

Masterarbeit

im Fachbereich Verfahrenstechnik der TU Graz

Anwendung organophiler Membranen in der Methylacetatsynthese

Magdalena Körbler

Merangasse 25/ 8010 Graz

Matrikelnummer: 0730538

Betreut von:

Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux

am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Juli 2012

Eidesstattliche Erklärung

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 17.07.2012

Magdalene Körbler
(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.

17.07.2012
date

Magdalene Körbler
(signature)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. M. Siebenhofer bedanken, der mich in sämtlichen organisatorischen Belangen unterstützt hat. Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Betreuerin Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. S. Lux, die immer ein offenes Ohr für meine Anliegen hatte. Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. T. Winkler für die Unterstützung im Labor und bei der Erstellung meiner Diplomarbeit und für das Schaffen einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre während dieser Zeit.

Zusammenfassung

Die Methylacetatsynthese mit konventionellen Verfahren (Rektifikation) stellt ein aufwändiges Trennproblem dar. Methylacetat bildet mit Methanol und mit Wasser jeweils ein Tiefsiedeazeotrop. Das als Reaktivdestillation ausgeführte Eastman Kodak Verfahren entspricht dem Stand der Technik in der Methylacetatsynthese [1]. Die Kombination von Reaktion mit Pervaporation ist eine ökonomisch vielversprechende Verfahrensalternative um die thermodynamischen Limitierungen zu überwinden.

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden drei organophile Membranen (POMS-05-119, PDMS-04-075, PERVAP™ 4060) hinsichtlich des Permeatflusses und des Trennvermögens untersucht. Die Charakterisierung der Membranen erfolgte anhand der Auftrennung des binären Gemisches Methylacetat/Methanol, welches das entscheidende Trennproblem darstellt. Methanol und Methylacetat zeigen bezüglich ihres Permeationsverhaltens größere Ähnlichkeit als das Gemisch Methylacetat/Wasser. Die Versuchsreihen wurden bei einer Temperatur von 50 [°C] durchgeführt. Der feedseitige Druck in der Pervaporationseinheit betrug 1,5 [bar]. Auf der Permeatseite lag ein Grobvakuum von 50 [mbar] an. Der Feeddurchfluss der Anlage betrug 15 ml/min. Die experimentell ermittelten Permeatflüsse wurden mit einem adaptierten Lösungs-Diffusionsmodell beschrieben.

Für die Membran PERVAP™ 4060 wurde ein maximaler Permeatdurchfluss von 62,05 [kg h⁻¹ m⁻²] erhalten. Bei der Membran PDMS-04-075 lag der maximale Permeatdurchfluss bei 52,38 [kg h⁻¹ m⁻²] und bei der Membran POMS-05-119 bei [30,85 kg h⁻¹ m⁻²]. Aus den Vorversuchen zeigte die Membran POMS-05-119 das größte Potential hinsichtlich einer industriellen Umsetzung. Entsprechend wurde für diese Membran der Temperatureinfluss zwischen 40 und 60 [°C] untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Permeanz wurde durch die Änderung der Permeanz, entsprechend einer Arrheniusbeziehung quantifiziert. Bei 50 [°C] zeigte die Membran die größte Selektivität.

Abstract

The synthesis of methyl acetate by means of conventional unit operations causes an sophisticated separation demand. Methyl acetate forms two low boiling azeotropes with methanol and with water. The bulk product methyl acetate is produced in large quantities based on the established Eastman Kodak process, which is performed in a reactive distillation column [1]. The combination of reaction and pervaporation is an economically promising alternative to overcome the thermodynamic limitations.

In this master thesis the permeate flux and the separating behaviour of three organophilic membranes (POMS-05-119, PDMS-04-075, PERVAP™ 4060) were investigated. The membranes were characterized by their ability to separate the binary mixture methyl acetate/methanol. This binary mixture is the bottleneck in the methyl acetate isolation. Methanol and methyl acetate are more similar in their permeation behaviour than methyl acetate and water. The experiments were carried out at a temperature of 50 [°C]. The feed pressure was fixed at 1.5 [bar]. The pressure on the permeate side was maintained at 50 [mbar]. The feed flow rate was 15 ml/min. The experimentally determined permeate fluxes were described by a modified solution-diffusion-model.

The maximum permeate flux for the membrane PERVAP™ 4060 was 62.05 [kg h⁻¹ m⁻²]. The maximum permeate flux for the membrane PDMS-04-075 was 52.38 [kg h⁻¹ m⁻²] and for the membrane POMS-05-119 it was 30.85 [kg h⁻¹ m⁻²]. The preliminary tests showed that the membrane POMS-05-119 has the greatest potential for an industrial application. The feed temperature was varied in a range of 40 and 60 [°C] to investigate the influence on the membrane performance. The temperature directly affects the permeance of each membrane. This dependency was described by an Arrhenius-type-equation. At 50 [°C] the membrane provided the best results concerning the selectivity.

1 Inhaltsverzeichnis

2	Einleitung.....	10
3	Stand der Technik.....	12
4	Theorie	16
4.1	Chemismus	16
4.2	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht	18
4.2.1	Allgemeines	18
4.2.2	Die Reinstoffe Methanol und Methylacetat	22
4.2.3	Das binäre Gemisch Methanol – Methylacetat	23
4.3	Pervaporation	25
4.3.1	Die Membran.....	27
4.3.2	Membranmodule	31
5	Experimenteller Teil	34
5.1	Versuchsanlage.....	34
5.2	Die Membraneinheit	37
5.3	Durchführung der Versuche	39
5.3.1	Bedienung der Anlage	40
5.4	Analytik.....	41
5.5	Membranen	45
6	Ergebnisse	48
6.1	Trenncharakteristik organophiler Membranen für das binäre Gemisch Methanol/Methylacetat	48
6.2	Vergleich der organophilen Membranen	54
6.3	Modellierung der Pervaporation mit organophilen Membranen	58
6.4	Ergebnisse der Modellierung.....	62
6.5	Untersuchung des Temperatureinflusses für die Membran POMS-05-119 zwischen 40 [°C] und 60 [°C]	65
6.5.1	Selektivitätskurven	65
6.5.2	Modellierung des Permeatflusses.....	66

6.5.3	Diskussion des Temperatureinflusses	69
6.6	Schlussfolgerung.....	72
7	Quellen- und Literaturverzeichnis.....	73
8	Anhang.....	76
8.1	Experimentelle Daten	76

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Eastman-Kodak-Verfahren, [1]	13
Abbildung 3: Verfahrensvarianten für die Kombination von Rektifikation und Pervaporation, [18]	15
Abbildung 4: Mechanismus der säurekatalytischen Veresterung, [2]	16
Abbildung 5: Energiediagramm einer chemischen Reaktion katalysiert und nichtkatalysiert, [3]	17
Abbildung 6: T-x-y-Diagramm des binären Systems Methanol-Methylacetat (p = 1,013 [bar]), [20]	24
Abbildung 7: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) des binären Gemisches Methanol-Methylacetat im x-y-Diagramm (p = 1,013 [bar]), [20]	24
Abbildung 8: Schema der Pervaporation	25
Abbildung 9: Pervaporationsanlage mit a) Vakuumblocke oder b) direkter Verrohrung, [6] .	26
Abbildung 10: Aufbau Kompositmembran, [8]	28
Abbildung 11: Vorgänge an einer dichten Membran, [6]	29
Abbildung 13: a) Aufbau Plattenmodul, b) fertiges Plattenmodul, [6]	32
Abbildung 14: Fließbild der Versuchsanlage	35
Abbildung 15: Gesamte Versuchsanlage unter dem Abzug	36
Abbildung 16: Prozessleitsystem integriert in LabVIEW“	36
Abbildung 17: Pervaporationseinheit zusammengebaut	37
Abbildung 18: Einzelteile der Pervaporationseinheit	38
Abbildung 20: Chromatogramm für eine Versuchsprobe	42
Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors (FID), [7]	43
Abbildung 22: Kalibrationskurve für Methylacetat	44
Abbildung 23: Kalibrationskurve für Methanol	44
Abbildung 24: POMS-05-119 a) Original aktive Schicht, b) Original Stützschiicht, c) Aktive Schicht nach Versuch, d) Stützschiicht nach Versuch	46
Abbildung 26: PERVAP™ 4060 a) Original aktive Schicht, b) Original Stützschiicht, c) Aktive Schicht nach Versuch, d) Stützschiicht nach Versuch	47
Abbildung 27: Selektivitätsdiagramm für PERVAP™ 4060 (P = 1,013 [bar])	49

Abbildung 28: experimenteller Permeatfluss für PERVAP™ 4060	50
Abbildung 30: experimenteller Permeatfluss für PDMS-04-075	52
Abbildung 31: Selektivitätsdiagramm für POMS-05-119 (P = 1,013 [bar])	52
Abbildung 35: Vergleich des Rückhaltevermögens R.....	56
Abbildung 38: Durchflussmodellierung PDMS-04-075	63
Abbildung 40: experimenteller Permeatfluss [$\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$] für POMS-05-119 bei 50 [°C] und 1,5 [bar]	64
Abbildung 41: Selektivitätsdiagramm für POMS-05-119 bei 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C].....	65
Abbildung 42: Durchflussmodellierung POMS-05-119 bei 40[°C]	66
Abbildung 43: Durchflussmodellierung POMS-05-119 bei 50[°C]	67
Abbildung 45: Trennfaktor α bei 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C]	68
Abbildung 46: Rückhaltevermögen R bei 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C]	69
Abbildung 47: Ergebnisse der Berechnung des Temperatureinflusses und experimentelle Permeanz.....	71

2 Einleitung

Essigsäuremethylester oder auch „Methylacetat“ kommt als Lösungsmittel in Klebstoffen, Farben oder Lacken vor. Auch in der Lebensmittelindustrie findet Methylacetat als Lösungsmittel Verwendung. Methylacetat wird durch die säurekatalytische Veresterung von Essigsäure mit Methanol hergestellt. Diese Gleichgewichtsreaktion hat eine sehr niedrige Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die Verwendung einer Säure als Katalysator wird die Methylacetatsynthese beschleunigt. Die Katalyse kann homogen (Schwefelsäure) oder heterogen erfolgen (Ionenaustauscherharze). Methylacetat bildet mit Wasser und Methanol Tiefsiedeazeotrope, weshalb die Methylacetatsynthese ein aufwändiges Trennproblem darstellt.

Das von Agreda 1984 [1] ausgearbeitete Patent zur Herstellung von Methylacetat mit Reaktivdestillation (Eastman Kodak Verfahren) gilt bis heute als Vorzeigebispiel der Prozessintensivierung. Dieses Verfahren setzt hohe Ansprüche an die Reinheit der Edukte. Die erhöhten Temperaturen innerhalb der Kolonne erhöhen den Anteil an Nebenreaktion (Bildung von Dimethylether und Wasser aus Methanol). Die Membrantechnik bietet potentielle Verfahrensalternativen in der Methylacetatsynthese. Die Pervaporation, welche eine Untergruppe der selektiven Permeation darstellt, entspricht in der Entwässerung von organischen Lösungsmitteln bereits dem Stand der Technik. Die Kombination von Reaktion und Pervaporation ermöglicht den direkten Eingriff auf das Reaktionsgleichgewicht bei simultaner Aufkonzentrierung des Zielproduktes Methylacetat. Die Temperaturniveaus sind im Vergleich zur Reaktivdestillation signifikant niedriger. Dies führt zu einer Unterdrückung von Nebenreaktionen. Die Anforderungen an die Eduktreinheiten sind gegenüber dem Eastman Kodak Verfahren reduziert.

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden drei organophile Flachmembranen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der Methylacetatsynthese untersucht. Die Charakterisierung erfolgte anhand des binären Gemisches Methylacetat/Methanol. Die Trennleistung einer Membran basiert auf dem Sorptions- und dem Diffusionsverhalten der Komponenten für eine bestimmte Membran. Das Sorptionsverhalten ist von der Polarität der untersuchten Komponenten bestimmt. Liegt eine organophile Membran vor, sorbieren bevorzugt unpolare Moleküle. Methylacetat und Methanol weisen hinsichtlich ihres

Sorptionsverhaltens größere Ähnlichkeit auf als das binäre Gemisch Methylacetat/Wasser. Die Triebkraft der Pervaporation steht in Abhängigkeit zum Dampfdruck der permeierenden Komponenten. Wasser weist eine signifikant geringere Flüchtigkeit als die Tiefsieder Methanol und Methylacetat auf, dies reduziert das treibende Gefälle. Die Auftrennung des binären Gemisches Methylacetat/Methanol ist folglich das limitierende Trennproblem und gibt Aufschluss über die Anwendbarkeit der Pervaporation in der Methylacetatsynthese. Die Temperatur hat in der Pervaporation direkten Einfluss auf die Trennleistung und den Permeatstrom. Im Zuge dieser Masterarbeit wurde die Temperaturabhängigkeit des Trennergebnisses für die Membran POMS-05-119 untersucht.

3 Stand der Technik

Mit Hilfe der Pervaporation können Mischungen, deren Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen, Gemische die Azeotropie aufweisen oder Mischungen, deren Komponenten sich bei Wärme schnell zersetzen, aufgetrennt werden. Die Pervaporation liefert vielversprechende Ergebnisse beim Einsatz zur Gewinnung von organischen Substanzen aus verdünnten wässrigen Lösungen, bei der Dehydration von organischen Lösungsmittelgemischen und bei der Auftrennung von rein organischen Mischungen. Die Entwässerung von organischen Lösungsmittelgemischen und Lösungsmitteln ist derzeit technologisch am besten entwickelt. Die Pervaporation ist Stand der Technik in der Dehydratisierung von organischen Lösungsmitteln. Prinzipiell ist die Pervaporation noch eine sehr junge Disziplin. Für die Petrochemie ergibt sich mit der Pervaporation eine interessante Möglichkeit zur Abtrennung von gesundheitsgefährdenden Aromaten aus Benzin [13].

Es gibt nur wenige Beispiele für den industriellen Einsatz von organophilen Membranen bei der Behandlung von wässrigen Lösungen, obwohl sie besonders für die Abtrennung von Organika, die nur geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, geeignet sind. Bei organophilen Membranen werden bevorzugt Membranen aus Polydimethylsiloxan und davon abgewandelte Polymermembranen verwendet [13]. Rein organische Trennprobleme kommen in der Industrie häufig vor. Die Entwicklung von kommerziellen Lösungsansätzen durch Anwendung der Pervaporation ist einer der zentralen Forschungsschwerpunkte im Bereich der Membrantrennverfahren [14].

Die Pervaporation findet in den letzten Jahren vermehrt den Weg in die industrielle Umsetzung. Sie stellt ein neuartiges Trennverfahren mit großem Potential dar. Im Vergleich zu den traditionellen thermischen Grundoperationen (Destillation) decken die Erfahrungswerte für die Pervaporation nur einen Teilbereich der möglichen Einsatzgebiete ab. Das größte Potential der Pervaporation liegt im Bereich komplexer, aufwändiger Trennprobleme, welche mit konventionellen Trennoperationen nicht ökonomisch gelöst werden können. Gründe weshalb die Pervaporation im Industriesektor den Durchbruch noch nicht schaffte, stellen die bislang hohen Membrankosten und Komplikationen mit der Lebensdauer der Membranen dar [13].

Die Pervaporation zählt zu den sogenannten „sauberen Technologien“ [12]. Die Pervaporation kombiniert mit einem Reaktor für die Methylacetatproduktion stellt eine umweltfreundlichere Alternative zur Azeotroprektifikation dar. Der Energieverbrauch eines Pervaporation-Membran-Reaktors ist geringer als der von konventionellen Trennverfahren [10]. Für die Herstellung von reinem Methylacetat ist die Reaktivdestillation das bedeutsamste Verfahren [11].

In Abbildung 1 ist das von Agreda patentierte Eastman-Kodak-Verfahren dargestellt, welches dem Stand der Technik in der der Methylacetatsynthese entspricht.

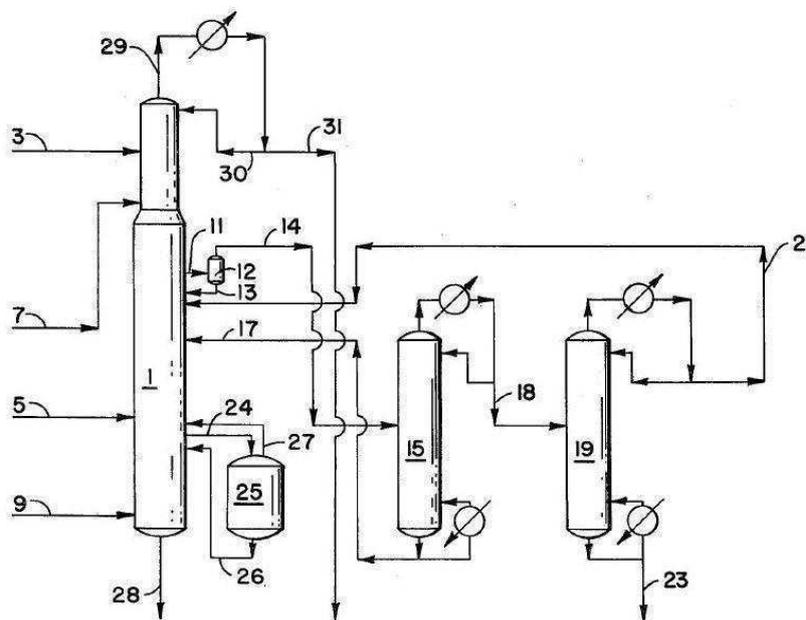


Abbildung 1: Eastman-Kodak-Verfahren, [1]

Das Patent von Agreda sieht eine Reaktivdestillationskolonne (1) vor, bei der am Kopf der Kolonne ein Strom (31) mit 99,5% Methylacetat, 0,33% Wasser, 0,15% Methanol und 0,02% Methylpropionat kontinuierlich entnommen wird. In die Reaktor-Kolonne tritt am oberen Ende Essigsäure (Eisessig) (3) ein und im unteren Kolonnenbereich Methanol (5). Der hohe Reaktionsumsatz ergibt sich unter anderem dadurch, dass die Edukte und Produkte im Gegenstrom geführt werden. Die Kolonne wird mittels Sattdampfstrom (9) direktbeheizt. Als Katalysator dient eine Schwefelsäurelösung (7), die im oberen Teil der Kolonne zugeführt wird. Am Kolonnenboden werden Wasser, Schwefelsäure und Methanol abgezogen. Die Kolonne lässt sich in die Bereiche Methanol-Wasser-Stripping, Reaktivdestillation, Extraktion und den Bereich der Rektifikation von Methylacetat-Essigsäure einteilen. In einer

Seitenstromkolonne (12) wird die Schwefelsäure (13) regeneriert. Der übrige Strom (14) der Seitenkolonne, der größtenteils aus Methylacetat besteht, wird einer Nebenkolonne (15) zugeführt. Im Kopfstrom (18) der Nebenkolonne werden Methylacetat und Methanol angereichert und im Sumpfstrom (17) Essigsäure und Wasser. Essigsäure und Wasser werden in die Reaktorkolonne zurückgeschickt. Das Kopfprodukt dieser Nebenkolonne gelangt zur Auftrennung in eine weitere Destillationskolonne (19). Die Mittelsieder (23) verlassen die Kolonne über den Sumpf. Methanol und Methylacetat werden über den Kopf (21) der Kolonne in die Reaktivdestillationskolonne befördert. Der Hold-Up-Tank (25) dient der weiteren Umsatzsteigerung der Reaktion durch Verlängerung der Verweilzeit. Die Reaktion läuft in der Kolonne bei einer Temperatur von 65 bis 85 [°C] ab. Der Druck in der Reaktor-Rektifikationskolonne beträgt zwischen 1 und 2 atm [1].

Auf dem Gebiet der Pervaporation wird umfangreiche Forschung betrieben [10]. Von Steinigeweg und Gmehling stammt eine Arbeit zur Kombination von Reaktivdestillation und Pervaporation bei der Umesterung von n-Butanol mit Methylacetat. Als Reaktionsprodukte ergeben sich Methanol und n-Butylacetat. Der Destillatstrom der Reaktivdestillationskolonne besteht aus Methanol und Methylacetat. Zur Trennung des Azeotrops Methanol/Methylacetat wird die Pervaporation mit der Membran PERVAPTM 2255 der Firma Sulzer Chemtech Ltd eingesetzt. Drei Typen der hydrophilen Polyvinylalkohol-Kompositmembran PERVAPTM 2255 wurden zwischen 40 [°C] und 50 [°C], bei einem Druck von 1,013 [bar] untersucht. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis der Pervaporation für T = 50 [°C]. Bei allen Membranen war die Selektivität in der Nähe der azeotropen Zusammensetzung am größten. Das Azeotrop konnte mit den untersuchten Membranen umgangen werden. Die Auftrennung in reines Methanol war mit einer einzelnen Pervaporationseinheit nicht möglich [19].

