezogenen Permeatflüsse der Komponenten MeOH und H₂O. Der Molanteil von MeOH im Feed ist auf der Abszisse gegen die jeweiligen Permeatflüsse der Komponenten auf der Ordinate aufgetragen. Im Diagramm sind die experimentellen Messwerte dargestellt. Die Modellierung war mit dem bekannten Modell für den Quellungseinfluss aus Kapitel 3.6.2 zu ungenau.



**Abbildung 40: Experimentell ermittelte Permeatflüsse des MeOH/H₂O-Gemisches
T = 60 °C, p_{permeat} = 30 mbar, p_{Feed} = 2 bar; Membran PERVAP™2255-70**

Der Gesamtpermeatfluss weist über den Konzentrationsbereich einen leicht abfallenden Verlauf auf. Bei hohen Wasseranteilen im Feedgemisch ist er etwas höher. Der Maximalwert des Gesamtpermeatflusses beträgt 520 mol h⁻¹ m⁻². Die hohen Permeatflüsse sind durch den starken Quellungseinfluss von MeOH und Wasser zu erklären. Die starke Quellung der Membran führt zu einer reduzierten Barrierewirkung der aktiven Schicht. Daraus folgen entsprechend hohe Permeatflüsse. Der Methanolfluss steigt annähernd linear mit steigendem Methanolanteil im Feedgemisch.

5.5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der pervaporativen Auftrennung des Systems Methylacetat/Methanol/Wasser. Es wurde mit einer hydrophilen Kompositmembran des Typs PERVAPTM2255-70 gearbeitet. Die stark polare Komponente Wasser und die polare Komponente Methanol sind selektiv für die aktive Polyvinylalkoholschicht der Membran. Es wurden Pervaporationsversuche mit den binären Gemischen MeOH/MeOAc und MeOH/Wasser sowie mit dem ternären Gemisch MeOAc/MeOH/Wasser durchgeführt. Zur Klassifizierung der Trennwirkung wurden die Permeatflüsse und die Selektivitäten bestimmt. Des Weiteren wurde für die Pervaporationsversuche des Gemischs MeOH/MeOAc eine Modellierung durchgeführt.

Das Trennverhalten des binären MeOH/MeOAc-Gemisches wurde bei Feedtemperaturen von 40 °C, 50 °C und 60 °C untersucht. Bei allen drei Temperaturen kann das Azeotrop überwunden werden. Durch den Quellungseinfluss sinkt die Selektivität bei höheren Methanolgehalten. Die Trenncharakteristik der Selektivitäten bei 50 °C und 60 °C stimmt annähernd überein. Der Verlauf der Selektivität bei 40 °C zeigt eine geringere Anreicherung von MeOH im Permeat. Die beste Trennwirkung wird im Bereich geringer Methanolgehalte zwischen 10 und 30 Gew% erzielt. Die Maximalwerte der Selektivitäten liegen in der Nähe des azeotropen Punktes.

Die Modellierung entspricht den experimentell ermittelten Messwerten. Bei der Durchführung der Modellierung konnte das verwendete Modell für den Quellungseinfluss aus Kapitel 3.6.2 adaptiert werden. Statt des für hydrophile Polymermembranen vorgeschlagenen Wertes 2 wurden für den Exponenten n adaptierte temperaturabhängige Werte gewählt. Sie betragen $n=1$ für 40 °C, $n=1,4$ für 50 °C und $n=1,8$ für 60 °C. Die Methanolflüsse steigen bei allen drei Temperaturen ab einem Molanteil MeOH von 0,1 mol mol⁻¹ im Feed kontinuierlich an. Je höher die Temperatur desto höher sind auch die Permeatflüsse von MeOH. Der maximale Methanolfluss bei 50 °C beträgt 115 mol h⁻¹ m⁻² und ist um einen Faktor 1,9 größer als der maximale Methanolfluss bei 40 °C. Der maximale Methanolfluss bei 60 °C beträgt 156 mol h⁻¹ m⁻² und ist um einen Faktor 2,6 größer als jener bei einer Feedtemperatur von 40 °C. Der Methanolfluss ist im Bereich eines Molanteils kleiner 0,1 mol mol⁻¹ aufgrund der geringen Quellung und der geringen Triebkraft äußerst niedrig.