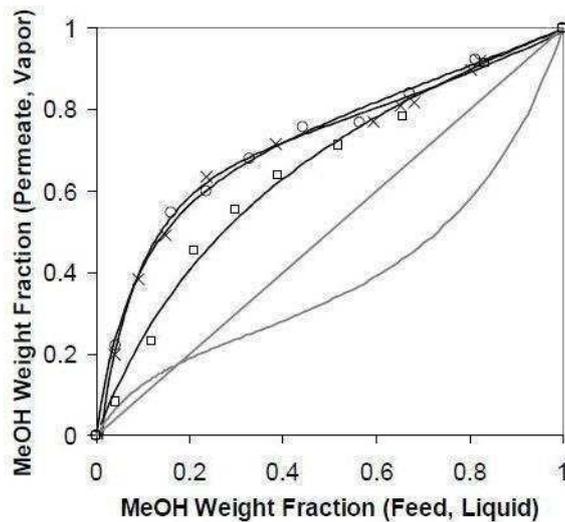


Abbildung 2: Ergebnis der Pervaporation für drei unterschiedliche Membranen des Typs PERVAP 2255 (45 [°C], 1,013 [bar]), [19]

Die Kombination der Rektifikation mit der Pervaporation ist, wie schon dargestellt, bereits eine anerkannte Alternative zu den konventionellen Trennverfahren. Abbildung 3 zeigt vier grundsätzliche Verfahrensvarianten zur Kombination von Rektifikation und Pervaporation. Bei allen vier Varianten gibt es mindestens eine Rückführung. Die wichtigsten Vorteile der gezeigten Hybridprozesse bei der Trennung von azeotropen Mischungen gegenüber Verfahren wie der Azeotroprektifikation, Druckwechselrektifikation oder Extraktivrektifikation, sind der geringere Energieverbrauch (besonders bei der Druckwechselrektifikation) und der Wegfall von umweltgefährdenden Lösungsmitteln bei der Azeotrop- und Extraktivdestillation [18].

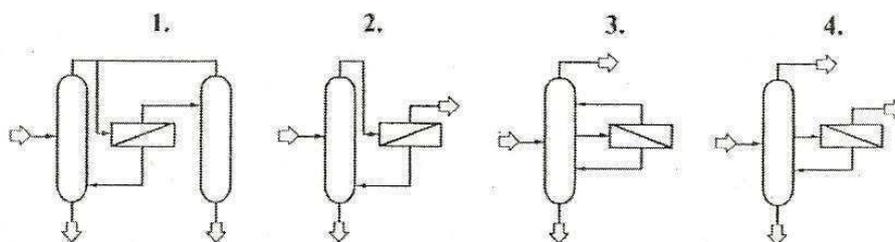
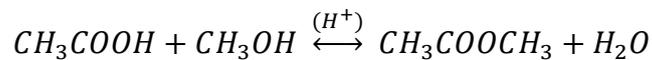


Abbildung 3: Verfahrensvarianten für die Kombination von Rektifikation und Pervaporation, [18]

4 Theorie

4.1 Chemismus

Bei der Veresterung von Essigsäure (CH_3COOH) mit Methanol (CH_3OH) erhält man Methylacetat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) und Wasser (H_2O). Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt (Gleichung 1):



Gleichung 1: Reaktionsgleichung Methylacetatsynthese

Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine säurekatalysierte Veresterung. Der genaue Mechanismus der Esterbildung ist in Abbildung 4 dargestellt. Bei den Schritten (1), (3), (4) und (6) finden einfache Säure-Base-Reaktionen statt, es werden Protonen übertragen. Stellvertretend für die Säure wird nur das Proton (H^+) geschrieben, tatsächlich sind die Protonen durch eine Lewis-Base solvatisiert. Die Solvatisierung erfolgt durch Wasser, Methanol oder eine andere sauerstoffhaltige Verbindung. Die Schritte (2) und (5) sind durch die Bildung oder Spaltung der C-O-Bindungen charakterisiert. Die Aktivierungsenergie der zuletzt genannten Schritte ist höher als die der Protonen-Übertragungsschritte [2].

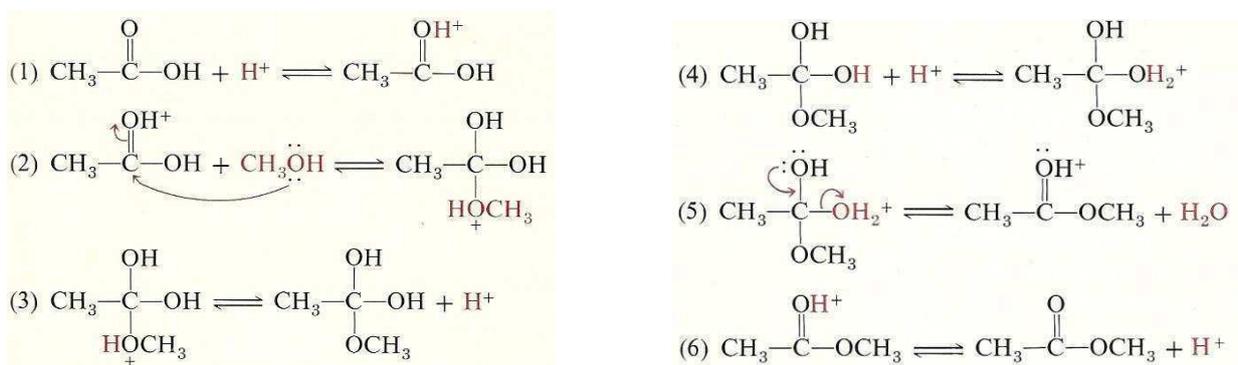


Abbildung 4: Mechanismus der säurekatalytischen Veresterung, [2]

Die Reaktion benötigt bei Raumtemperatur (20°C) mehr als 45 Tage um den Gleichgewichtszustand zu erreichen [8]. Man verwendet einen Katalysator, um die

Gleichgewichtszusammensetzung schneller erzielen zu können. Als Katalysator dient eine starke Säure, wie zum Beispiel Schwefelsäure. Katalysatoren sind neben Konzentrationserhöhung und/oder Temperaturerhöhung ein probates Mittel, um die Reaktionsgeschwindigkeit eines Systems zu erhöhen. Die Beschleunigung einer Reaktion mit einem Katalysator nennt man Katalyse. Der Katalysator selbst wird bei der Reaktion nicht verbraucht, d.h. er steht auch nach der Reaktion unverändert zur Verfügung. Er hat keinen Einfluss auf die Lage des chemischen Gleichgewichts. Durch eine vorübergehende Verbindung des Katalysators mit den Edukten, wird ein Übergangszustand mit niedrigerer Energie erzeugt, der zur Folge hat, dass sich die Aktivierungsenergie senkt [4]. Abbildung 5 zeigt den Einfluss eines Katalysators auf eine Reaktion.

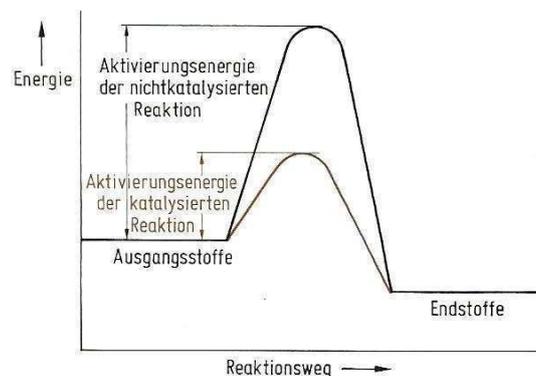


Abbildung 5: Energiediagramm einer chemischen Reaktion katalysiert und nichtkatalysiert, [3]

Die Veresterung ist ein Gleichgewichtsprozess, der abhängig ist von der Temperatur, dem Druck und der Stoffmengenkonzentration. Das chemische Gleichgewicht ist erreicht, wenn sich die Zusammensetzungen der Edukte und Produkte nicht mehr ändern, also die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich groß sind. Man spricht dann von der Gleichgewichtskonzentration. Die Lage des chemischen Gleichgewichts kann unter anderem mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K beurteilt werden. Die Gleichgewichtskonstante K ist über das Massenwirkungsgesetz definiert als das Verhältnis des Produkts der Konzentrationen der Reaktionsprodukte zum Produkt der Konzentrationen der Edukte jeweils im Gleichgewicht. Nimmt K Werte um 1 an, sind das Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen der Produkte und jenes der Edukte annähernd gleich. Ist K sehr viel größer als 1 überwiegen die Produkte im Gleichgewicht, ist K sehr viel kleiner als 1

überwiegen die Edukte im Gleichgewicht. Gleichung 2 zeigt die Gleichung der Gleichgewichtskonstanten K angeschrieben für die Reaktion $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$.

$$K(T) = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b}$$

Gleichung 2: Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K

4.2 Dampf-Flüssig-Gleichgewicht

4.2.1 Allgemeines

Eine Mischung befindet sich im Phasengleichgewicht, wenn die Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind (Gleichung 3 bis 5). Dabei ist P der Druck der einzelnen Phasen, T die Temperatur und μ das chemische Potential. Die Neigung eines Stoffes sich mit einem anderen Stoff umzusetzen oder sich im Raum zu verteilen oder die Neigung eines Stoffes in eine andere Zustandsform überzugehen wird durch das chemische Potential ausgedrückt.

$$P^\alpha = P^\beta = \dots P^\pi$$

$$T^\alpha = T^\beta = \dots T^\pi$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots \mu^\pi$$

Gleichung 3, Gleichung 4, Gleichung 5: Gibbssche Gleichgewichtsbedingungen

Das chemische Potential der Phase α in einer Mischung der Komponente i μ_i^α entspricht der partiellen molaren Gibbsschen Enthalpie \bar{g}_i^α (Gleichung 6). N_i ist die Stoffmenge der Komponente i , g stellt die molare Gibbssche Enthalpie dar und N steht für die gesamte Stoffmenge des Systems. Die Verwendung von partiellen molaren Größen ist eine Möglichkeit Gemischeigenschaften zu formulieren. Man erhält sie durch Anwendung des totalen Differentials auf eine extensive Zustandsgröße. Gleichung 6 definiert das chemische Potential als die Änderung der Gibbsschen Energie des Systems $\partial(N * g) = \partial G$ bei

Körbler Magdalena Masterarbeit 18

Hinzufügen einer geringen Stoffmenge einer Komponente N_i . Der Druck, die Temperatur und die Stoffmengen anderer Komponenten werden bei dieser Änderung konstant gehalten. Die Gibbsche Energie G ist definiert als die Differenz der Enthalpie H und dem Produkt der Entropie S mit der Temperatur T . Diese Darstellung der Gibbschen Energie als thermodynamisches Potential wird von der Gibbschen Fundamentalgleichung abgeleitet. Verwendung findet die Gibbsche Energie bei der Berechnung von Reaktions- und Phasengleichgewichten.

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial(N * g)}{N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \bar{g}_i^\alpha$$

Gleichung 6: chemisches Potential in einer Mischung

Nach Lewis gilt Gleichung 7. Dabei bezeichnet f_i die Fugazität der Komponente i . Die Fugazität stellt den Druck eines idealen Gases dar korrigiert durch Multiplikation mit dem Fugazitätskoeffizienten φ . Somit stellt die Fugazität den wirksamen Druck eines realen Gases dar. Integriert man Gleichung 7 erhält man Gleichung 8.

$$d\mu_i = d\bar{g}_i^\alpha = R * T * d \ln f_i$$

Gleichung 7: Definition von Lewis

$$\bar{g}_i^\alpha(T^\alpha, P^\alpha, x_i^\alpha) = g_i^{rein,\alpha}(T^\alpha, P^{0,\alpha}) + R * T * \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0,\alpha}}$$

Gleichung 8: Integration der Definition von Lewis

Mit dem Referenzzustand T^α, P^α sind $g_i^{rein,\alpha}$ und $f_i^{0,\alpha}$ festgelegt. $f_i^{0,\alpha}$ ist die Standardfugazität, also die Fugazität der reinen Komponente beim Referenzzustand. Wendet man nun die Gibbschen Gleichgewichtsbedingungen an, wird ersichtlich, dass unabhängig davon ob man für alle Phasen den gleichen Referenzzustand wählt oder unterschiedliche Referenzzustände nimmt, die Fugazitäten einer Komponente in allen Phasen gleich groß

sind. Damit können nun die Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen wie folgt angeschrieben werden (Gleichung 9 bis 11):

$$P^\alpha = P^\beta = \dots P^\pi$$

$$T^\alpha = T^\beta = \dots T^\pi$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots f_i^\pi$$

Gleichung 9, Gleichung 10, Gleichung 11: Gleichgewichtsbedingungen für Berechnung von Phasengleichgewichten

Es gibt zwei Möglichkeiten die Fugazitäten zu berechnen. Entweder mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten φ oder mit Standardfugazitäten $f_i^{0,\alpha}$ und Aktivitätskoeffizienten γ_i^α . Der Aktivitätskoeffizient γ_i^α ist eine Hilfsgröße zur Beschreibung von flüssigen Phasen in Mischungen. Gleichung 12 und Gleichung 13 zeigen die zwei unterschiedlichen Berechnungsansätze.

$$f_i^\alpha = y_i * \varphi_i * P$$

Gleichung 12: Fugazitätskoeffizienten-Methode

$$f_i^\alpha = x_i * \gamma_i^\alpha * f_i^{0,\alpha}$$

Gleichung 13: Aktivitätskoeffizienten- und Standardfugazitäten-Methode

Der Fugazitätskoeffizient φ_i wird aus einfachen oder kubischen Zustandsgleichungen berechnet. Eine einfache Zustandsgleichung ist beispielweise die Virialgleichung, die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung stellt zum Beispiel eine kubische Zustandsgleichung dar. Die Berechnung der Standardfugazität $f_i^{0,\alpha}$ ist abhängig vom vorliegenden System. Liegt kein unendlich verdünntes System vor, verwendet man die Standardfugazität der reinen Flüssigkeit. Diese kann entweder als Fugazität bei Sättigungsdampfdruck bestimmt werden oder als Fugazität bei Systemdruck, was der Fugazität bei Sättigungsdampfdruck korrigiert mittels Poynting-Faktor auf den Systemdruck entspricht. Bei einem unendlich verdünnten System kann die Henry-Konstante als Standardfugazität benutzt werden. Für die Berechnung

des Aktivitätskoeffizienten γ_i^α gibt es Molekular-Modelle wie zum Beispiel Wilson, Reihenansätze wie etwa Margules oder Gruppenbeitrags-Modelle wie UNIFAC. Tabelle 1 zeigt die Gleichgewichtsbedingungen für die Berechnung eines Dampf-Flüssig-Gleichgewichts. In Tabelle 2 sind die Vor- und Nachteile der zwei Methoden für die Untersuchung eines Dampf-Flüssig-Gleichgewichts gegenübergestellt [5].

Tabelle 1: Methoden für Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsberechnung

Methode	
Mit Fugazitätskoeffizienten	$x_i * \varphi_i^l = y_i * \varphi_i^v$
Mit Standardfugazität/Fugazitätskoeffizienten und Aktivitätskoeffizienten	$x_i * \gamma_i^l * f_i^0 = y_i * \varphi_i^v * P$ <p style="text-align: center;">mit: $f_i^0(P, T) = \varphi_i^s * p_i^s * POY_i$</p>

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Methoden, [5]

Methode mit Fugazitätskoeffizienten	Methode mit Standardfugazität und Aktivitätskoeffizienten
Vorteile	
keine Standardfugazität notwendig	Flüssig und Fest gut beschreibbar
Dampf- und Gasphase gut beschreibbar	Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts durchwegs erfasst
Nachteile	
Es existiert keine allgemeine Zustandsgleichungen für alle Anwendungen	Probleme nahe dem kritischen Punkt und darüber

Wie in Tabelle 1 angeführt ist, wird zur Berechnung der Standardfugazität $f_i^{0,\alpha}$ der Sättigungsdampfdruck der Komponente i p_i^s bei der herrschenden Temperatur T und dem

herrschenden Druck P benötigt. Der Sättigungsdampfdruck eines Stoffes kann mit der Dampfdruckgleichung von Antoine bestimmt werden.

4.2.2 Die Reinstoffe Methanol und Methylacetat

Natürliches Methanol entsteht durch die Zersetzung von Pflanzeninhaltsstoffen und kommt daher sehr häufig in der Erdatmosphäre vor. Bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck ist Methanol eine farblose Flüssigkeit mit einem charakteristischen alkoholischen Geruch. Methanol ist leicht flüchtig und leicht entzündbar sowohl im flüssigen als auch im dampfförmigen Zustand. Methanol ist giftig. Der übermäßige Kontakt mit Methanol kann beim Menschen zum Erblinden führen und ernsthafte gesundheitsschädigende Folgen sogar bis zum Tod haben. Der Schmelzpunkt liegt bei $-98\text{ [}^\circ\text{C]}$ und der Siedepunkt bei $64,7\text{ [}^\circ\text{C]}$ jeweils bei einem Druck von $1,013\text{ [bar]}$. Bei $20\text{ [}^\circ\text{C]}$ und $1,013\text{ [bar]}$ beträgt die Dichte $0,79\text{ g/cm}^3$. Methanol ist mit Wasser vollständig mischbar [16]. Die Herstellung erfolgt technisch über gasförmige Synthese von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Methanol dient als Lösungsmittel und Chemierohstoff.

Methylacetat erhält man durch die Veresterung von Essigsäure mit Methanol. Wie Methanol ist es bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck eine klare Flüssigkeit, die einen sehr charakteristischen fruchtigen Geruch aufweist. Der Dampf und die Flüssigkeit des Essigsäuremethylesters sind leichtentzündlich. Bei häufigem Kontakt von Menschen mit Methylacetat kann es zu spröder Haut und Augenreizungen kommen und Benommenheit und Schläfrigkeit können ausgelöst werden. Bei einem Druck von $1,013\text{ [bar]}$ befinden sich der Schmelzpunkt bei $-98\text{ [}^\circ\text{C]}$ und der Siedepunkt bei $57,1\text{ }^\circ\text{C}$. Methylacetat hat bei $20\text{ [}^\circ\text{C]}$ und $1,013\text{ [bar]}$ eine Dichte von $0,93\text{ g/cm}^3$ [17]. Methylacetat ist ein wichtiges Lösungsmittel beispielsweise in Klebstoffen.

4.2.3 Das binäre Gemisch Methanol – Methylacetat

Methanol und Methylacetat bilden bei einem Druck von 1,013 [bar] bei ca. 67 [Mol%] Methylacetat ein homogenes Tiefsiedeazeotrop. Beim Tiefsiedeazeotrop hat die binäre Mischung einen niedrigeren Siedepunkt als die beiden Reinstoffe. Für das Gemisch Methanol-Methylacetat liegt der atmosphärische Siedepunkt bei 54,3 [°C]. Der Reinstoff Methanol siedet bei 64,7 [°C] und reines Methylacetat bei 57,1 [°C] [20]. Das Siedeverhalten eines Azeotrops entspricht dem eines Reinstoffes. Am azeotropen Punkt haben die Flüssigphase und die Dampfphase die gleiche Zusammensetzung und sind nicht mehr destillativ trennbar. Ein Tiefsiedeazeotrop liegt dann vor, wenn die zwischenmolekularen Anziehungskräfte der gleichartigen Moleküle größer sind als die der verschiedenartigen Moleküle. In diesem Fall kommt es zu einer Dampfdruckerhöhung gegenüber dem Dampfdruck der sich aus dem Raoult'schen Gesetz für ideale Mischungen ergibt (Gleichung 14). Das Gesetz von Raoult besagt, dass der Partialdruck einer Komponente in der flüssigen Phase der Mischung sich aus dem Molanteil der Komponente x_i multipliziert mit dem Dampfdruck p_i^S der reinen Komponente bei vorgegebener Temperatur berechnet [5].

$$p_i = x_i * p_i^S$$

Gleichung 14: Raoult'sches Gesetz, [5]

In Abbildung 6 ist das Siedediagramm des Systems Methanol/Methylacetat dargestellt. Abbildung 7 zeigt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des binären Gemisches dargestellt im x-y-Diagramm. Die für die Berechnung des Gleichgewichts verwendeten Aktivitätskoeffizienten wurden mit der Methode von Wilson ermittelt. Die Wilson-Methode wurde gewählt, da mit ihr Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mit polaren Komponenten (hier: Methanol) sehr gut beschreibbar sind und der Betriebsdruck unter 10 [bar] liegt. Der azeotrope Punkt befindet sich im Schnittpunkt von Siedelinie und Taulinie bzw. im Schnittpunkt der Gleichgewichtskurve mit der x-y-Geraden.