In der Literatur ist für den Fall der Entwässerung mit hydrophilen Membranen eine geringe Temperaturabhängigkeit der Permeanz dokumentiert. [4] Die Versuchsergebnisse zeigen ein ähnliches Verhalten. Die mittlere Permeanz und die mittlere Permselectivität von MeOH sind bei einer Feedtemperatur von 50 °C mit $205 \text{ mol bar}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ und 8,76 nur etwas größer als die entsprechenden Werte bei den anderen Temperaturen. Die Werte für MeOAc sind annähernd gleich. Die in der Literatur dokumentierte reale Verdampfungsenthalpie von MeOH beträgt 37 kJ mol^{-1} . [1] Die modellierte Verdampfungsenthalpie von MeOH beträgt $40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ und stimmt größenordnungsmäßig mit der realen Verdampfungsenthalpie von MeOH überein. Die Permeatflüsse steigen trotz gleichbleibender Permeanz an. Der Einfluss der Triebkräfte durch die größeren Dampfdrücke bei höherer Temperatur dominiert also gegenüber dem Einfluss der Permeanzen.

Die Ergebnisse aus der Trennung des ternären MeOAc/MeOH/Wasser-Gemisches zeigen, dass der Methanolgehalt im Feed und Permeat in allen Betriebspunkten annähernd gleich bleibt. MeOH kann also offensichtlich nicht zufriedenstellend abgetrennt werden. Wasser und MeOAc können hingegen in allen Betriebspunkten getrennt werden. Das beste Trennverhalten kann im Betriebspunkt 1 beobachtet werden. Mit steigendem Methanolanteil im Feed verschlechtert sich die Trenncharakteristik von Wasser und MeOAc. Der Permeatfluss von H_2O sinkt mit steigendem Methanolanteil. Sein Maximum liegt mit einem Permeatfluss von rund $80 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ im Betriebspunkt 1. Der Permeatfluss von MeOH hat im Betriebspunkt 3 bei einem Methanolgehalt im Feed von 60 Mol% einen Wert von $85 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Das binäre Methanol-Wasser-Gemisch zeigt pervaporativ ein sehr schlechtes Trennverhalten, ist aber destillativ leicht trennbar. Die Trennfaktoren für MeOH liegen dort bei Werten von 1 bis 1,5.

Die maximale Trennwirkung wird bei einem Methanolanteil im Feed von 30 Gew% und einem Trennfaktor von 1,5 erreicht. Der Maximalwert des Gesamtpermeatflusses beträgt $520 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Der Methanolfluss steigt annähernd linear und der Permeatfluss des Wassers sinkt annähernd linear mit steigendem Methanolanteil im Feedgemisch. Der maximal gemessene Permeatfluss des Wassers beträgt $474 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei einem Wassergehalt von 94 Mol% im Feedgemisch. Der maximal gemessene Permeatfluss von MeOH beträgt bei einem Methanolgehalt von 82 Mol% im Feedgemisch $343 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

6 Quellen und Literaturverzeichnis

6.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Eastman-Kodak Verfahren nach Agreda [3].....	10
Abbildung 2: Ergebnisse der Pervaporationsversuche in Gew% MeOH im Feed und Permeat mit $T_{\text{Feed}} = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{Feed}} = 1,013 \text{ bar}$ und einem Feedstrom von 28 kg h^{-1} [8]	12
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Membrantrennverfahrens [4].....	14
Abbildung 4: Klassifizierung von Membranen [4]	17
Abbildung 5: Aufbau einer Sulzer PERVAP TM Kompositmembran [12].....	18
Abbildung 6: Plattenmodul [4].....	20
Abbildung 7: Prinzip eines Rohrmoduls [4].....	21
Abbildung 8: Grundschemata der Pervaporation [4].....	26
Abbildung 9: Technische Pervaporationsanlagen mit Vakuumblock oder direkter Verrohrung [4].....	27
Abbildung 10: Schematische Darstellung der grundlegenden Stofftransportmechanismen [4]	29
Abbildung 11: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der Gemische MeOH/MeOAc und MeOAc/H ₂ O bei $p=1 \text{ atm}$ [23, 24]	36
Abbildung 12: Siedediagramm des Gemisches MeOH/H ₂ O bei $p=1 \text{ atm}$ [23].....	37
Abbildung 13: Versuchsanlage in der Komplettansicht.....	38
Abbildung 14: Fließbild der Pervaporationsanlage.....	40
Abbildung 15: Versuchsanlage in der Detailansicht	41
Abbildung 16: Prozessleitsystem integriert in LabVIEW TM	41
Abbildung 17: Vakuumeinheit	42
Abbildung 18: Einzelteile des Membranmoduls	42
Abbildung 19: Zusammengebautes Membranmodul	43
Abbildung 20: Vergleich der aktiven Schicht einer neuen PERVAP TM 2255-70 Membran (1) mit einer bereits im Versuch verwendeten Membran gleichen Typs (2).....	45
Abbildung 21: Vergleich der Stützschiicht einer neuen PERVAP TM 2255-70 Membran (1) mit einer bereits im Versuch verwendeten Membran gleichen Typs (2)	45
Abbildung 22: Schematischer Aufbau eines GC [25]	51
Abbildung 23: Schematische Darstellung eines Chromatogramms [25]	52
Abbildung 24: Prinzipieller Aufbau des WLD (linkes Bild) und des FID (rechtes Bild) [25]	53
Abbildung 25: Selektivitätsdiagramm des MeOH/MeOAc-Gemisches $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{permeat}} =$ 50 mbar , $p_{\text{Feed}} = 1,5 \text{ bar}$; Membran PERVAP TM 2255-70	57
Abbildung 26: Trennfaktorverlauf des MeOH/MeOAc-Gemisches; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{permeat}} = 50$ mbar , $p_{\text{Feed}} = 1,5 \text{ bar}$; Membran PERVAP TM 2255-70	58
Abbildung 27: Modellierung der Permeatflüsse des MeOH/MeOAc-Gemisches $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $p_{\text{Feed}} = 1,5 \text{ bar}$; Membran PERVAP TM 2255-70.....	59

Abbildung 28: Temperatureinfluss auf das Trennverhalten des MeOH/MeOAc-Gemisches T = 40/50/60 °C, $p_{\text{permeat}} = 50$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 1,5$ bar bei 40/50 °C, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar bei 60 °C; Membran PERVAP TM 2255-70.....	61
Abbildung 29: Trennfaktorverlauf des MeOH/MeOAc-Gemisches; T = 40/50/60 °C, $p_{\text{permeat}} = 50$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 1,5$ bar bei 40/50 °C, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar bei 60 °C; Membran PERVAP TM 2255-70	62
Abbildung 30: Temperatureinfluss auf den Permeatfluss von MeOH bei der Auftrennung des MeOH/MeOAc-Gemisches; T = 40/50/60 °C, $p_{\text{permeat}} = 50$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 1,5$ bar bei 40/50 °C, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar bei 60 °C;.....	63
Abbildung 31: Temperatureinfluss auf den Permeatfluss von MeOAc bei der Auftrennung des MeOH/MeOAc-Gemisches; T = 40/50/60 °C, $p_{\text{permeat}} = 50$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 1,5$ bar bei 40/50 °C, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar bei 60 °C; Membran PERVAP TM 2255-70.....	64
Abbildung 32: Temperaturabhängigkeit des Exponenten n für hydrophile Membrane.....	64
Abbildung 33: Temperaturabhängigkeit der Permeanzen des MeOH/MeOAc-Gemisches im Temperaturbereich 40/50/60 °C	66
Abbildung 34: Trenncharakteristik des ternären MeOH/MeOAc/H ₂ O-Gemisches im Betriebspunkt 1; T=60 °C, $p_{\text{permeat}} = 30$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar; Membran PERVAP TM 2255-70	69
Abbildung 35: Trenncharakteristik des ternären MeOH/MeOAc/H ₂ O-Gemisches im Betriebspunkt 2; T=60 °C, $p_{\text{permeat}} = 30$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar; Membran PERVAP TM 2255-70	69
Abbildung 36: Trenncharakteristik des ternären MeOH/MeOAc/H ₂ O-Gemisches im Betriebspunkt 3; T=60 °C, $p_{\text{permeat}} = 30$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar; Membran PERVAP TM 2255-70	70
Abbildung 37: Experimentell ermittelte Permeatflüsse des MeOH/MeOAc/H ₂ O- Gemisches T = 60 °C, $p_{\text{permeat}} = 30$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar; Membran PERVAP TM 2255-70	71
Abbildung 38: Selektivitätsdiagramm des MeOH/H ₂ O-Gemisches T = 60 °C, $p_{\text{permeat}} = 30$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar; Membran PERVAP TM 2255-70	72
Abbildung 39: Trennfaktorverlauf des MeOH/H ₂ O-Gemisches; T = 60 °C, $p_{\text{permeat}} = 30$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar; Membran PERVAP TM 2255-70	73
Abbildung 40: Experimentell ermittelte Permeatflüsse des MeOH/H ₂ O-Gemisches T = 60 °C, $p_{\text{permeat}} = 30$ mbar, $p_{\text{Feed}} = 2$ bar; Membran PERVAP TM 2255-70	74