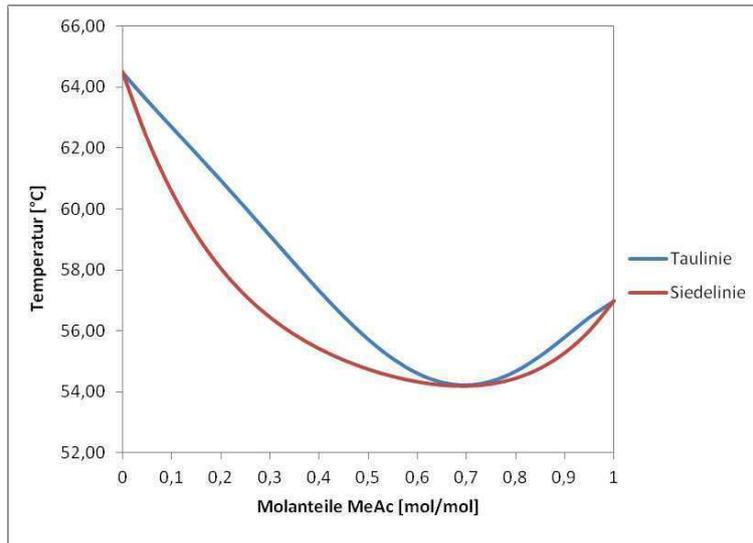


Abbildung 6: T-x-y-Diagramm des binären Systems Methanol-Methylacetat ($p = 1,013$ [bar]), [20]

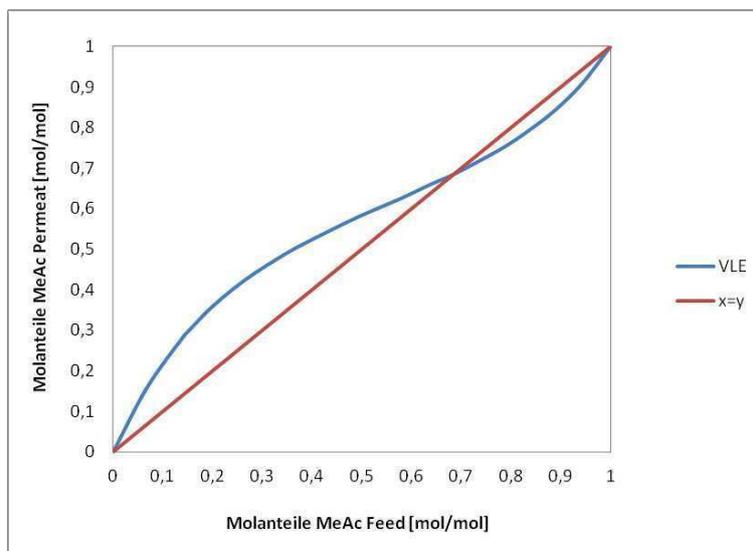


Abbildung 7: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) des binären Gemisches Methanol-Methylacetat im x-y-Diagramm ($p = 1,013$ [bar]), [20]

4.3 Pervaporation

Die Pervaporation ist ein Trennprozess der zu den Membrantrennverfahren zählt. Abbildung 8 zeigt schematisch den Aufbau eines Membranmoduls für die Pervaporation.

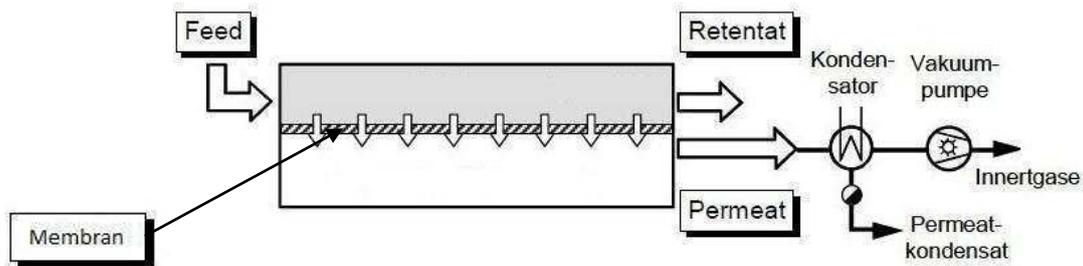


Abbildung 8: Schema der Pervaporation, [6]

Membranen stellen Durchgangsbarrieren dar, die aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften eine Komponente bevorzugt durchlassen und andere Komponenten zurückhalten. Mit Hilfe der Pervaporation können flüchtige Mischungen mit einer hohen Selektivität aufgetrennt werden. Zum Einsatz kommt die Pervaporation bei Trennproblemen, wo die Anwendung herkömmlicher Trennverfahren - zum Beispiel die Rektifikation - aus energetischer und wirtschaftlicher Sicht nicht mehr sinnvoll ist oder aber auch das geforderte Auftrennungsverhältnis nicht erreicht werden kann. Bei Mischungen, bei denen die Siedepunkte der Komponenten eng beieinander liegen und bei azeotropen Gemischen bietet sich die Verwendung der Pervaporation an. Allerdings fällt die Pervaporation aufgrund des Phasenwechsels und der relativ kleinen Permeatflüsse in die Kategorie der verfahrenstechnisch aufwändigen und kostenintensiven Membranverfahren. Daher wird die Pervaporation nicht selten in Kombination mit zum Beispiel anderen destillativen Trennmethoden angewendet [6].

Bei der Pervaporation gelangt eine flüssige Einsatzmischung an die aktive Seite der Membran. Die permeierende Komponente führt bei der Pervaporation einen Phasenwechsel vom flüssigen Zustand in den dampf- bzw. gasförmigen Zustand durch. Die dazu notwendige Verdampfungsenthalpie liefert der Feed. Da der Feed im flüssigen Zustand dem Modul zugeführt wird ist der Druck des Feed p_{Feed} größer als der Sattedampfdruck p_{Satt} . Wie schon erwähnt wird der Ausgangsmischung die notwendige Verdampfungsenthalpie entzogen.

Dabei kühlt sich der Feed ab. Um nun ein konstantes Temperaturprofil innerhalb der Pervaporationseinheit zu gewährleisten wird der Feed durch Zwischenaufheizungen mit Hilfe von Wärmeübertragern auf einem konstanten Temperaturniveau gehalten. Abbildung 9 zeigt das Prinzip von technischen Pervaporationsanlagen. Entweder befinden sich die Module, die Wärmetauscher und die Kondensatoren unter einer Vakuumlöcke oder die drei Einheiten sind unmittelbar miteinander verrohrt. Welche Konstruktion man wählt hängt davon ab, ob der Permeatbereich nach außen geöffnet oder geschlossen ist. Gemein haben beide Prinzipien der Pervaporationsanlagen, dass eine Serienschaltung von Membranmodulen und Wärmeübertragern vorliegt [6].

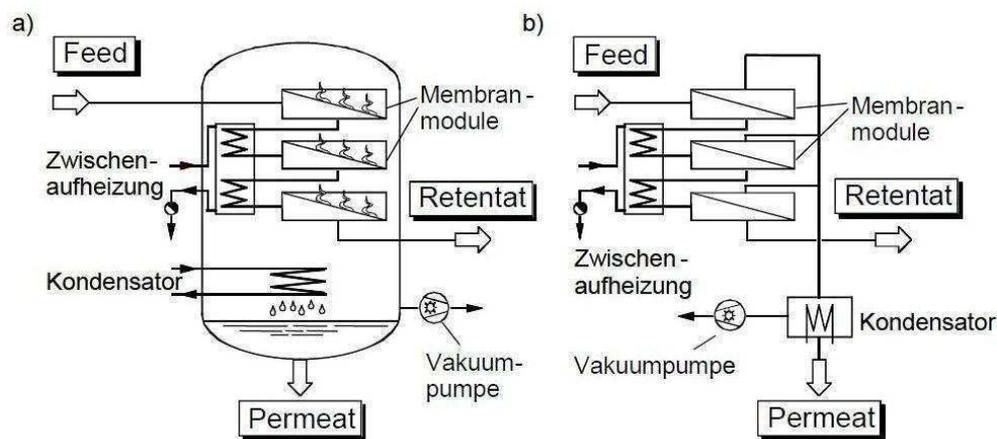


Abbildung 9: Pervaporationsanlage mit a) Vakuumlöcke oder b) direkter Verrohrung, [6]

Bei der Pervaporation muss darauf geachtet werden, dass das Permeat möglichst ohne Druckverlust unmittelbar zum Kondensator gelangt. Die Kondensatortemperatur ist die maßgebende Größe für den erreichbaren Druck im Permeatraum. Der Permeatdruck beziehungsweise unterschiedliche chemische Potentiale wiederum stellen die treibende Kraft in der Anlage dar. Die Vakuumpumpe ist nur dafür verantwortlich die nicht kondensierbaren Gase, deren Existenz aufgrund von Leckagen unvermeidlich ist aus dem Permeatbereich zu entfernen. Soll der Druck auf der Permeatseite sehr gering sein, d.h. die treibenden Kräfte für die Pervaporation sollen groß sein, muss, abgeleitet aus den Dampfdruckkurven der permeierenden Komponenten, die Kondensatortemperatur sehr niedrig gewählt werden. Daher kommen Kältemaschinen zum Einsatz, die Temperaturen weit unterhalb der Umgebungstemperatur erzeugen [6].

Kompositmembranen und Phaseninversionsmembranen bei den asymmetrischen Membranen. Die Phaseninversionsmembranen werden durch Fällung eines Polymers aus einer einheitlichen Lösung hergestellt [6]. Die aktive Schicht und die Stützschrift bestehen aus dem gleichen Material. Bei den Kompositmembranen hingegen besteht die aktive Haut aus einem anderen Material als die Stützschrift. Durch auftragen eines dünnen Polymerfilms auf eine poröse Stützschrift erhält man solche zusammengesetzten asymmetrische Membranen. Der Vorteil der Kompositmembranen ist, dass je nach vorliegendem Trennproblem die Eigenschaften der aktiven Schicht unabhängig von jenen der Stützschrift abgestimmt werden können. Man unterscheidet bei den Kompositmembranen die Stützschrift betreffend organische und anorganische Membranen. Bei den anorganischen Modellen besteht die Stützschrift zum Beispiel aus Keramik, bei den organischen aus organischen Materialien [6]. Abbildung 10 zeigt schematisch den Aufbau einer asymmetrischen organischen Kompositmembran.

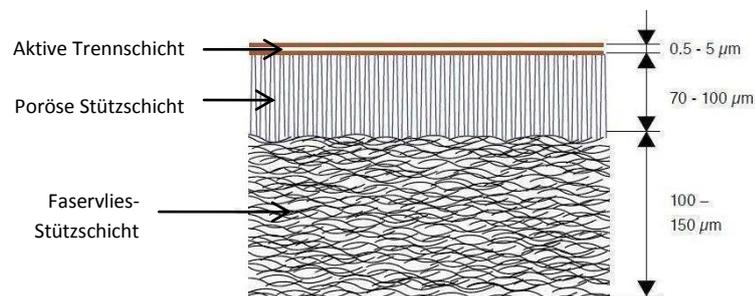


Abbildung 10: Aufbau Kompositmembran, [8]

Als hydrophile Membran für die Pervaporation werden Membranen mit einer aktiven Schicht aus Polyvinylalkohol (PVA) und einer porösen Stützschrift aus Polyacrylnitril (PAN) und einem Polyestervlies zur weiteren Verstärkung der mechanischen Festigkeit benutzt (siehe Abbildung 10). Hydrophile anorganische Membranen in der Pervaporation bestehen entweder aus einer strukturlosen Silica-Membran, aufgetragen auf einem mehrlagigen keramischen Stützkörper oder aus einer aktiven Lage aus ineinander gewachsenen Zeolith-Kristallen, aufgetragen auf einem keramischen oder metallischen Stützkörper. Auch bei den hydrophoben Kompositmembranen unterscheidet man zwischen solchen mit anorganischer Stützschrift und solchen mit einer organischen. Für die Gewinnung von Organika aus Mischungen mit Wasser stellen Elastomermembranen ein probates Mittel dar.

Speziell mit Silikon beschichtete Elastomermembranen beispielweise Polydimethylsiloxan-Membranen (PDMS-Membranen) und deren Abwandlungen werden häufig verwendet. Auch Membranen aus Polyetherblockamid (PEBA) kommen neuerdings zum Einsatz. Bei der Abtrennung von Organika aus organischen Lösungen benutzt man Polymermembranen. Anorganische hydrophobe Membranen, zum Beispiel Zeolithmembranen, stellen für hydrophobe/organophile Trennprobleme eine potentielle Lösung dar [6]. Je nach vorliegender Problemstellung muss die geeignetste Membranart ausgewählt werden. Dabei sind neben einer hohen Selektivität und einem großen Permeatfluss noch andere Aspekte bei der Auswahl zu beachten. Im Allgemeinen soll eine Membran chemische und thermische Beständigkeit aufweisen, mechanisch stabil sein, wenig kosten und ein konstantes Betriebsverhalten haben.

In Kapitel 4.3 wurde schon erörtert, dass die Vorgänge, die an einer dichten Membran ablaufen mit Hilfe des Lösungs-Diffusionsmodells beschreibbar sind. Bei allen Membrantrennverfahren können die treibenden Kräfte letztendlich auf Unterschiede im chemischen Potential μ (siehe Kapitel 4.2) auf beiden Seiten der Membran zurückgeführt werden. In Abbildung 11 sind die drei Schritte Sorption, Diffusion und Desorption anhand des Verlaufs des chemischen Potentials dargestellt. Beim Lösungs-Diffusionsmodell wird die Polymermembran im Sinne einer Flüssigkeit verstanden, in der sich die zu permeierenden Komponenten lösen und durch Diffusion dem Verlauf der Triebkraft folgen [6].

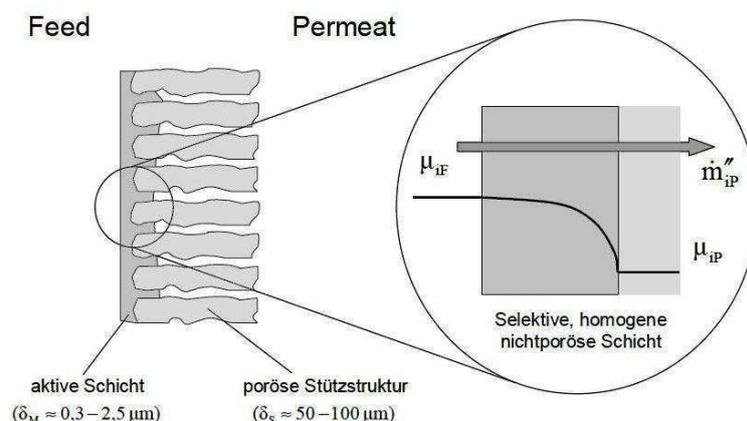


Abbildung 11: Vorgänge an einer dichten Membran, [6]

Der Fluss durch die Membran ergibt sich aus dem Quotienten von Triebkraft zu Widerstand. Gleichung 15 zeigt die Beschreibung der Triebkraft für die Pervaporation bei konstanter Temperatur, bei vernachlässigbarer Wirkung der Drücke auf der Feedseite und unter Annahme, dass das Permeat einem idealen Gas entspricht [6].

$$\Delta\mu_i = R * T_{Feed} * \ln \left(\frac{x_i * \gamma_{i,Feed} * p_i^S(T_{Feed})}{y_{i,Permeat} * p_{Permeat}} \right)$$

Gleichung 15: Triebkraft bei der Pervaporation, [6]

Die Selektivität einer Membran ergibt sich nun entweder aufgrund von unterschiedlichen Triebkräften für Substanzen oder aufgrund von verschiedenen Transportwiderständen für die Substanzen. Nicht nur der Transportwiderstand der aktiven Schicht der Membran und der porösen Stützschiicht spielen eine Rolle, es existieren noch weitere für den Stofftransport limitierende Einflüsse. Zum einen spielen Druckverluste des Feed und des Permeats eine Rolle, da sie Triebkraftverlusten entsprechen. Weiters kann es feedseitig, aber auch permeatseitig zur Konzentrationspolarisation kommen. Unter Konzentrationspolarisation versteht man eine Erhöhung der Konzentration der am Durchgang durch die Membran gehinderten Substanz an der Oberfläche der Membran. Auch Wärmetransportwiderstände, die zur sogenannten Temperaturpolarisation führen, können auftreten. Die Widerstände sind dabei in Reihe geschaltete Limitierungen. Abhängig von Aggregatzuständen, Druckniveaus und der Erzeugungsart der treibenden Kraft haben die soeben dargestellten Widerstände mehr oder weniger Einfluss auf das Trennverhalten der Membran. Meistens jedoch dominieren die feedseitige Konzentrationspolarisation und die Transportwiderstände in der Stützschiicht die Membranleistung [6].

Für die Charakterisierung von Membranen in der Pervaporation verwendet man den Permeatfluss J_i , die Permeanz Q_i , die Selektivität, den Trennfaktor α und das Rückhaltevermögen R . Die Selektivität ist in dieser Arbeit definiert als das Verhältnis der Permeanz von Methylacetat zur Permeanz von Methanol. Je größer der Wert für die Selektivität ist, desto größer ist die Anreicherung der Zielkomponente im Permeat. Der Separationsfaktor α wird nach Gleichung 16 ermittelt und das Rückhaltevermögen R mit Gleichung 17 berechnet.

$$\alpha = \frac{\frac{y_{MeAc,Permeat}}{y_{MeOH,Permeat}}}{\frac{x_{MeAc,Feed}}{x_{MeOH,Feed}}}$$

Gleichung 16: Berechnung des Trennfaktors α , [23]

$$R = 1 - \frac{y_{MeOH,Permeat}}{x_{MeOH,Feed}}$$

Gleichung 17: Berechnung des Rückhaltevermögens R, [6]

Der Trennfaktor α kann Werte zwischen eins und unendlich annehmen. Je größer der Wert für α , desto besser ist die Selektivität. Der Trennfaktor beschreibt das gesamte Trennverhalten bei der Pervaporation. Er ist abhängig von der Temperatur, vom Grad der Quellung, vom hydrodynamischen Zustand der Einsatzmischung, von Veränderungen der Löslichkeit zwischen Membran und permeierender Komponente und vom Dampfdruck der Substanzen [23]. Mit dem Rückhaltevermögen R kann eine Aussage darüber gemacht werden, wie selektiv die Membran gegenüber der Komponente ist, die bevorzugt durch die Membran permeieren sollte. Es gibt also wie auch der Trennfaktor Auskunft über die Trennschärfe einer Membran.

4.3.2 Membranmodule

Bei der Pervaporation kommen vor allem Plattenmodule und Rohrmodule zum Einsatz. Das Rohrmodul zählt neben dem Kapillarmodul und dem Hohlfasermodule zu den Modulen mit Schlauchmembranen. In Abbildung 12a ist der Aufbau eines Rohrmoduls allgemein dargestellt und in Abbildung 12b ist eine Variante des Rohrmoduls speziell für die Pervaporation dargestellt. Beim Rohrmodul befindet sich die Membran in Form eines Schlauches auf der Innenseite von Rohren mit sehr geringem Durchmesser (5 bis 25 [mm]). Die Ausgangsmischung strömt im Inneren der Leitungen. Das Permeat wird im äußeren Raum weggeführt [6].

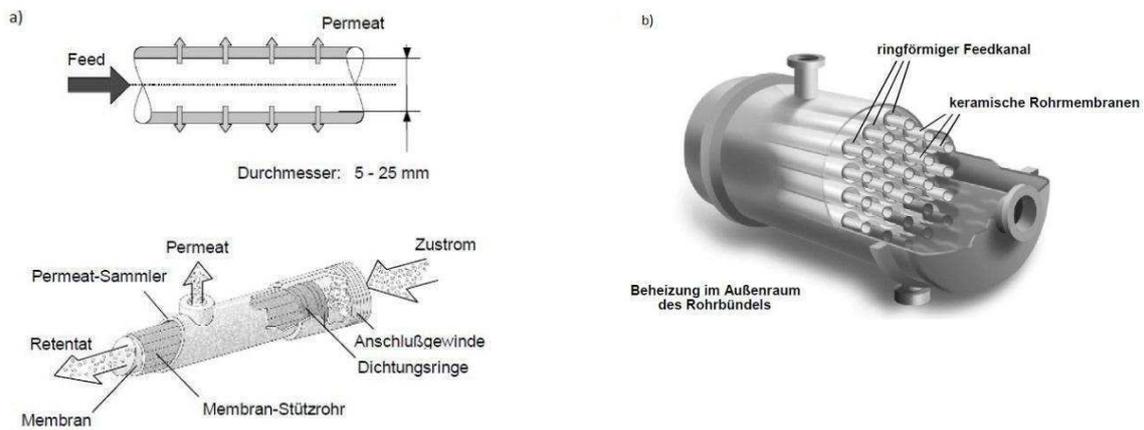


Abbildung 12: a) Rohrmodul allgemein, b) Rohrmodul speziell für Pervaporation, [6]

Beim Plattenmodul, sowie beim Wickelmodul und beim Kissenmodul verwendet man Fachmembranen. Abbildung 13 zeigt den Aufbau eines Plattenmoduls. Jede Flachmembran wird mit einer Platte gestützt und die Platten werden dann aufeinander gestapelt [6].