6.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Stoffeigenschaften von Methanol bei $p=1$ atm [18, 21].....	34
Tabelle 4-2: Stoffeigenschaften von Methylacetat [19, 20, 22]	35
Tabelle 4-3: Quellzeiteinfluss.....	46
Tabelle 4-4: Betriebsparameter MeOH/MeOAc bei 50 °C	49
Tabelle 4-5: Betriebsparameter MeOH/MeOAc bei 40 °C und 60 °C	49
Tabelle 4-6: Betriebsparameter MeOAc/MeOH/H ₂ O bei 60 °C.....	50
Tabelle 4-7: Betriebsparameter Splitter.....	53
Tabelle 4-8: Betriebsparameter der Detektoren.....	54
Tabelle 5-1: Mittlere Permeanzen und Permselectivitäten des MeOH/MeOAc-Gemisches bei 50 °C	60
Tabelle 5-2: Mittlere Permeanzen und Permselectivitäten des MeOH/MeOAc-Gemisches bei 40 °C, 50 °C und 60 °C	65
Tabelle 5-3: Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren des MeOH/MeOAc-Gemisches ermittelt im Temperaturbereich 40/50/60 °C	67
Tabelle 5-4: Feedzusammensetzungen der Betriebspunkte des ternären MeOAc/MeOH/H ₂ O-Gemisches bei 60 °C	68
Tabelle 7-1: NRTL Parameter [23, 24]	82
Tabelle 7-2: Antoine Parameter.....	82
Tabelle 7-3: Selektivitätsgrößen und Trennfaktoren MeOH/MeOAc bei 50 °C.....	83
Tabelle 7-4: Selektivitätsgrößen und Trennfaktoren MeOH/MeOAc bei 40 °C.....	84
Tabelle 7-5: Selektivitätsgrößen und Trennfaktoren MeOH/MeOAc bei 60 °C.....	84
Tabelle 7-6: Selektivitätsgrößen und Trennfaktoren MeOH/H ₂ O bei 60 °C	85
Tabelle 7-7: Selektivitätsgrößen MeOH/MeOAc/H ₂ O bei 60 °C	85
Tabelle 7-8: Permeatflüsse MeOH/MeOAc/H ₂ O bei 60 °C.....	85
Tabelle 7-9: Permeatflüsse MeOH/MeOAc bei 40 °C	86
Tabelle 7-10: Permeatflüsse MeOH/MeOAc bei 50 °C	86
Tabelle 7-11: Permeatflüsse MeOH/MeOAc bei 60 °C	87
Tabelle 7-12: Permeatflüsse MeOH/H ₂ O bei 60 °C.....	87

6.3 Literaturverzeichnis

- [1] Winkler T.; Prozessintensivierung am Beispiel der Methylacetatsynthese. Dissertation, TUGraz. 2013
- [2] Brinkmann T., Pingel H., Gmehling J.; Verhalten von Membranmaterialien für die Aufbereitung organischer Produktströme aus Reaktivrektifikationskolonnen. Chem.-Ing.-Tech. 80 (1-2). 157-164. 2008
- [3] Moritz P., Blagov S.; Heterogen katalysierte Reaktivdestillation: Methylacetat. Chem.-Ing.-Tech. 74. 1207-1219. 2002
- [4] Rautenbach R., Melin T.; Membranverfahren: Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung. Springer Verlag. 2007
- [5] Luis P., Amelio A.; Simulation and environmental evaluation of process design: Distillation vs hybrid distillation-pervaporation. Applied Energy 113, 565-575. 2014
- [6] Verhoef A., Degreve J.; Simulation of a hybrid pervaporation distillation process. Computers & Chemical Engineering 32, 1135-1146. 2008
- [7] Lipnizki F., Field R.W.; Pervaporation based hybrid process: A review of process design, applications and economics. Journal of Membrane Science 153, 183-210. 1999
- [8] Steinigeweg S., Gmehling J.; Transesterification process by combination of reactive distillation and pervaporation. Chemical Engineering and Processing 43, 447-456. 2004
- [9] Ten Elshof J.; Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids. Microporous and Mesoporous Materials 65 (2/3), 197-208. 2003
- [10] Gorri D., Ibanez R.; Comparative study of the separation of methanol-methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane. Journal of Membrane Science 280, 582-593. 2006
- [11] Xianshe Feng, Huang; Liquid Separation by membrane evaporation. Industrial and Engineering Chemical research 36 (4), 1048-1066, 1997
- [12] Sulzer Chemtech. Pervaporation and Vapor Permeation technology. Removal of Water and Methanol from organic solvents. 2013
- [13] Chapman P.D., Oliveira T.; Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. Journal of Membrane Science 318, 1-2, 5-37. 2008

- [14] Smitha B., Suhanya D.; Separation of organic-organic mixtures by pervaporation – a review. *Journal of Membrane Science* 241, 1-21. 2004
- [15] Huemer H.; *Chemische Thermodynamik I. Skriptum*, TUGraz. 2009
- [16] Huemer H., Wallek T.; *Chemische Thermodynamik II. Skriptum*, TUGraz. 2009
- [17] Pflieger M., Wallek T.; *Stoffdaten. Skriptum*, TUGraz. 2012
- [18] Fiedler E., Grossmann G.; Methanol. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim. Wiley VCH-Verlag, 2012
- [19] Cheung H., Tanke R.S.; Acetic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim. Wiley VCH-Verlag, 2012
- [20] Riemenschneider W., Bolt H.; Esters, Organic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim. Wiley VCH-Verlag, 2012
- [21] Stove Dieter; Solvents. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim. Wiley VCH-Verlag, 2012
- [22] Lee D.A.; Thermodynamic Properties of organic oxygen compounds. XIIIV. Vapour heat capacities and enthalpies of vaporization of methylacetate. *Journal Chem. Thermodynamics* 8, 1199-1203. 1976
- [23] Gmehling J., Onken U.; Aqueous-organic Systems. Supplement 1. *Chemistry data series: Vapor Liquid equilibrium data collection*, DECHEMA. 1998
- [24] Gmehling J., Arlt W.; *Chemistry data series: Vapor Liquid equilibrium data collection*, DECHEMA. 1982
- [25] Gey M.; *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Berlin Heidelberg. Springer-Verlag, 91-172. 2008
- [26] Forstinger M.; Pervaporation als prozessintensiviertes Werkzeug zur Auftrennung des Gemisches Methanol-Methylacetat. *Diplomarbeit*, TUGraz. 2012

7 Anhang

Folgend sind die aus der Literatur ermittelten NRTL Parameter und die dazugehörigen Gleichungen (7-1), (7-2) und (7-3) angeführt. x ist dabei der Flüssigmolanteil der Komponente i im Feed. [23, 24]

$$A_{12} = \Delta g_{12} \quad A_{21} = \Delta g_{21} \quad \tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{R \cdot T} \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{R \cdot T} \quad (7-1)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \cdot \tau_{12}) \quad \ln(\gamma_1) = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right) \right] \quad (7-2)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \cdot \tau_{21}) \quad \ln(\gamma_2) = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right) \right] \quad (7-3)$$

Tabelle 7-1: NRTL Parameter [23, 24]

NRTL	MeOAc (1), MeOH (2)	NRTL	MeOH (1), Wasser (2)
A12	174,9122 cal mol ⁻¹	A12	-260,487 cal mol ⁻¹
A21	553,0276 cal mol ⁻¹	A21	905,4128 cal mol ⁻¹
α_{12}	0,2974	α_{12}	0,2991

Tabelle 7-2: Antoine Parameter

Komponente	Tmin - Tmax [°C]	Antoine		
		A	B	C
MeOH	-23,25 – 77,69	4,18621	1156,43	219,69
MeOAc	-10,56 – 82,85	5,20277	1580,08	239,5
H ₂ O	15 - 84	8,0710	1730,63	233,426

Tabelle 7-3: Selektivitätsgrößen und Trennfaktoren MeOH/MeOAc bei 50 °C

Massenanteil		Trennfaktor
MeOH, Feed	MeOH, Permeat	
0,511	0,829	4,637
0,511	0,793	3,673
0,510	0,778	3,369
0,613	0,838	3,268
0,706	0,870	2,800
0,806	0,919	2,739
0,904	0,958	2,409
0,505	0,776	3,405
0,496	0,798	4,012
0,482	0,813	4,692
0,399	0,777	5,236
0,298	0,709	5,747
0,199	0,678	8,487
0,500	0,791	3,783
0,602	0,830	3,240
0,497	0,783	3,659
0,395	0,739	4,338
0,294	0,680	5,094
0,194	0,634	7,202
0,095	0,503	9,637
0,497	0,786	3,710
0,598	0,832	3,325
0,698	0,864	2,742
0,798	0,914	2,682
0,900	0,955	2,379