Abbildung 13: a) Aufbau Plattenmodul, b) fertiges Plattenmodul, [6]

Pervaporationseinheiten mit Edelstahl-Plattenmodulen sind sehr verbreitet. In Tabelle 3 sind die Vor- und Nachteile des Plattenmoduls und des Rohrmoduls gegenübergestellt. Wickelmodule für die Pervaporation von organischen Lösungen befinden sich noch in der Testphase. Beim Plattenmodul werden Packungsdichten von $< 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ erzielt, beim Rohrmodul betragen die Packungsdichten $< 200 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Für die Gewinnung von organischen Substanzen aus Abwässern werden außer dem Plattenmodul auch schon Kapillarmodule und Wickelmodule verwendet. Die Module werden entweder in Reihe geschaltet, parallel geführt oder eine Kombination aus beiden Varianten wird gewählt [6].

Tabelle 3: Vor- und Nachteile von Plattenmodul und Rohrmodul, [6]

	Plattenmodul	Rohrmodul
Vorteile:	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Einzelne Membranen unabhängig von anderen Membranen austauschbar ▪ Neigt nicht zu Verschmutzungen 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Verstopfungen bereiten kein Problem ▪ Druckverlust im Modul ist niedrig ▪ Kann gereinigt werden
Nachteile:	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Große Anzahl an Dichtungen ▪ Wegen Umlenkung des Flusses resultiert Druckverlust 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aufwändige Einbauten nötig (Druckverlust) ▪ Volumenfluss von Feed bezogen auf Membranfläche ist groß

5 Experimenteller Teil

5.1 Versuchsanlage

In Abbildung 14 ist das Fließbild der Versuchsanlage (Abbildung 15) dargestellt. Aus dem Vorlagebehälter (500ml Maßkolben) wird über eine Verdrängerpumpe (Mikrozahnringpumpe mZR®-7255 der Firma HNP Mikrosysteme GmbH) das zu trennende Gemisch gefördert. Die verwendete Verdrängerpumpe hat geringe Spaltweiten. Ein Filter vor der Saugseite der Pumpe soll verhindern, dass Partikel in den Pumpenkopf gelangen und zu Verstopfungen führen. Die Pumpe fördert den Feedstrom in einen Plattenwärmetauscher der die Einsatzmischung auf Betriebstemperatur erwärmt. Als Wärmeträgermedium im Heizkreislauf dient Ethylenglykol, aufgrund seines hohen Siedepunktes und der moderaten Viskosität. Anschließend gelangt der vorgewärmte Flüssigkeitsstrom in das Membranmodul. Aufgrund des Phasenwechsels der permeierenden Komponenten in der Pervaporation wird dem Feed die benötigte Verdampfungswärme entzogen. Daraus resultiert eine Abkühlung. Um ein konstantes Temperaturniveau im Membranmodul zu gewährleisten, wird die Pervaporationseinheit über einen weiteren Heizkreislauf temperiert. Als Trägermedium wird Wasser verwendet. Das Retentat fließt nach Austritt aus dem Membranmodul durch einen wassergekühlten Kondensator und wird in einem Becherglas gesammelt. Die Abkühlung des Produktstromes dient der Reduktion des Dampfdruckes, um den Fehlereintrag durch die Einstellung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes zu minimieren. Der innerhalb eines wärmeisolierten Vakuumschlauches geführte Permeatstrom wird über ein Dreiwegeventil in eine der zwei parallel angeordneten Kühlfallen geleitet und vollständig kondensiert. Die doppelte Ausführung der Kühlfallen dient der Trennung der instationären Anfahrphase vom eigentlichen Versuch. Beim Kryostaten handelt sich um einen Badkryostaten (LAUDA ECO SILVER RE 1050). Als Kühlmittel wird Polydimethylsiloxan verwendet. Die Kühlfallen sind mit einer Membranvakuumpumpe der Firma ILMVAC verbunden, der eine Sicherheitswaschflasche vorgeschaltet ist. Der Permeatdruck und der Feeddruck werden über Nadelventile geregelt. Die aktuellen Werte der Druck- (piezoresistive Messung) und Temperaturmessung (PT-100-Elemente) werden im Prozessleitsystem (Abbildung 16), welches auf „LabVIEW“ basiert, angezeigt.

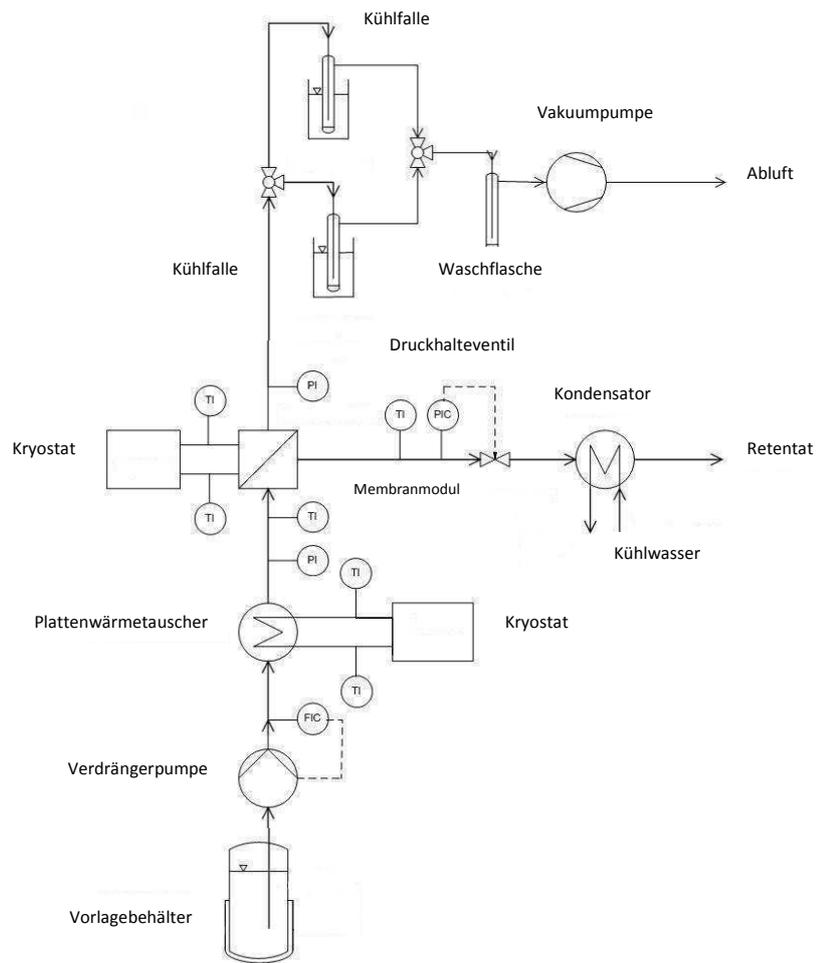


Abbildung 14: Fließbild der Versuchsanlage

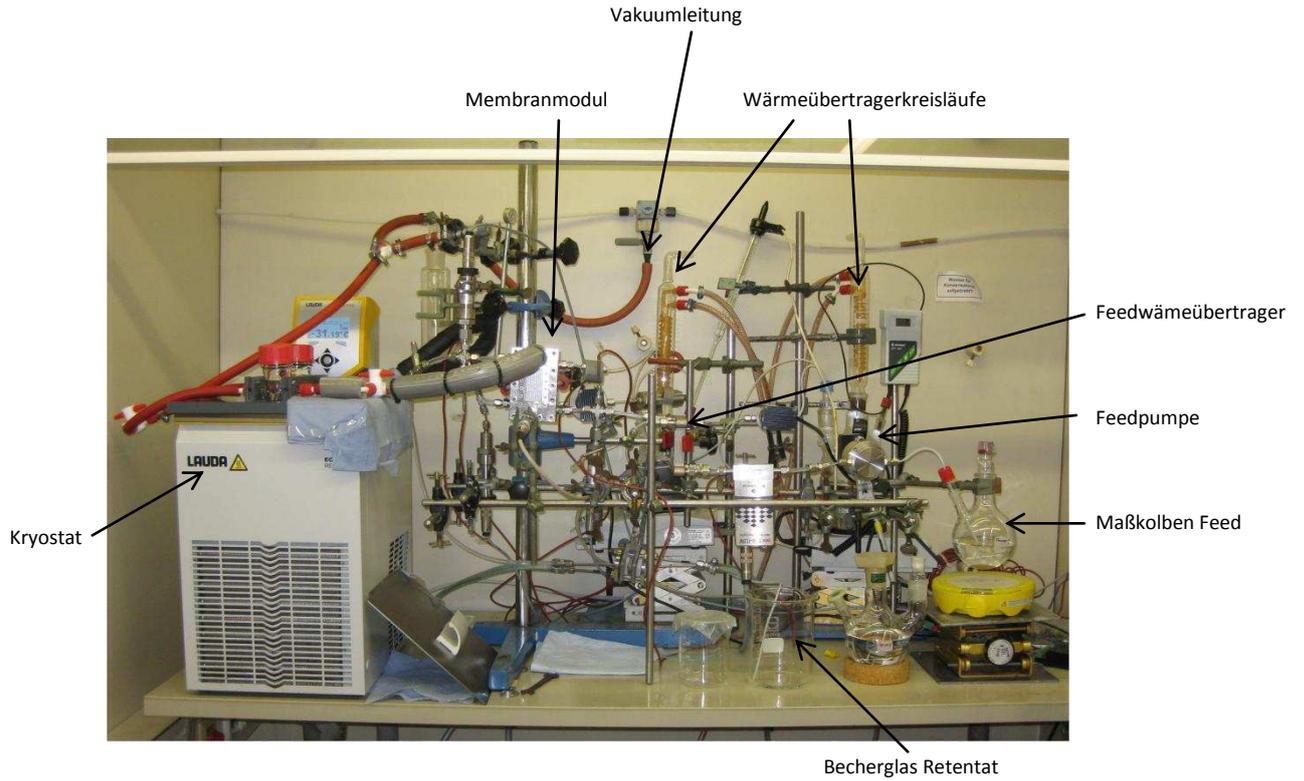


Abbildung 15: Gesamte Versuchsanlage unter dem Abzug

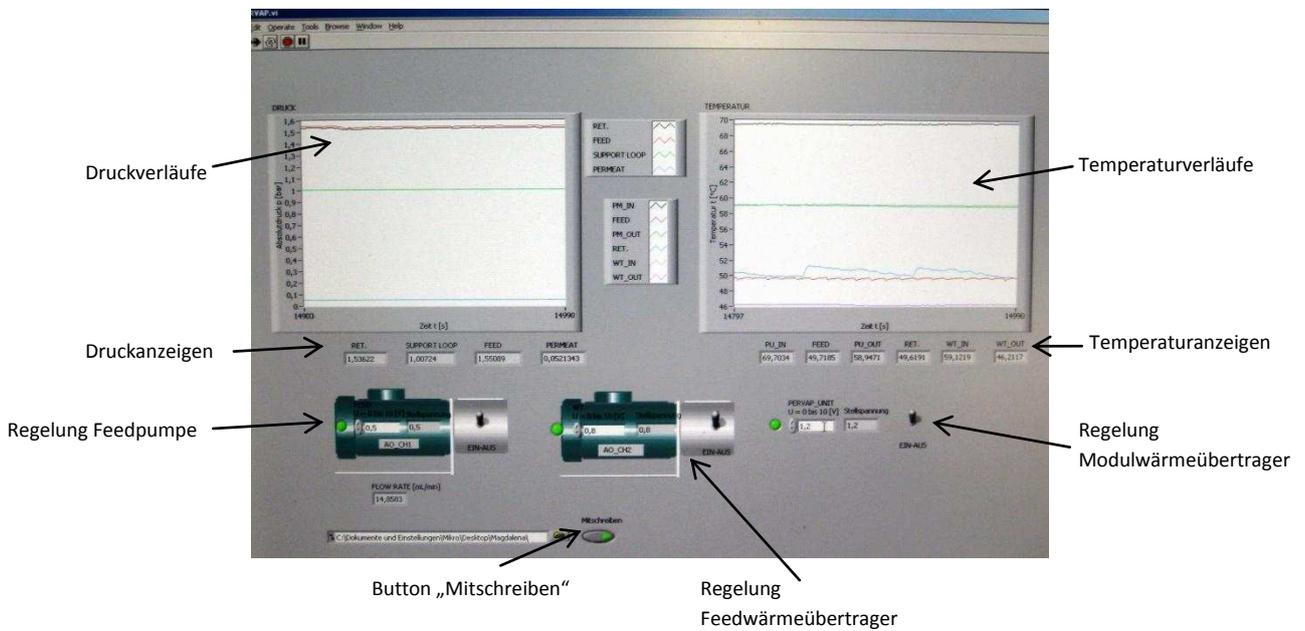


Abbildung 16: Prozessleitsystem integriert in LabVIEW

5.2 Die Membraneinheit

Abbildung 17 zeigt die zusammengebaute Pervaporationseinheit. In Abbildung 18 sind die einzelnen Bauteile der Pervaporationseinheit dargestellt. Das Membranmodul basiert auf einem Mikrofallfilmabsorber (FFMR) des Instituts für Mikroverfahrenstechnik Mainz, der für die Anforderungen der Pervaporation angepasst wurde.

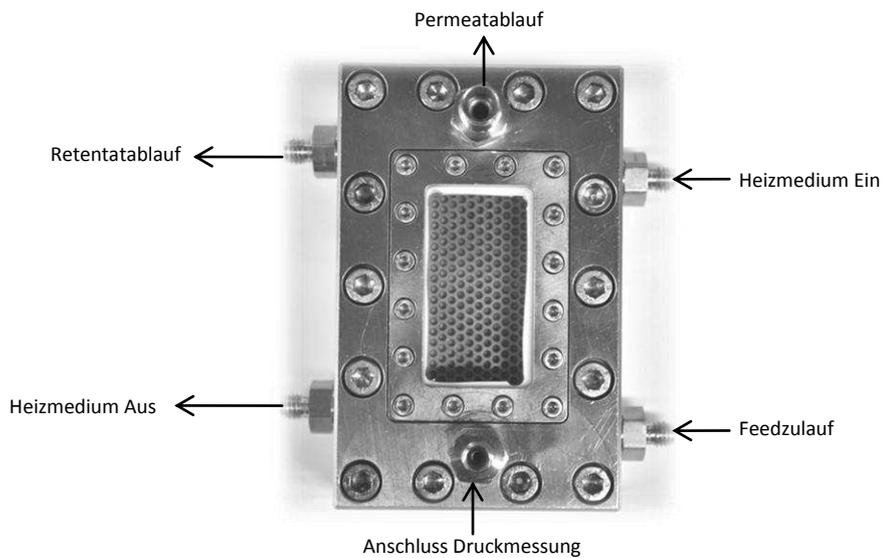


Abbildung 17: Pervaporationseinheit zusammengebaut

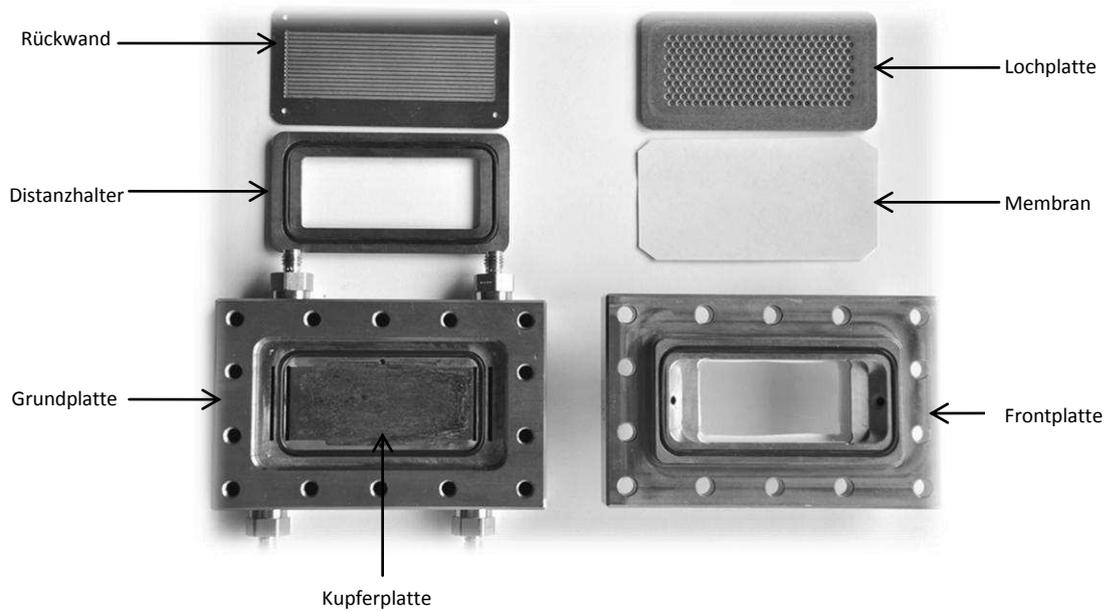


Abbildung 18: Einzelteile der Pervaporationseinheit

Das Membranmodul besteht aus einer Grund- und einer Frontplatte, die mittels 14 M6 Inbusschrauben kraftschlüssig miteinander verbunden werden. Die Grundplatte beinhaltet den Zu- und Ablauf des Produktstromes. Die vertikal ausgerichtete Membraneinheit wird von unten nach oben durchströmt, um eine vollständige Benetzung der Membran mit Flüssigkeit zu gewährleisten. Der Heizkreislauf, welcher ebenfalls in der Grundplatte integriert ist, wird im Gegenstrom zum Produktfluss geführt. Die Wärmeübertragung erfolgt über eine einseitig profilierte Kupferplatte. Das Heizmedium wird durch eine O-Ring-Verbindung gegenüber der Feedkammer abgedichtet. Eine mit parallel angeordneten Kanälen (0,5 x 0,2 mm) ausgeführte Edelstahlplatte bildet die Rückwand der Feedkammer. Über zwei horizontal in der Platte angeordnete Schlitze erfolgt der Ein- bzw Austritt des Feedstromes. An der Rückwand anliegend befindet sich ein rahmenförmiger Distanzhalter, welcher die Geometrie des Feedraums bestimmt. Der Distanzhalter ist mit einer Nut versehen, auf die darin eingelegte O-Ringdichtung wird die Flachmembran gelegt. Die Flachmembran trennt den Feed- vom Permeatraum. Die aktive Schicht der Kompositmembran befindet sich feedseitig, die poröse Stützschrift ist zur Permeatseite hin ausgerichtet. Zwischen Frontplatte und Membran befindet sich eine Lochplatte, welche die Membran gegen mechanische Verformung stabilisiert. Die Frontplatte weist ein Sichtfenster auf. Einer der zwei frontseitig angebrachten Anschlüsse dient der Druckmessung auf der

Permeatseite. Über den zweiten Anschluss erfolgt die Abführung des dampfförmigen Permeats aus der Membraneinheit.

5.3 Durchführung der Versuche

Jede Kompositmembran (Größe 4,4 x 8,7 [cm]) wird vor der Verwendung im Membranmodul für mindestens 8 Stunden in einem Methylacetat-Methanol-Gemisch mit einem Mischungsverhältnis von 50/50 [Gew%] vorgequollen. Die einheitliche Vorbehandlung der Membranen gewährleistet ein vergleichbares Quellverhalten während der Versuchsreihen. Unregelmäßigkeiten im Quellverhalten hätten direkten Einfluss auf die Selektivität und den Permeatfluss. Es ist darauf zu achten, dass die Membran durchgehend von Flüssigkeit benetzt ist. Die Membran ist durch eine O-Ringverbindung kraftschlüssig fixiert. Durch vollständiges oder partielles Austrocknen der Membran kontrahiert diese. Die resultierende Zugbelastung führt möglicherweise zu Fließvorgängen in der aktiven Polymerschicht. Dies hätte signifikanten, nicht reproduzierbaren Einfluss auf die Trennergebnisse.

Die Versuchsdurchführung ist für alle Membranen einheitlich. Prinzipiell erfolgt die Charakterisierung der Membranen ausgehend von einer definierten Feedzusammensetzung. Der Permeatstrom wird in Kühlfallen kondensiert, gesammelt und gravimetrisch (Standardabweichung 0,1 [%]) bestimmt. Die Zusammensetzung von Feed, Permeat und Retentat wird mittels Gaschromatographie analysiert. Den Startpunkt der Untersuchungen stellt eine Einsatzmischung dar, deren Mischungsverhältnis identisch mit jenem der Vorquellungslösung ist. Zur Charakterisierung der Membran wird der gesamte Konzentrationsbereich abgefahren. Die Gemische reichen von reinem Methanol bis hin zu reinem Methylacetat, der Anteil einer Komponenten wird jeweils um 10 Massenprozent verändert. Wird die Feedzusammensetzung verändert, erfolgt eine halbstündige Vorkonditionierung, bevor der eigentliche Versuch gestartet wird. Man erhält pro Membran 11 Betriebspunkte (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, usw). Pro Zusammensetzung werden drei voneinander unabhängige Versuche durchgeführt, um eine statistische Aussagekraft zu sichern. Der Startpunkt stellt den Referenzpunkt einer solchen

Messreihe dar. Bevor ein Membranwechsel erfolgt, wird der Versuch mit der Startzusammensetzung wiederholt. Somit kann abgesichert werden, dass die Trennleistung der Membran während der durchgeführten Versuchsreihen konstant geblieben ist. Die mittlere Versuchsdauer eines Messpunktes beträgt ca. 20 Minuten. Sämtliche Temperaturen, Drücke und Durchflüsse werden über das Prozessleitsystem in einer Dokumentationsdatei zeitgleich mitgeschrieben.

5.3.1 Bedienung der Anlage

Beim Hochfahren der Anlage werden zuerst die Heizkreisläufe (Feed-, Modulheizung) auf Temperatur gebracht. Der Kryostat wird auf $-45\text{ [}^\circ\text{C]}$ temperiert, dies gewährleistet im Betrieb ein vollständiges Kondensieren des Permeatflusses. Anschließend erfolgt die Ansteuerung der Pumpen für die Sekundärkreisläufe. Der Feedvorwärmer und das Membranmodul werden auf Temperatur gebracht. Im Vorlagebehälter wird durch Rühren eine Konzentrationsgleichverteilung gewährleistet. Als nächstes erfolgt die Zuschaltung des Feedstromes. Der Druck auf der Feedseite wird über ein Nadelventil geregelt. Es ist darauf zu achten, dass sich keine Dampfblasen bilden, um das Vorliegen reiner Pervaporation zu sichern. Nachdem der Feed die entsprechende Temperatur erreicht hat, erfolgt die Absenkung des Permeatdruckes. Er wird über ein Nadelventil auf einen Wert von 50 [mbar] geregelt, dies entspricht einem Grobvakuum. Das anfallende Permeat der instationären Anfahrphase wird in einer der beiden Kühlfallen kondensiert und gesammelt. Bei Erreichen stationärer Bedingungen wird über ein Dreiwegeventil der Permeatstrom in die zweite Kühlfalle geleitet und nach Abschluss des Versuches gravimetrisch bestimmt. Der Versuch wird beendet, indem das Dreiwegeventil umgeschaltet und somit der Permeatstrom über die zweite Kühlfalle geführt wird. Beim Entfernen der Versuchskühlfalle aus dem Kryostaten ist auf ein vorsichtiges Belüften zu achten, um Permeatverluste zu vermeiden.

5.4 Analytik

Im Gaschromatographen (Standardabweichung 1,5 [%]) werden die Proben analysiert und können dann ausgewertet werden. In Abbildung 19 ist das Schema eines Gaschromatographen dargestellt. Bei der Gaschromatographie wird das Probengemisch, das gas- oder dampfförmig vorliegt, innerhalb zweier Phasen in einer Säule verteilt. Die zwei Phasen setzen sich aus einer mobilen Phase und einer stationären Hilfsphase zusammen. Die mobile Phase strömt als Trägergas an der ruhenden Phase vorbei [7]. Zwischen der stationären Phase und den Analyten treten Wechselwirkungen auf. Die unterschiedlichen Retentionszeiten der einzelnen Komponenten des Probegemisches ergeben eine stoffliche Auftrennung. Die quantitative Auswertung erfolgt mit einem Detektor. Als Ergebnis erhält man ein Chromatogramm (siehe Abbildung 20). Um eine Probe gaschromatographisch zu analysieren, müssen die Komponenten der Probe verdampfbar sein. Sie dürfen sich bei höheren Temperaturen nicht zersetzen [7]. Die Proben werden im Autosampler vorgelegt. Mit Hilfe des Injektors wird eine kleine Menge aus den GC-Vials zur Analyse im Gaschromatographen entnommen.

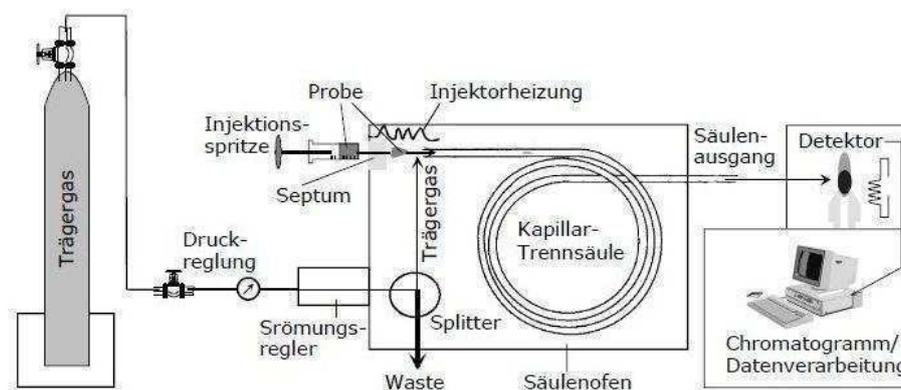


Abbildung 19: Prinzipieller Aufbau eines Gaschromatographen, [7]

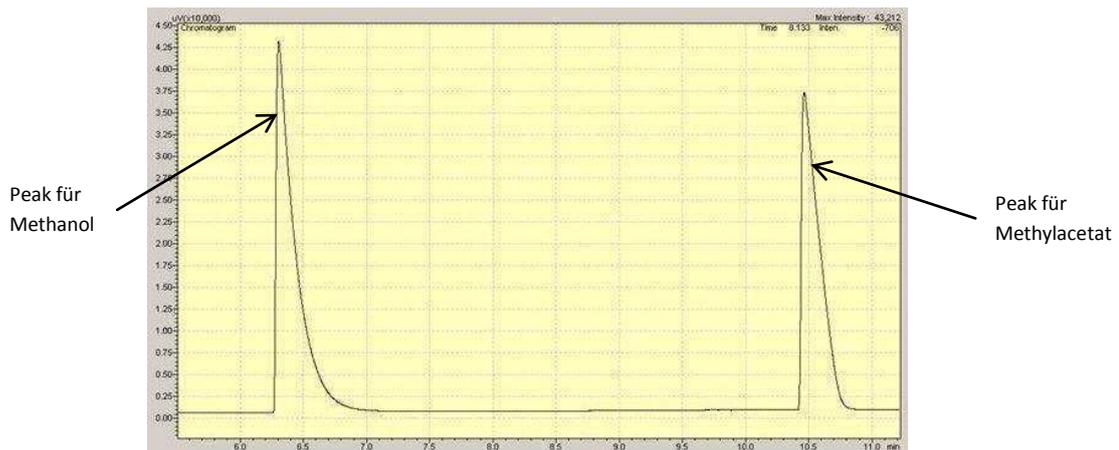


Abbildung 20: Chromatogramm für eine Versuchsprobe

Beim verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um das Model GC-2010 Plus der Firma Shimadzu. Die Säule Supel-Q™ PLOT von SIGMA-ALDRICH ist eine Kapillarsäule aus Quarzglas. Die mittlere Schichtdicke der stationären Phase (Divinylbenzen) beträgt 30 [µm], bei einer Säulenlänge von 30 [m]. Als Trägergas dient Helium.

Der Injektor AOC-20i Auto Injector und der Autosampler AOC-20s stammen ebenfalls von der Firma Shimadzu. Der Kryostat (Firma Lauda das Model Ecoline RE 104) gewährleistet die Temperierung der Proben im Autosampler auf -5 [°C]. Für die Analyse der Methanol-Methylacetat-Mischung wurde das Programm „GC Solution“ verwendet. Insgesamt dauert eine Analyse 15 Minuten. Zu Beginn wird die Temperatur für zwei Minuten bei 40 [°C] gehalten. Anschließend wird die Temperatur mit einer Heizrate von 15 [°C/min] erhöht bis 150 [°C] erreicht sind. Für weitere 5,7 Minuten wird eine Temperatur von 150 [°C] in der Säule aufrechterhalten. Es wurde ein FID-Detektor verwendet (Flammenionisationsdetektor). Abbildung 21 zeigt den Aufbau eines FID. Der FID misst die Leitfähigkeit einer Flamme, die durch die Verbrennung von Wasserstoff erzeugt wird. Die Komponenten der Probe werden thermisch ionisiert und verändern damit die Leitfähigkeit der Flamme. Diese Veränderungen werden vom Detektor festgehalten.

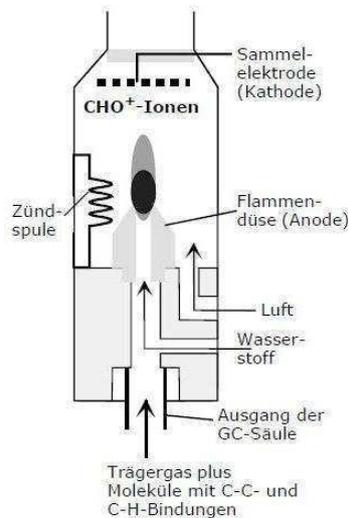


Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors (FID), [7]

Um die Peaks in den Chromatogrammen (siehe Abbildung 20) auswerten zu können, muss eine Kalibrationskurve erstellt werden. Als Kalibrationslösung wird eine 50/50 [Gew%] Mischung verwendet. Zur Ermittlung der Kalibrationsgeraden werden unterschiedliche Probevolumina injiziert (0,2 µl; 0,3 µl; 0,4 µl; 0,5 µl; 0,6 µl; 0,7 µl). Mit Hilfe des Dichtemessgeräts „Stabinger Viscometer SVM 3000“ der Firma Anton Paar wird die Dichte der Mischung bei -5 [°C] und Umgebungsdruck bestimmt. Dies ermöglicht die Umrechnung der injizierten Volumina in entsprechende Massen. Die Kalibrationsgerade gibt den Zusammenhang zwischen der Peakfläche einer Komponente und der jeweiligen in der Probelösung vorliegenden Absolutmasse dieser Komponente wieder. Abbildung 22 und Abbildung 23 zeigen die Kalibrationskurven für Methylacetat und Methanol mit der jeweiligen Geradengleichung.

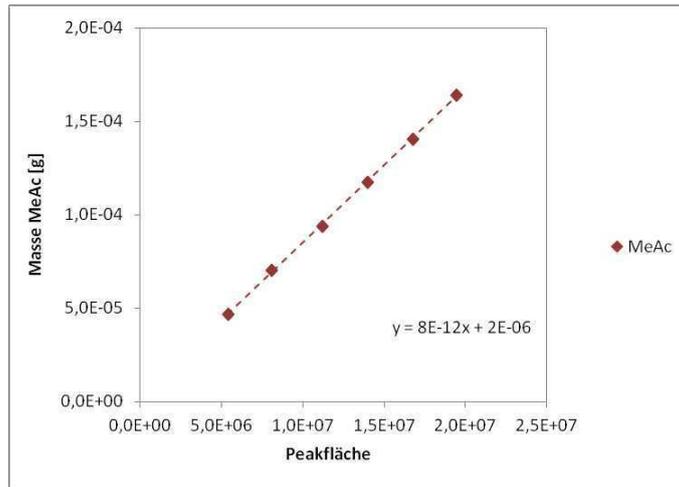


Abbildung 22: Kalibrationskurve für Methylacetat

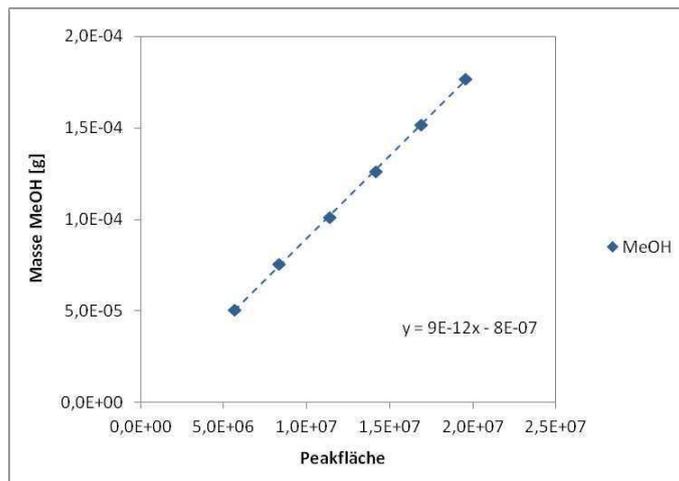


Abbildung 23: Kalibrationskurve für Methanol

5.5 Membranen

Insgesamt wurden drei unterschiedliche organophile Membranen untersucht (siehe Tabelle 4). Alle Membranen waren Kompositmembranen, die sich durch das Material der aktiven Schicht unterschieden. Die poröse Stützschrift aller untersuchten Membranen bestand aus Polyacrylnitril, die auf einem Stützfaservlies aus Polyphenylsulfid aufgebracht war. Zwei Membranen (PDMS-04-075 und PERVAPTM 4060) hatten eine aktive Schicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS). Bei einer Membran (POMS-05-119) bestand die aktive Schicht aus Polyoctylmethylsiloxan (POMS). Die Membranen PDMS-04-075 und POMS-05-119 wurden vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH zur Verfügung gestellt. Von der Firma Sulzer Chemtech Ltd stammte die Membran PERVAPTM 4060. Das allgemeine Einsatzgebiet der Membran PERVAPTM 4060 ist die Abtrennung von Aromaten und leichtflüchtigen organischen Substanzen von Wasser [15].

Tabelle 4: Untersuchte organophile Membranen

Membran	aktive Schicht	Stützschrift
<i>PERVAPTM 4060</i>	Polydimethylsiloxan	Polyacrylnitril/Polyphenylsulfid
<i>PDMS-04-075</i>	Polydimethylsiloxan	Polyacrylnitril/Polyphenylsulfid
<i>POMS-05-119</i>	Polyoctylmethylsiloxan	Polyacrylnitril/Polyphenylsulfid

Die folgenden Abbildungen (Abbildung 24 bis Abbildung 26) zeigen jeweils die aktive Schicht bzw. die Stützschrift der Membranen vor der Durchführung der Versuchsreihen und nach der Verwendung. Die aktive Polymerschicht ist glatt und glänzend. Die Stützschrift ist rau, matt und faserig. Beim Quellen verhielten sich alle verwendeten Membranen gleich. Die Breitseiten wölbten sich in Richtung der aktiven Seite auf. Verantwortlich dafür war ein unterschiedliches Quellverhalten der aktiven Schicht und der Stützschrift. Die Stützschrift quillt stärker und dehnt sich folglich aus. Die resultierenden Spannungen führen zur Kontraktion der Membranen.

Die an den Membranrändern zu erkennenden gelblichen Verfärbungen auf den verwendeten Membranen stammen von den O-Ring-Dichtungen im Membranmodul und

haben keinen Einfluss auf das Trennergebnis. Man erkennt aus den Abbildungen 24 bis 26, dass die rechteckige Membranaustauschfläche, welche durch den O-Ring abgegrenzt ist, auch nach der Verwendung keine Risse bzw. Falten aufweist. Die einzelnen Membranen waren ca. 40 Stunden in Betrieb. Die visuelle, qualitative Beurteilung der Membranen deckt sich mit den in Kapitel 6 dargestellten Ergebnissen. Über den gesamten Untersuchungszeitraum zeigten die Membranen keine Veränderung in ihrer Trenncharakteristik und lieferten reproduzierbare Werte.

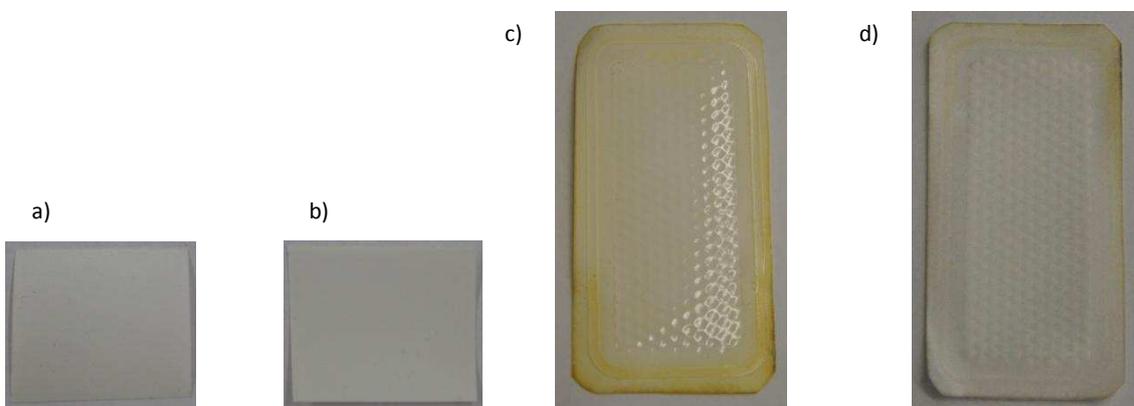


Abbildung 24: POMS-05-119 a) Original aktive Schicht, b) Original Stützschrift, c) Aktive Schicht nach Versuch, d) Stützschrift nach Versuch

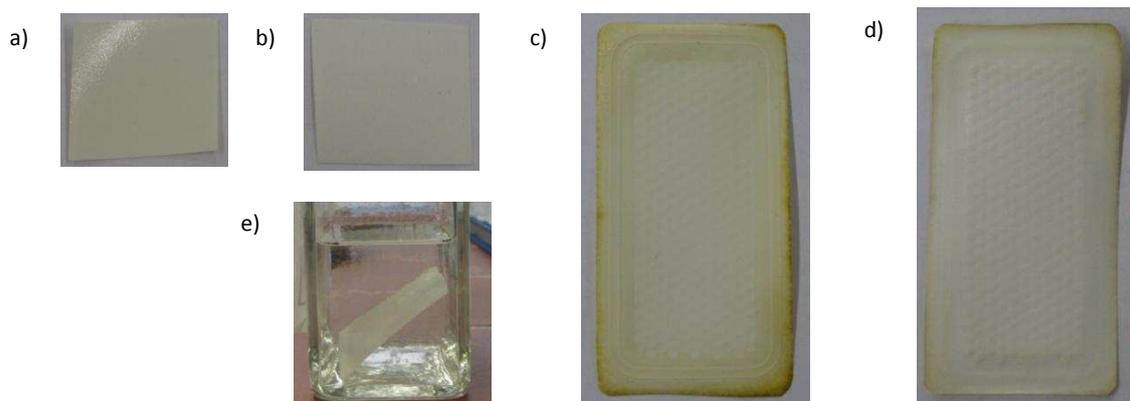


Abbildung 25: PDMS-04-075 a) Original aktive Schicht, b) Original Stützschrift, c) Aktive Schicht nach Versuch, d) Stützschrift nach Versuch, e) zu Beginn des Quellens

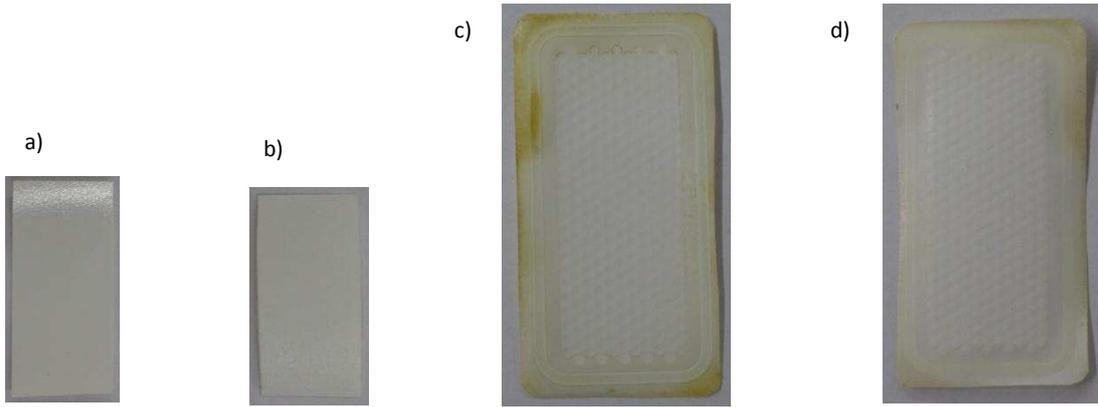


Abbildung 26: PERVAP™ 4060 a) Original aktive Schicht, b) Original Stützschrift, c) Aktive Schicht nach Versuch, d) Stützschrift nach Versuch

6 Ergebnisse

6.1 Trenncharakteristik organophiler Membranen für das binäre Gemisch Methanol/Methylacetat

Die Charakterisierung des Trennverhaltens der Membranen erfolgte anhand des binären Gemisches Methylacetat/Methanol. Die Trennleistung einer Membran basiert auf dem Sorptions- und dem Diffusionsverhalten der Komponenten für eine bestimmte Membran. Das Sorptionsverhalten ist von der Polarität der untersuchten Komponenten bestimmt. Liegt eine organophile Membran vor, sorbieren bevorzugt unpolare Moleküle. Das Sorptionsverhalten von Methylacetat und Methanol weist größere Ähnlichkeit auf als das von Methylacetat und dem stark polaren Wassermolekül. Die Triebkraft der Pervaporation steht in Abhängigkeit zum Dampfdruck der zu permeierenden Komponenten. Wasser weist eine geringere Flüchtigkeit als die Tiefsieder Methanol und Methylacetat auf, dies reduziert das treibende Gefälle. Die Auftrennung des binären Gemisches Methylacetat/Methanol ist folglich das limitierende Trennproblem und gibt Aufschluss über die Anwendbarkeit der Pervaporation in der Methylacetatsynthese

Als Auswahlkriterium für die Membran, welche für eine Maßstabsvergrößerung am besten geeignet ist, wird primär die Selektivität herangezogen. Sie ist dem ebenfalls untersuchten Permeatfluss vorzuziehen, da durch hohe Selektivitäten die Anzahl an hintereinandergeschalteten Membranmodulen minimiert werden kann. Um einen entsprechenden Permeatfluss zu erzielen wird die Austauschfläche angepasst. Die in Kapitel 5.5 in Tabelle 4 dargestellten organophilen Membranen wurden alle bei einer Temperatur von 50 [°C], einem Feeddruck von 1,5 [bar] und einem Permeatdruck von 50 [mbar] untersucht. Die Versuche wurden in einer mikroverfahrenstechnischen Apparatur durchgeführt. Die geringen Abmessungen in Kombination mit dem Wärmeeintrag im Feedvorwärmer können zu einer Segmentierung in alternierende Gas- und Flüssigkeitsphasen führen (Slug flow). Der Feeddruck wurde folglich deutlich höher gewählt als der vorliegende Dampfdruck, um bei einer Temperatur von 50 [°C] einen dampfblasenfreien Betrieb und somit reine Pervaporation zu gewährleisten. Die Analyse im Gaschromatographen liefert die Zusammensetzungen der Einsatzmischungen und der

dazugehörigen Permeate. Mit Hilfe dieser Daten kann für jede Membran die Trenncharakteristik abgebildet werden. Die Ergebnisse wurden mit dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) des binären Gemisches Methylacetat/Methanol bei atmosphärischen Bedingungen verglichen. In Abbildung 27 ist das Trennverhalten der Membran PERVAP™ 4060 dargestellt.