Tabelle 7-4: Selektivitätsgrößen und Trennfaktoren MeOH/MeOAc bei 40 °C

Massenanteil		Trennfaktor
MeOH, Feed	MeOH, Permeat	
0,507	0,778	3,422
0,599	0,820	3,049
0,700	0,874	2,985
0,801	0,914	2,639
0,900	0,959	2,593
0,501	0,764	3,222
0,503	0,774	3,384
0,402	0,722	3,859
0,305	0,642	4,084
0,201	0,564	5,137
0,097	0,426	6,877
0,501	0,764	3,222

Tabelle 7-5: Selektivitätsgrößen und Trennfaktoren MeOH/MeOAc bei 60 °C

Massenanteil		Trennfaktor
MeOH, Feed	MeOH, Permeat	
0,498	0,806	4,195
0,601	0,839	3,473
0,700	0,885	3,311
0,802	0,924	3,022
0,901	0,965	3,086
0,502	0,799	3,957
0,404	0,777	5,140
0,301	0,698	5,365
0,198	0,624	6,707
0,096	0,482	8,710
0,506	0,789	3,650

Tabelle 7-6: Selektivitätsgrößen und Trennfaktoren MeOH/H₂O bei 60 °C

Massenanteil		Trennfaktor
MeOH, Feed	MeOH, Permeat	
0,662	0,679	1,080
0,891	0,889	0,980
0,495	0,531	1,156
0,304	0,393	1,485
0,105	0,150	1,514

Tabelle 7-7: Selektivitätsgrößen MeOH/MeOAc/H₂O bei 60 °C

xMeOH, Feed	xMeOH, Permeat	xH ₂ O, Feed	xH ₂ O, Permeat	xMeOAc Feed	xMeOAc, Permeat
[mol mol ⁻¹]	[mol mol ⁻¹]	[mol mol ⁻¹]	[mol mol ⁻¹]	[mol mol ⁻¹]	[mol mol ⁻¹]
0,315	0,280	0,356	0,678	0,329	0,041
0,487	0,473	0,260	0,475	0,253	0,052
0,596	0,585	0,200	0,368	0,204	0,047

Tabelle 7-8: Permeatflüsse MeOH/MeOAc/H₂O bei 60 °C

xMeOH,Feed	JMeOAc	JMeOH	JH ₂ O
[mol mol ⁻¹]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]
0,322	4,942	36,184	84,747
0,487	7,140	64,856	65,069
0,605	6,845	85,722	53,992

Tabelle 7-9: Permeatflüsse MeOH/MeOAc bei 40 °C

xMeOH,Feed	JMeOH	JMeOAc
[mol mol ⁻¹]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]
0,704	31,097	3,829
0,776	39,752	3,767
0,843	42,763	2,661
0,903	50,924	2,077
0,954	53,992	0,995
1,000	60,493	0,000
0,000	0,000	0,000
0,701	37,785	4,765
0,609	30,886	5,147
0,504	23,252	5,602
0,368	13,770	4,598
0,200	4,688	2,734

Tabelle 7-10: Permeatflüsse MeOH/MeOAc bei 50 °C

xMeOH,Feed	JMeOH	JMeOAc
[mol mol ⁻¹]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]
0,693	56,419	7,328
0,604	45,464	6,304
0,493	29,889	5,701
0,361	14,622	3,346
0,197	2,669	0,784
0,000	0,000	0,000
0,776	71,113	8,096
0,842	81,934	6,483
0,901	93,445	4,622
0,953	102,823	2,431
1,000	114,062	0,000

Tabelle 7-11: Permeatflüsse MeOH/MeOAc bei 60 °C

xMeOH,Feed	JMeOH	JMeOAc
[mol mol ⁻¹]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]
0,696	75,681	7,863
0,777	92,795	7,676
0,844	105,913	5,930
0,904	120,557	4,259
0,954	132,472	2,051
1,000	155,487	0,000
0,696	72,066	6,137
0,610	55,269	6,873
0,499	39,711	7,417
0,364	20,957	5,466
0,198	5,413	2,518

Tabelle 7-12: Permeatflüsse MeOH/H₂O bei 60 °C

xMeOH,Feed	JMeOH	JH₂O
[mol mol ⁻¹]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]	[mol h ⁻¹ .m ⁻²]
0,523	240,715	201,891
0,820	342,523	75,422
0,353	166,155	261,871
0,196	122,484	338,396
0,061	47,038	473,424