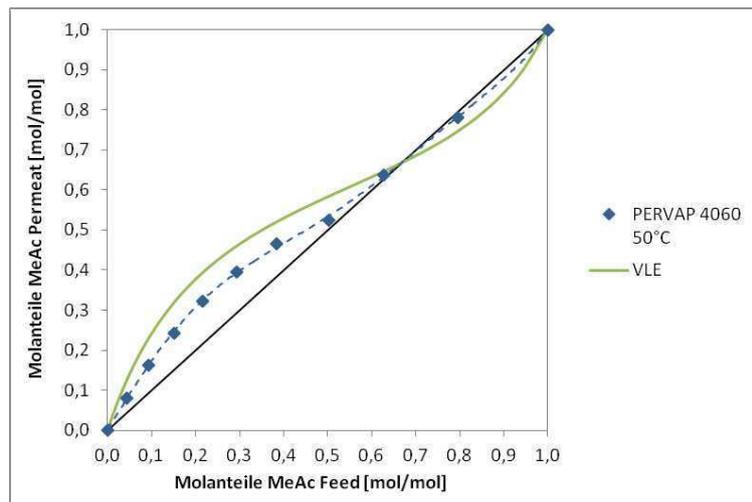


Abbildung 27: Selektivitätsdiagramm für PERVAP™ 4060 (P = 1,013 [bar])

Auf der Abszisse ist der Molanteil an Methylacetat im Feed aufgetragen, auf der Ordinate ist die Zusammensetzung des dazugehörigen Permeats dargestellt. Bei den aus den Pervaporationsversuchen erhaltenen Ergebnissen handelt es sich aufgrund des einseitig vorliegenden Permeatflusses nicht um ein Gleichgewicht, sondern um einen Beharrungszustand. Die silikonbasierte Membran zeigt im Bereich der azeotropen Zusammensetzung geringe Selektivitäten. Es ist mit dieser Membran nicht möglich das Azeotrop zu überwinden. Mit kleiner werdendem Gehalt an Methylacetat im Feed ist eine verbesserte Aufkonzentrierung zu erkennen. Dies resultiert aus Quellungsphänomenen innerhalb der organophilen Membran. Mit einem geringeren Gehalt an Methylacetat im Feed sinkt der Quellungsgrad der Membran. Die Molekülstruktur der aktiven Schicht wird dichter und die Trennwirkung schärfer. Liegt im Feed die azeotrope Zusammensetzung vor, ist die Membran aufgrund des großen Methylacetatgehaltes (67 [Mol%]), stark gequollen. Die Barrierewirkung der aktiven Schicht ist folglich reduziert und führt zu einer unzureichenden Aufkonzentrierung im Permeat. Das erzielbare Dampf-Flüssig-Gleichgewicht

für das Gemisch Methylacetat/Methanol, welches dem Trennverhalten einer Rektifikationskolonne entspricht, zeigt im Vergleich zur Membran PERVAP™ 4060 eine signifikant bessere Auftrennung für den Bereich zwischen dem Azeotrop und reinem Methanol. In Abbildung 28 ist der Permeatfluss der PERVAP™ 4060 über den Molanteil an Methylacetat im Feed dargestellt.

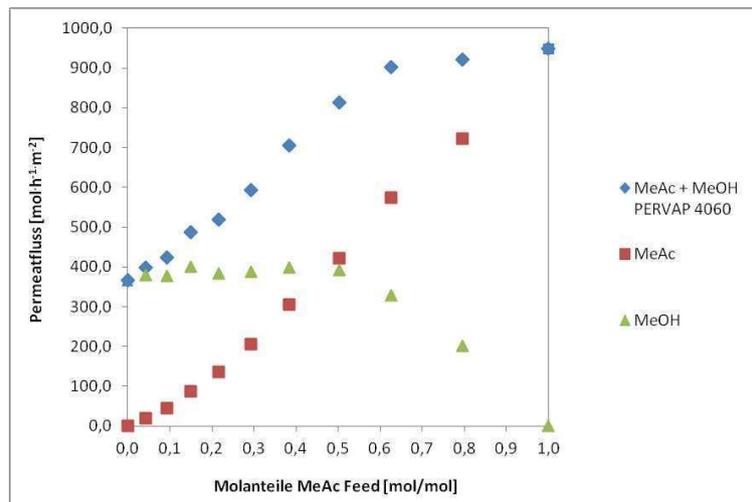


Abbildung 28: experimenteller Permeatfluss für PERVAP™ 4060

Bei Betrachtung des Methylacetatflusses erkennt man, dass mit zunehmender Methylacetatkonzentration im Feed der Permeatfluss kontinuierlich ansteigt. Dies resultiert aus der steigenden Triebkraft für den Methylacetattransport. Der Methanolfluss zeigt im Bereich erhöhter Methanolkonzentrationen ein abweichendes Verhalten. Ab einem Molanteil an Methanol von 50 [%] flacht der Verlauf des Permeatflusses ab und bleibt trotz Steigerung der Methanolkonzentration im Feed, die zu einer Triebkraftvergrößerung führt, konstant. Der Grund für dieses Abflachen der Kurve liegt in der bereits zuvor beschriebenen Quellung der Membran. Bei hohen Methanolkonzentrationen ist die Membran minimal gequollen, die Molekülstruktur innerhalb der aktiven Schicht verdichtet sich und erschwert die Permeation durch die Membran. Die abgeflachte Kurve des Methanolflusses spiegelt das gegenseitige Aufheben von Triebkafterhöhung und reduzierter Quellung wider. Der maximale Methylacetatfluss für die Membran PERVAP™ 4060 beträgt 948,0 [mol·h⁻¹·m⁻²]. Für reines Methanol wird ein Permeatfluss von 365,1 [mol·h⁻¹·m⁻²] erreicht.

In Abbildung 29 ist das Trennverhalten der Membran PDMS-04-075 dargestellt.

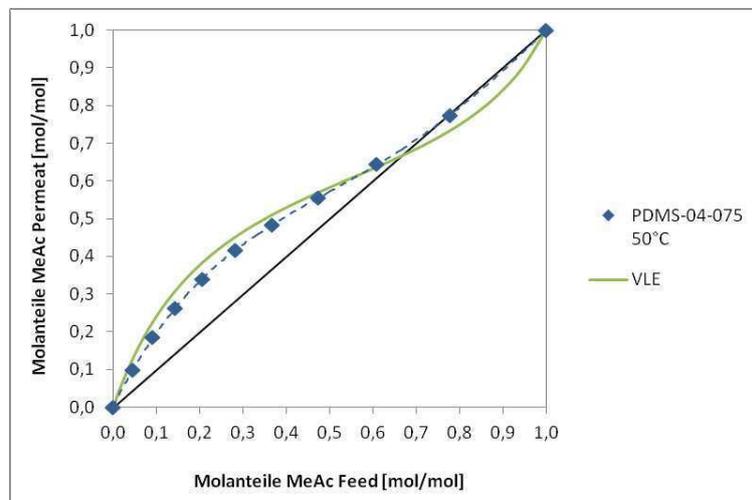


Abbildung 29: Selektivitätsdiagramm für PDMS-04-075 (P = 1,013 [bar])

Die vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH gefertigte Membran weist ebenfalls eine aktive Schicht aus Polydimethylsiloxan auf. Die Auftrennung im Vergleich zur Membran PERVAP™ 4060 ist signifikant besser. Die Membran PDMS-04-075 ermöglicht das Überwinden der azeotropen Zusammensetzung. Bei einem hohen Methylacetatgehalt im Feed verschlechtert sich aufgrund der bereits zuvor beschriebenen Membranquellung das Auftrennungsvermögen ebenfalls. Im Bereich von 80 bis 100 [Mol%] ist keine Aufkonzentrierung von Methylacetat im Permeat zu beobachten. Bei Feedmischungen ausgehend von reinem Methanol bis hin zur azeotropen Zusammensetzung erreicht man im Permeat eine Anreicherung, die nicht ganz jener des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes entspricht. Die Unterschiede im Trennverhalten zwischen der Membran PERVAP™ 4060 und der Membran PDMS-04-075, deren aktive Schichten beide aus PDMS bestehen, liegt im Grad der Quervernetzung. Der höhere Grad an Quervernetzung der Membran PDMS-04-075 resultiert in einem dichteren Molekülnetz, das somit eine entsprechende Barriere bildet. In Abbildung 30 ist der Permeatfluss der Membran PDMS-04-075 über den Molanteil an Methylacetat im Feed dargestellt.

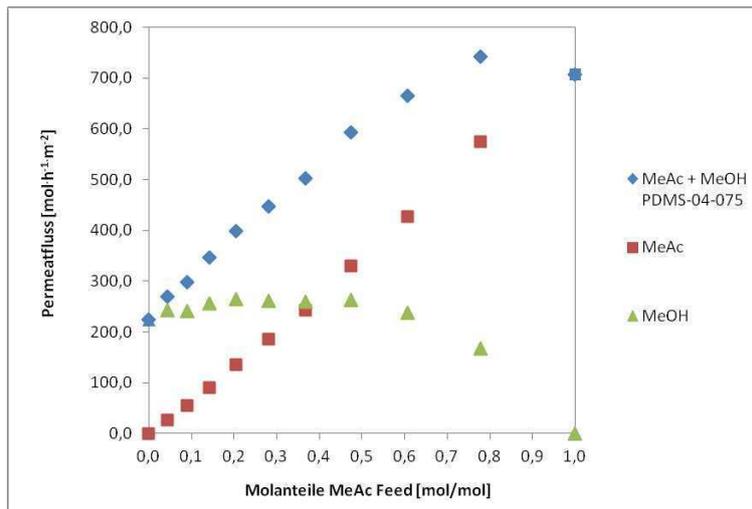


Abbildung 30: experimenteller Permeatfluss für PDMS-04-075

Die Membran zeigt betreffend des Methylacetat- und Methanolflusses qualitativ analoges Verhalten zur Membran PERVAP™4060. Beide Membranen vereint eine silikonbasierte Aktivschicht, die sich im Grad der Quervernetzungsgrad unterscheidet. Die Permeatflüsse der Membran PDMS-04-075 sind geringer. Sie weist einen maximalen Permeatfluss an Methylacetat von 707,0 [mol·h⁻¹·m⁻²] auf. Für reines Methanol wird ein Permeatfluss von ca. 223,9 [mol·h⁻¹·m⁻²] erreicht. Die reduzierten Permeatflüsse begründen sich im höheren Grad der Quervernetzung. Selektivität und Permeatfluss zeigen gegengleiches Verhalten.

In Abbildung 31 ist die Trenncharakteristik der Membran POMS-05-119 dargestellt.

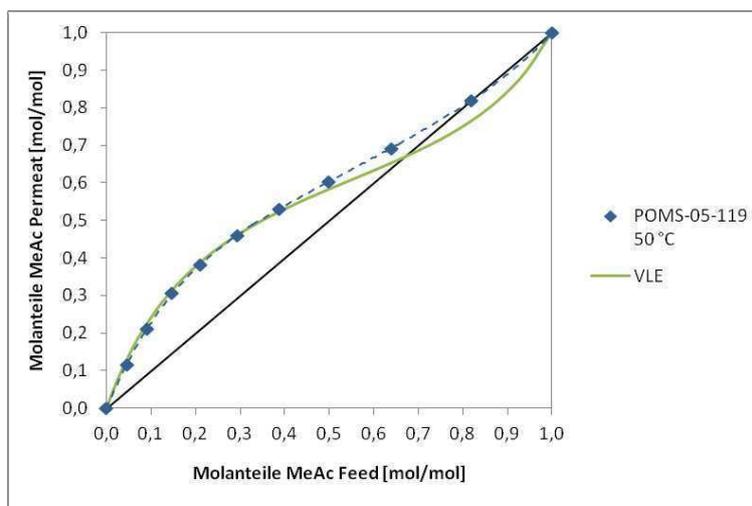


Abbildung 31: Selektivitätsdiagramm für POMS-05-119 (P = 1,013 [bar])

Diese Membran zeigt das beste Trennergebnis der untersuchten Membranen. Sie ermöglicht das Überwinden der azeotropen Zusammensetzung. Der korrespondierende Methylacetatanteil im Permeat beträgt 72 [Mol%]. Im Bereich von reinem Methanol bis hin zu einem Methylacetatgehalt von ca. 40 [Mol%] decken sich die Ergebnisse aus den Pervaporationsversuchen mit dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht. Der negative Einfluss der Quellung auf die Selektivität wurde auch für diese Membran bestätigt.

In Abbildung 32 ist der Permeatfluss der Membran POMS-05-119 über den Molanteil an Methylacetat im Feed dargestellt.

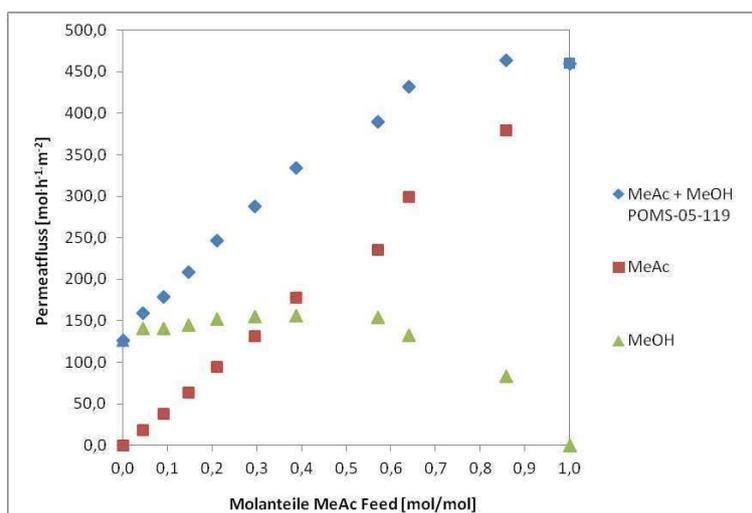


Abbildung 32: experimenteller Permeatfluss für POMS-05-119

Die Membran zeigt betreffend Methylacetat- und Methanolfluss qualitativ analoges Verhalten wie die silikonbasierten Membranen. Die Membran POMS-05-119 zeigt die geringsten Permeatflüsse. Der maximale Permeatfluss an Methylacetat ist 460,0 [mol·h⁻¹·m⁻²]. Für reines Methanol wird ein Permeatfluss von 126,7 [mol·h⁻¹·m⁻²] erreicht. Die aktive Schicht aus Polyoctylmethylsiloxan stellt einen erhöhten Permeationswiderstand dar, der sich in reduzierten Flüssen und einer verbesserten Auftrennung widerspiegelt.

6.2 Vergleich der organophilen Membranen

Abbildung 33 fasst die Ergebnisse für die Selektivitätskurven in einem Diagramm zusammen. In Tabelle 5 sind Ergebnisse für die drei Membranen dargestellt.

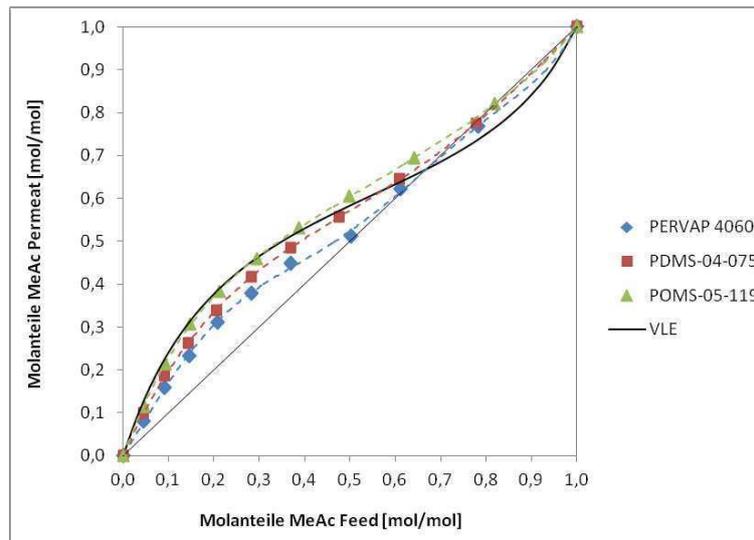


Abbildung 33: Ergebnisse für die Selektivitätskurve für alle drei Membranen

Tabelle 5: Ergebnisse aus den Pervaporationsversuchen

Membrantyp:	Experimenteller Permeatfluss J_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	Experimenteller Permeatfluss J_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	Trennfaktor α	Rückhaltevermögen R
PERVAP TM 4060	0 ÷ 948,0	0 ÷ 416,6	0,920 ÷ 2,002	-0,068 ÷ 0,143
PDMS-04-075	0 ÷ 707,0	0 ÷ 223,9	0,966 ÷ 2,355	-0,062 ÷ 0,188
POMS-05-119	0 ÷ 460,0	0 ÷ 234,7	1,007 ÷ 2,738	0,006 ÷ 0,251

Man erkennt aus den Kurvenverläufen, dass die Membran POMS-05-119 die beste Trennwirkung aufweist. Im Bereich hoher Methylacetatkonzentration zeigt keine der drei Membranen eine signifikante Aufkonzentrierung von Methylacetat im Permeat. Um zu den Reinstoffen zu gelangen, müssen bei allen untersuchten Membrantypen mehrere Pervaporationseinheiten hintereinander geschaltet werden. Für eine industrielle Umsetzung ist das Trennverhalten entscheidend, die Membran POMS-05-119 hat dafür das größte Potential.

Das Trennverhalten von Membranen kann neben der Auftragung der Permeatzusammensetzung über die Feedzusammensetzung, auch über den Trennfaktor α und das Rückhaltevermögen R dargestellt werden. Der Trennfaktor α für die Membranen ist in Analogie zum Trennfaktor in der Destillation zu betrachten. Bei einem Trennfaktor von 1 weist das Permeat die selbe Zusammensetzung wie der Feed auf. Die Ergebnisse für den Trennfaktor α aller drei untersuchten Membranen sind in den Abbildung 34 dargestellt.

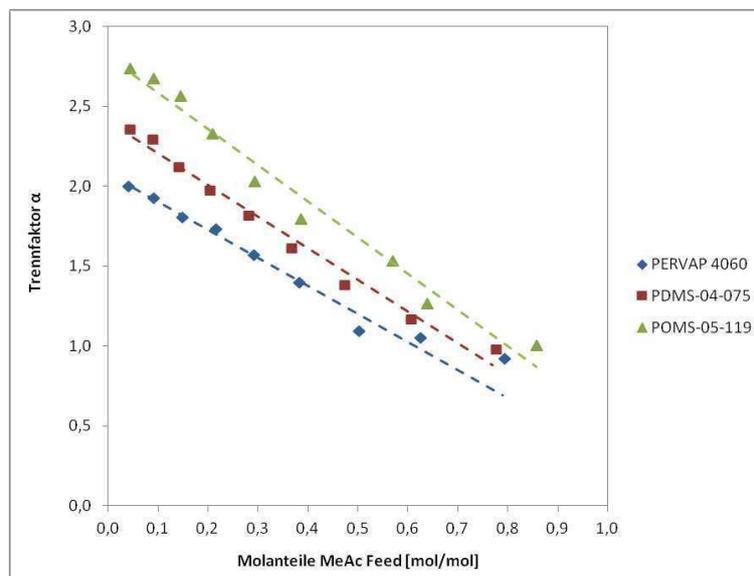


Abbildung 34: Vergleich der Trennfaktoren α

Das Diagramm zeigt die Änderung des Trennfaktors α in Abhängigkeit vom Molanteil an Methylacetat im Feed. Man erkennt für alle Membranen das Abfallen des Trennfaktors bei Zunahme des Methylacetatgehaltes im Feed. Dies deckt sich mit dem zuvor erwähnten Quellungseinfluss. Der Trennfaktor steht in einer nahezu linearen Abhängigkeit zum Molenbruch von Methylacetat. Aus den Untersuchungen des Trennfaktors geht ebenfalls hervor, dass die Membran POMS-05-119 das beste Trennergebnis aufweist. Der Trennfaktor für diese Membran erreicht Werte bis zu 2,75. Die Membran PERVAPTM 4060 zeigt die kleinsten Trennfaktoren der untersuchten Membranen mit einem Maximalwert von ca. 2.

Abbildung 35 gibt den Verlauf des Rückhaltevermögens R über dem Gehalt an Methylacetat im Feed wieder. Das Rückhaltevermögen R gibt hier qualitativ an, wie gut Methanol am Durchgang durch die Membran gehindert wird.

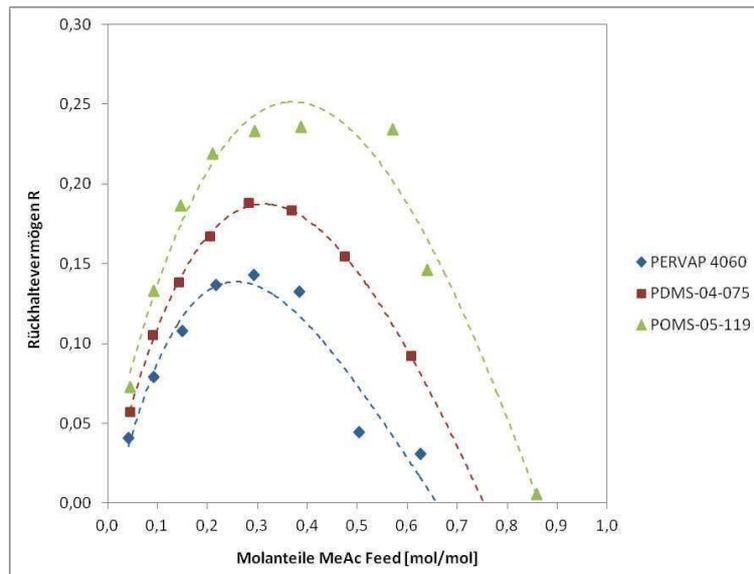


Abbildung 35: Vergleich des Rückhaltevermögens R

Man erkennt bei allen drei Membranen, dass das Rückhaltevermögen R durch ein Maximum geht. Für die Membran POMS-05-119, welche die besten Trennergebnisse aufweist, ergeben sich Maximalwerte für das Rückhaltevermögen von bis zu 0,23. Der Bereich maximaler Werte für das Rückhaltevermögen ist bei dieser Membran im Vergleich zu den Membranen PDMS-04-075 und PERVAPTM 4060 deutlich abgeflacht.

Das Rückhaltevermögen ist im Vergleich unterschiedlicher Membranen nur für eine bestimmte Feedzusammensetzung aussagekräftig. Da das Rückhaltevermögen ein Verhältnis beschreibt, welches sich auf den Methanolgehalt im Feed bezieht, entspricht das Maximum nicht dem Punkt größter Trennschärfe.

In Tabelle 6 sind die Trennfaktoren und die Werte für das Rückhaltevermögen für den azeotropen Punkt zusammengefasst.

Tabelle 6: Trennfaktor und Rückhaltevermögen im azeotropen Bereich

Membrantyp:	Molanteil MeAc Feed [mol/mol]	Molanteil MeAc Permeat [mol/mol]	Trennfaktor α	Rückhaltevermögen R
PERVAP™ 4060	0,670	0,664	0,975	-0,017
PDMS-04-075	0,670	0,687	1,087	0,056
POMS-05-119	0,670	0,717	1,249	0,143

Für die Membran POMS-05-119 liegt der Trennfaktor für die azeotrope Zusammensetzung bei 1,25. Dies lässt auf eine für die Auftrennung des Azeotrops ausreichende Trennwirkung schließen. Die Membran PERVAP™4060 ist mit einem Trennfaktor von ca. 1 nicht in der Lage eine Aufkonzentrierung von Methylacetat im Permeat zu erwirken.

Abbildung 36 zeigt die Permeatflusskurven der untersuchten Membranen.

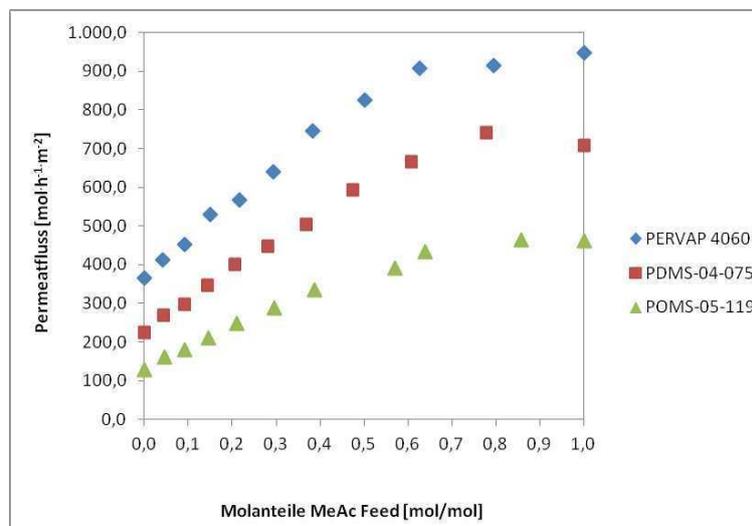


Abbildung 36: experimenteller gesamter Permeatfluss ($J_{MeAc} + J_{MeOH}$) der drei Membranen bei 50 [°C]

Die Membran mit der geringsten Selektivität weist den größten Permeatfluss auf. Die Membran POMS-05-119, welche über die beste Trennwirkung verfügt, ist im Durchfluss um mehr als die Hälfte geringer als die PERVAP™ 4060.

6.3 Modellierung der Pervaporation mit organophilen Membranen

Allgemein kann für den Permeatfluss bei der Pervaporation folgende Transportgleichung angesetzt werden (Gleichung 18):

$$J_i = Q_i * (x_{i,F} * \gamma_{i,F} * p_{i,F}^S - y_{i,P} * p_P)$$

Gleichung 18: Transportgleichung für den Permeatfluss in der Pervaporation, [6]

J_i [$\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$] ist der Permeatfluss des Moduls und Q_i [$\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$] die Permeanz. Die Permeanz ist für jede Membran charakteristisch. Die Permeabilität ist eine Materialeigenschaft einer Membran und berechnet sich aus dem Quotienten von Permeanz und Schichtdicke der aktiven Schicht [6]. Der Ausdruck $(x_{i,F} * \gamma_{i,F} * p_{i,F}^S - y_{i,P} * p_P)$ entspricht der treibenden Kraft und wird als Δp_i [bar] bezeichnet. $x_{i,F}$ [mol/mol] ist der Molanteil der Komponente i im Feed, $\gamma_{i,F}$ [-] ist der Aktivitätskoeffizient der Komponente i , $p_{i,F}^S$ [bar] der Satttdampfdruck der Komponente i , $y_{i,P}$ [mol/mol] ist der Molanteil der Komponente i im Permeat und p_P [bar] ist der Permeatdruck.

Bei Polymerkompositmembranen muss im Gegensatz zu anorganischen Membranen die Quellung der Membran in der Transportgleichung berücksichtigt werden. Die Quellung ist sehr anisotrop, da die Membran auf der Feedseite mit der flüssigen Einsatzmischung in Kontakt ist, wohingegen die Permeatseite mit dem dampfförmigen Permeat fast trocken ist [6]. Aus den mit den experimentellen Daten erhaltenen Kurvenverläufen für den Permeatfluss ergibt sich, dass der Einfluss der Quellung mit Hilfe des Faktors $S = (1 + x_{\text{MeAc},F})$ sehr gut erfasst werden kann. Die Modellvorstellung für die Quellung geht von einer Grundquellung aus, die jener bei Vorliegen von reinem Methanol im Feed entspricht. Die im Quellungsterm beinhaltete Addition des Molenbruchs von Methylacetat geht von einer linearen Quellungsabhängigkeit aus. Der Index F steht für Feed. Der Permeatfluss für die untersuchten organophilen Polymermembranen kann wie folgt berechnet werden (Gleichung 19):

$$J_i = Q_i * (x_{i,F} * \gamma_{i,F} * p_{i,F}^S - y_{i,P} * p_P) * (1 + x_{MeAc,F}) = Q_i * \Delta p_i * S$$

Gleichung 19: Transportgleichung der organophilen Polymermembranen

Mit Hilfe der Kalibrationskurven können die Analysewerte der Gaschromatographie in Massenanteile umgerechnet werden. Über die molare Masse MW_i werden aus den Massenanteilen w_i die Molanteile x_i bestimmt (Gleichung 20).

$$x_i = \frac{\frac{w_i}{MW_i}}{\frac{w_i}{MW_i} + \frac{w_j}{MW_j}}$$

Gleichung 20: Berechnung der Molanteile

Der Permeatdruck p_P beträgt 50 [mbar] und ist für alle Versuche gleich. Der Dampfdruck der Komponente i bei einer Feedtemperatur von 50 [°C] wird mit der Dampfdruckgleichung von Antoine ermittelt (Gleichung 21).

$$\log_{10} p_i^S = A - \frac{B}{T + C}$$

Gleichung 21: Dampfdruckgleichung nach Antoine, [21]

Man erhält den Dampfdruck in der Einheit [bar]. Die Temperatur T wird in der Einheit [°C] eingesetzt. In Tabelle 7 sind die molaren Massen und die Antoine-Konstanten A , B und C und der Temperaturbereich für den die Konstanten gelten dargestellt [21]. Bei 50 [°C] beträgt der Dampfdruck für Methylacetat $p_i^S = 0,791$ [bar] und für Methanol $p_i^S = 0,556$ [bar].

Tabelle 7: Stoffdaten, [21]

Komponente	Molare Masse MW [g/mol]	A	B	C	$T_{\min} \div T_{\max}$ [°C]
Methylacetat	74,079	4,18621	1156,430	219,690	-23,25 ÷ 77,96
Methanol	32,042	5,20277	1580,080	239,500	-10,56 ÷ 82,85

Um die Triebkraft Δp_i berechnen zu können fehlt noch die Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{i,F}$. Der Aktivitätskoeffizient wird mit Hilfe der Methode von Wilson berechnet. Der Aktivitätskoeffizient für Methylacetat berechnet sich nach Gleichung 22, jener für Methanol nach Gleichung 23.

$$\ln \gamma_{MeAc} = -\ln(x_{MeAc} + \Lambda_{MeAc,MeOH} * x_{MeOH}) + x_{MeOH} \left(\frac{\Lambda_{MeAc,MeOH}}{x_{MeAc} + \Lambda_{MeAc,MeOH} * x_{MeOH}} - \frac{\Lambda_{MeOH,MeAc}}{x_{MeAc} * \Lambda_{MeOH,MeAc} + x_{MeOH}} \right)$$

$$\gamma_{MeAc} = e^{\ln \gamma_{MeAc}}$$

Gleichung 22: Aktivitätskoeffizient für Methylacetat, [5]

$$\ln \gamma_{MeOH} = -\ln(x_{MeOH} + \Lambda_{MeOH,MeAc} * x_{MeAc}) - x_{MeAc} \left(\frac{\Lambda_{MeAc,MeOH}}{x_{MeAc} + \Lambda_{MeAc,MeOH} * x_{MeOH}} - \frac{\Lambda_{MeOH,MeAc}}{x_{MeAc} * \Lambda_{MeOH,MeAc} + x_{MeOH}} \right)$$

$$\gamma_{MeOH} = e^{\ln \gamma_{MeOH}}$$

Gleichung 23: Aktivitätskoeffizient für Methanol, [5]

$\Lambda_{MeAc,MeOH}$ wird mit Gleichung 24 berechnet und $\Lambda_{MeOH,MeAc}$ mit Gleichung 25 [5].

$$\Lambda_{MeAc,MeOH} = \frac{v_{MeOH}}{v_{MeAc}} * e^{\left(\frac{-\Delta \lambda_{MeAc,MeOH}}{T} \right)}$$

Gleichung 24: $\Lambda_{MeAc,MeOH}$, [5]

$$\Lambda_{MeOH,MeAc} = \frac{v_{MeAc}}{v_{MeOH}} * e^{\left(\frac{-\Delta \lambda_{MeOH,MeAc}}{T} \right)}$$

Gleichung 25: $\Lambda_{MeOH,MeAc}$, [5]

Für die Temperatur T wird die Feedtemperatur in Kelvin eingesetzt. Das molare Volumen von reinem Methylacetat v_{MeAc} wird aus dem Quotienten der molaren Masse (siehe Tabelle 7) von Methylacetat und der Dichte von Methylacetat ermittelt. Das molare Volumen von Methanol v_{MeOH} wird durch Division der molaren Masse (siehe Tabelle 7) von Methanol durch die Dichte von Methanol berechnet. $\Delta\lambda_{\text{MeAc,MeOH}}$ und $\Delta\lambda_{\text{MeOH,MeAc}}$ sind Wechselwirkungsparameter zwischen den beiden Substanzen. Sie berechnen sich mit Hilfe der Modellparameter $\Lambda_{\text{MeAc,MeOH}}$ und $\Lambda_{\text{MeOH,MeAc}}$, deren Werte man den Dechema-Daten entnimmt [20]. Durch Division der Modellparameter $\Lambda_{\text{MeAc,MeOH}}$ und $\Lambda_{\text{MeOH,MeAc}}$ durch die universelle Gaskonstante $R = 1,98721 \text{ [cal/K mol]}$ erhält man die Wechselwirkungsparameter $\Delta\lambda_{\text{MeAc,MeOH}}$ und $\Delta\lambda_{\text{MeOH,MeAc}}$ [5]. In Tabelle 8 sind alle zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erforderlichen Größen dargestellt. Die Dichtewerte sind jene für 20 [°C] und 1,013 [bar].

Tabelle 8: Werte zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

<i>Komponente</i>	Dichte [g/cm³]	Molares Volumen v [cm³/mol]	Modell- parameter A	Wechselwirkungs- parameter $\Delta\lambda$	Λ
<i>Methylacetat</i>	0,93	79,7	-198,0135	-99,6	0,69
<i>Methanol</i>	0,79	40,6	854,987	430,3	0,52

Für Methylacetat und Methanol wird jeweils durch die experimentellen Datenpunkte für die Molanteile im Feed (x_{iF}) und im Permeat (y_{iP}) eine Trendline (x-y-Fit) gelegt. Mit der Gleichung für die Trendlinie berechnet man Wertepaare (x_{iF} / y_{iP}) in einer Auflösung von $\Delta x_{iF} = 0,05$. Für jedes Wertepaar ($x_{\text{MeAc}}/x_{\text{MeOH}}$) kann nun der Aktivitätskoeffizient berechnet und anschließend für jede der beiden Komponenten die Triebkraft Δp ausgerechnet werden. In der Transportgleichung (Gleichung 18) sind somit die Terme Δp_i und S bekannt.

Aus den Versuchen ist der Permeatfluss J_i in der Einheit g/h bekannt. Mit den Ergebnissen für die Massen- und Molanteile im Permeat aus der Gaschromatographie und mit der aktiven Membranfläche von 27,5 [cm²] wird der Permeatfluss J_i in [mol h⁻¹ m⁻²] umgerechnet. Der Wert für die Permeanz Q_i [mol h⁻¹ m⁻² bar⁻¹] wird so lange angepasst, bis die Summe der Fehlerquadrate für die modellierte Transportgleichung $J_i = Q_i * \Delta p_i * S$ ein Minimum wird. Die eben beschriebene Modellierung wird für den Permeatfluss von Methylacetat und Methanol für alle drei organophilen Membranen durchgeführt.

6.4 Ergebnisse der Modellierung

Abbildung 37 bis 39 zeigen die Ergebnisse der Modellierung für die drei organophilen Membranen PERVAP™ 4060, PDMS-04-075 und POMS-05-119. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse für die drei Membranen dargestellt.

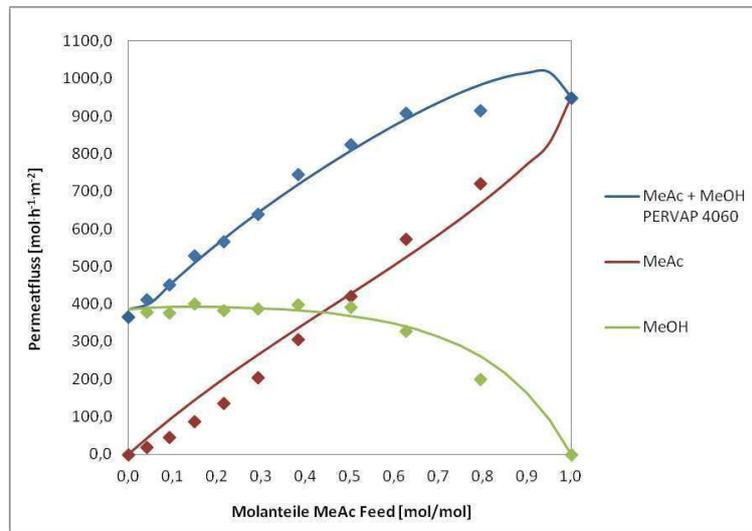


Abbildung 37: Durchflussmodellierung PERVAP™ 4060

Man erkennt, dass die modellierten Werte für die Membran PERVAP™ 4060 in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sind.

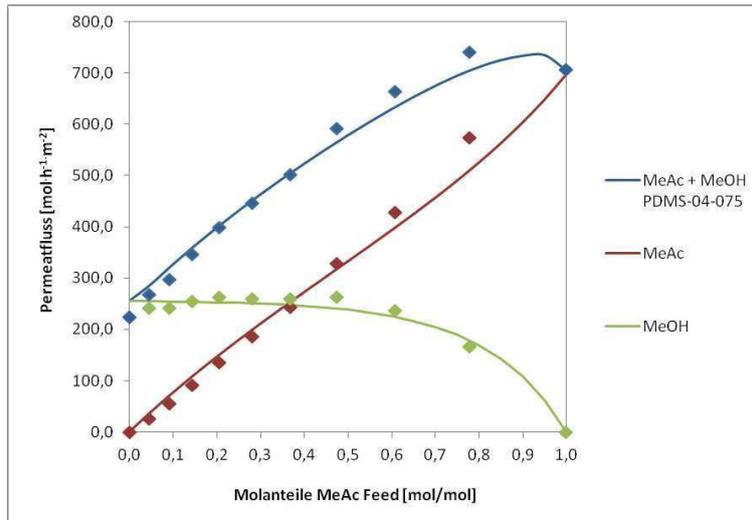


Abbildung 38: Durchflussmodellierung PDMS-04-075

Auch die Membran PDMS-04-075 folgt dem durch das adaptierte Lösungs-Diffusionsmodell beschriebenen Verhalten.

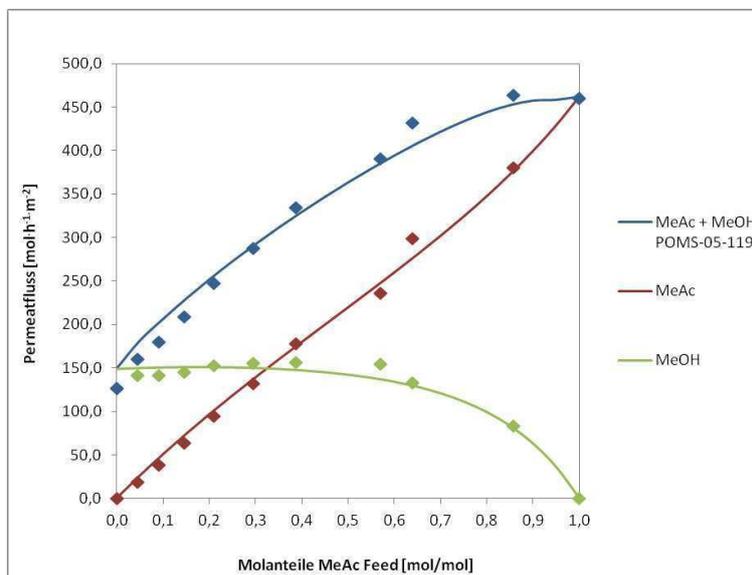


Abbildung 39: Durchflussmodellierung POMS-05-119

Die POMS-Membran zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell.

Tabelle 9: Charakterisierung der Membranen

Membrantyp:	Experimenteller Permeatfluss	Experimenteller Permeatfluss	Permeanz MeAc	Permeanz MeOH	Selektivität	Trennfaktor α	Rückhaltevermögen R
	J_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ²]	J_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ²]	Q_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ² bar ⁻¹]	Q_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ² bar ⁻¹]	$Q_{\text{MeAc}}/Q_{\text{MeOH}}$		
PERVAP™ 4060	0 ÷ 948,0	0 ÷ 400,4	600,0	770,0	0,779	0,920 ÷ 2,002	-0,068 ÷ 0,143
PDMS-04-075	0 ÷ 707,0	0 ÷ 263,9	470,0	505,0	0,931	0,966 ÷ 2,355	-0,062 ÷ 0,188
POMS-05-119	0 ÷ 460,0	0 ÷ 156,8	312,0	295,0	1,058	1,007 ÷ 2,738	0,006 ÷ 0,251

Betrachtet man den Selektivitätswert, den man aus dem Quotienten der Permeanz für Methylacetat durch die Permeanz für Methanol erhält, schneidet die Membran POMS-05-119 mit einer Selektivität von 1,06 am besten ab. Es ist die einzige Membran, die einen Selektivitätswert erreicht, der über eins liegt. Das liegt daran, dass nur bei der Membran POMS-05-119 die Permeanz von Methylacetat mit einem Wert von $Q_{\text{MeAc}} = 312$ [mol h⁻¹ m⁻² bar⁻¹] höher ist als die Permeanz von Methanol mit $Q_{\text{MeOH}} = 295$ [mol h⁻¹ m⁻² bar⁻¹]. Bei den typengleichen Membranen PERVAP™ 4060 und PDMS-04-075 hat letztere die bessere Selektivität mit einem Betrag, der gering unter eins (0,931) liegt. Die Membran PERVAP™ 4060 hat einen Selektivitätswert von 0,779. Auch bei Selektivitäten unter 1 ist eine Anreicherung von Methylacetat im Permeat möglich, da Methylacetat aufgrund des höheren Dampfdruckes eine signifikant höhere Triebkraft aufweist.

Für die weitere Untersuchung wird die Membran POMS-05-119 ausgewählt. Die Membran POMS-05-119 hat den geringsten Permeatfluss der drei organophilen Membranen. Die für die Maßstabsvergrößerung entscheidende Selektivität ist für die Membran POMS-05-119 am besten. In Abbildung 40 ist das Ergebnis für den massenbezogenen Permeatfluss dargestellt.

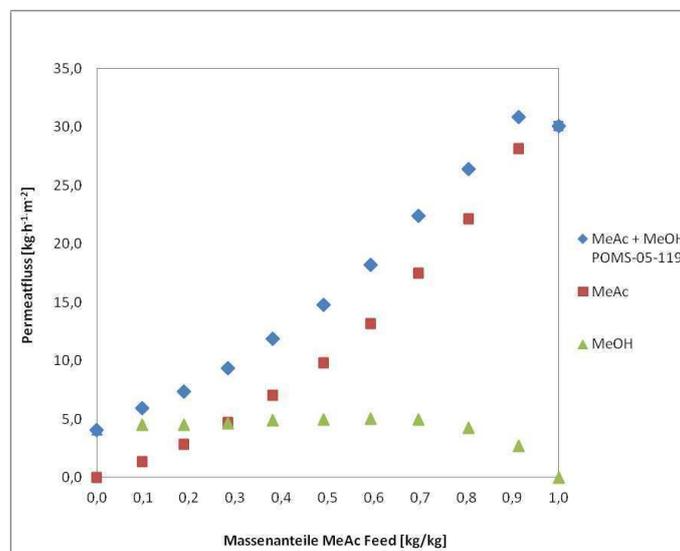


Abbildung 40: experimenteller Permeatfluss [kg h⁻¹ m⁻²] für POMS-05-119 bei 50 [°C] und 1,5 [bar]

6.5 Untersuchung des Temperatureinflusses für die Membran POMS-05-119 zwischen 40 [°C] und 60 [°C]

6.5.1 Selektivitätskurven

Bei den Versuchen mit 40 [°C] und 60 [°C] wurden nur die Punkte 50/50, 80/20 und 20/80 in der Versuchsanlage vermessen. Der Feeddruck betrug bei 40 [°C] 1,5 [bar]. Für 60 [°C] wurde der Feeddruck auf 2,5 [bar] eingestellt. Der Permeatdruck blieb für beide Versuchsvarianten unverändert bei 50 [mbar]. Alle übrigen Betriebsparameter und die Versuchsabläufe sind gleich wie bei den Versuchen mit 50 [°C]. Abbildung 41 zeigt das Trennverhalten der Membran POMS-05-119 bei Temperaturen von 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C].

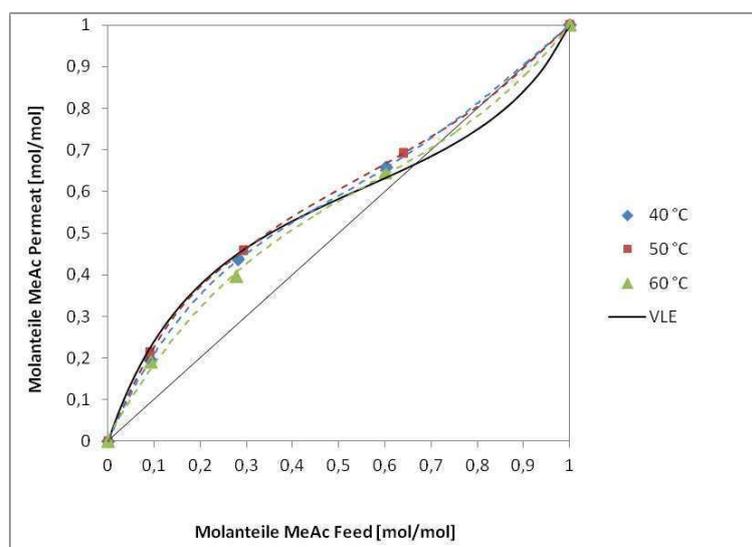


Abbildung 41: Selektivitätsdiagramm für POMS-05-119 bei 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C]

Bei allen drei Betriebstemperaturen kann das Azeotrop, das bei 67 [Mol%] Methylacetat liegt, überwunden werden. Die Versuche bei Temperaturen von 40 [°C] und 50 [°C] zeigen ein ähnliches Trennverhalten. Bei einer Temperatur von 60 [°C] zeigt sich eine reduzierte Auftrennung von Methylacetat im Permeat.

6.5.2 Modellierung des Permeatflusses

Mit Hilfe der Modellierung, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, wurde auch für 40 [°C] und 60 [°C] der Permeatfluss beschrieben. Es gelten die gleichen Gleichungen wie für die Modellierung bei 50 [°C] (Gleichung 18 bis 25). Die Größe des Dampfdrucks spielt bei der Pervaporation eine entscheidende Rolle. Polymermembranen in der organophilen Pervaporation bevorzugen im Allgemeinen die Sorption jener Substanz, für die der Energiebedarf geringer ist [22]. Der Dampfdruck hängt von der Temperatur ab. Mit steigendem Dampfdruck wird auch der Permeatfluss größer [22]. Der Energieaufwand für die Verdampfung bei der Pervaporation nimmt mit steigendem Dampfdruck ab. Neben den Molanteilen x_i und y_i und den Dampfdrücken p_i^s ändern sich auch die Aktivitätskoeffizienten γ_i . Der Aktivitätskoeffizient ist von der Temperatur und den Molanteilen der Flüssigphase abhängig. In Abbildung 42 bis 44 sind die Diagramme für den Permeatfluss bei den unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse für den Permeatfluss J_i , die Permeanz Q_i , die Selektivität, den Trennfaktor α und das Rückhaltevermögen R .

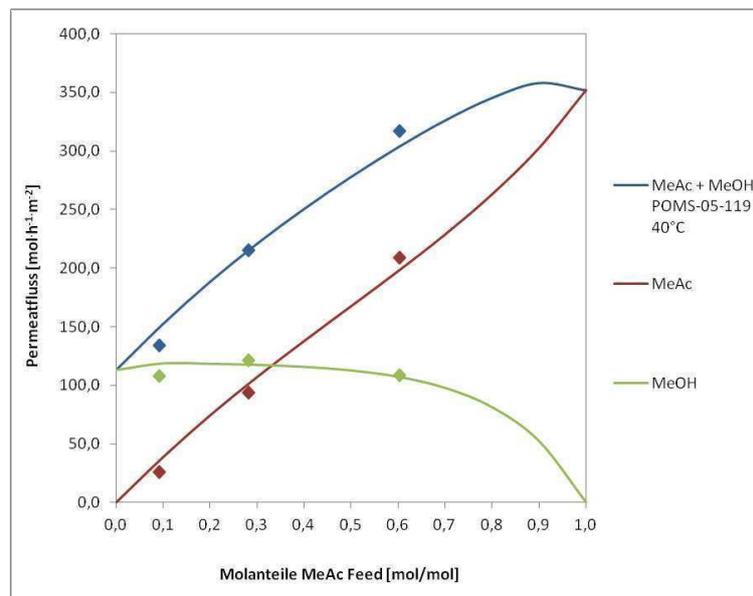


Abbildung 42: Durchflussmodellierung POMS-05-119 bei 40[°C]

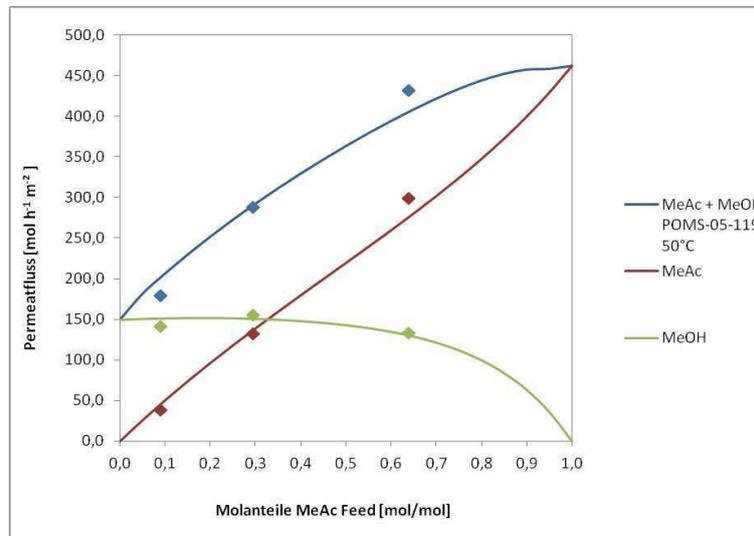


Abbildung 43: Durchflussmodellierung POMS-05-119 bei 50[°C]

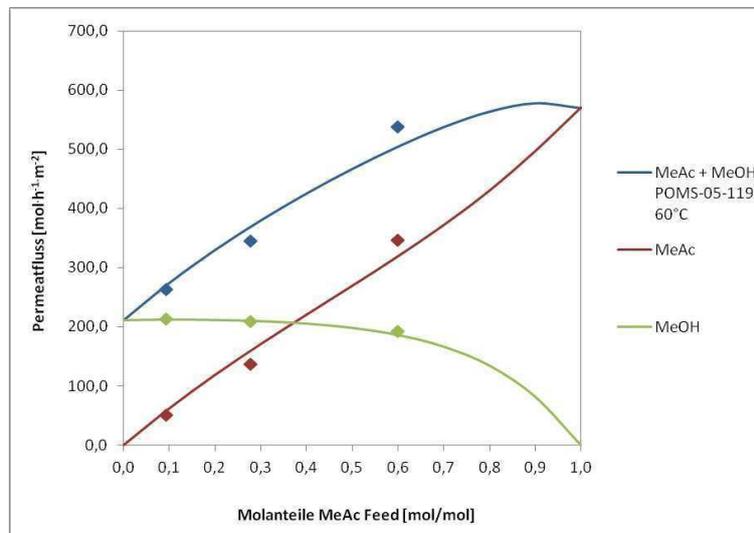


Abbildung 44: Durchflussmodellierung POMS-05-119 bei 60[°C]

Die Modellierung für die unterschiedlichen Temperaturen ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Annahme eines analogen Quellverhaltens, auch bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, wurde bestätigt. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 10: Ergebnis POMS-05-119 bei 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C]

Membrantyp:	Temperatur [°C]	Experimenteller	Experimenteller	Permeanz MeAc	Permeanz MeOH	Selektivität	Trennfaktor α	Rückhaltevermögen R
		Permeatfluss J_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	Permeatfluss J_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	Q_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹]	Q_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹]	Q_{MeAc}/Q_{MeOH}		
POMS	40	0 ÷ 208,7	0 ÷ 121,6	355,0	380,0	0,934	1,264 / 1,969 / 2,399	0,114 / 0,137 / 0,214
	50	0 ÷ 299,1	0 ÷ 155,7	312,0	295,0	1,058	1,267 / 2,032 / 2,676	0,133 / 0,146 / 0,233
	60	0 ÷ 346,6	0 ÷ 213,5	265,0	265,0	1,000	1,200 / 1,693 / 2,293	0,107 / 0,107 / 0,162

Bei 40 [°C] wird der geringste Permeatfluss erzielt, der maximale Permeatfluss von Methylacetat liegt bei 208,7 [mol h⁻¹ m⁻²]. Der maximale Permeatfluss von Methylacetat für 60 [°C] beträgt 346,6 [mol h⁻¹ m⁻²]. Für 50 [°C] liegt der maximale Permeatfluss von Methylacetat bei 299,1 [mol h⁻¹ m⁻²]. Betrachtet man die Permeanz, so ist bei 40 [°C] die Permeanz von Methanol ($Q_{MeOH} = 380$ [mol h⁻¹ m⁻² bar⁻¹]) größer als jene für Methylacetat ($Q_{MeAc} = 355$ [mol h⁻¹ m⁻² bar⁻¹]). Bei 50 [°C] hingegen ist die Permeanz von Methylacetat ($Q_{MeAc} = 312$ [mol h⁻¹ m⁻² bar⁻¹]) größer als jene von Methanol ($Q_{MeOH} = 295$ [mol h⁻¹ m⁻² bar⁻¹]). Für 60 [°C] sind die Werte der Permeanzen gleich groß ($Q_{MeAc} = Q_{MeOH} = 265$ [mol h⁻¹ m⁻² bar⁻¹]). Für die Selektivität bedeutet dies, dass sie bei 40 [°C] etwas unter eins liegt (0,934), bei 50 [°C] den größten Wert hat (1,058) und bei 60 [°C] genau 1 ist. In Abbildung 45 und 46 sind das Rückhaltevermögen bzw. der Trennfaktor für die unterschiedlichen Temperaturen zusammengefasst.

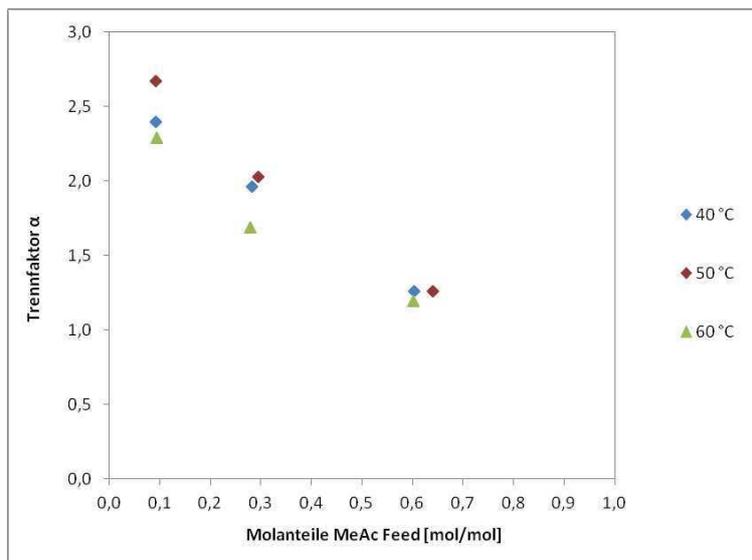


Abbildung 45: Trennfaktor α bei 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C]

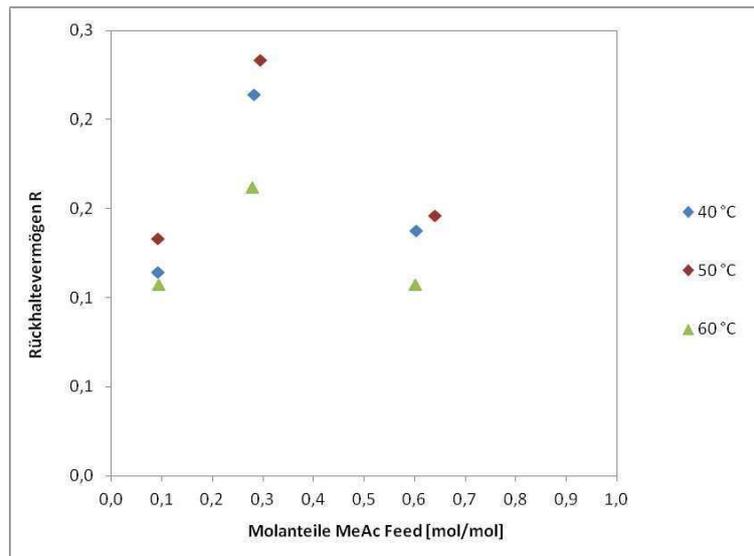


Abbildung 46: Rückhaltevermögen R bei 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C]

Bei 50 [°C] werden die höchsten Werte für den Trennfaktor und das Rückhaltevermögen erzielt. Sie liegen im Bereich der Ergebnisse, die für 40 [°C] erzielt werden. Bei Feedtemperaturen von 60 [°C] sind mit zunehmendem Methylacetatgehalt im Feed signifikante Unterschiede zu den Versuchen mit Temperaturen von 40 [°C] und 50 [°C] feststellbar.

6.5.3 Diskussion des Temperatureinflusses

Der Temperatureinfluss kann mit einem Arrheniusansatz beschrieben [24]. Die Gleichung lautet wie folgt (Gleichung 26):

$$Q_{i,T} = A_i * e\left(\frac{E_i}{R*T}\right)$$

Gleichung 26: Arrhenius-Typ-Gleichung für Temperatureinfluss, [24]

Mit Hilfe der Gleichung 26 kann für jede beliebige Temperatur die Permeanz $Q_{i,T}$ berechnet werden. $R = 8,314 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$ ist die universelle Gaskonstante. E_i ist die Aktivierungsenergie,

eine Konstante in der Einheit [J/mol]. A_i ist ebenfalls eine Konstante die Vorfaktor genannt wird und die Einheit [$\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$] hat. Für die Berechnung von E_i logarithmiert man Gleichung 26 mit dem natürlichen Logarithmus. Dadurch erhält man eine Gleichung für eine Gerade der Form $y = d + x \cdot k$ (Gleichung 27).

$$\ln(Q_{i,T}) = \ln(A_i) - \frac{1}{T} * \frac{E_i}{R}$$

$$y = d + x * k$$

Gleichung 27: Logarithmierte Arrhenius-Typ-Gleichung und Geradengleichung

Man berechnet für 40 [°C], 50 [°C] und 60 [°C] den $\ln(Q_i)$ und $-1/T$ und trägt in einem Diagramm auf der x-Achse $-1/T$ und auf der y-Achse $\ln(Q_i)$ auf. Die Temperaturen werden in der Einheit [K] verwendet. Durch die drei Punkte legt man eine Geradengleichung und erhält so die zu ermittelnden Größen. Der Wert für die Steigung entspricht dem Quotienten E_i/R . Multipliziert man die Steigung mit der universellen Gaskonstante R so erhält man den Wert für E_i in der Einheit [J/mol]. Die Aktivierungsenergie für Methylacetat beträgt $E_{\text{MeAc}} = -12,66$ [kJ/mol] und für Methanol $E_{\text{MeOH}} = -15,69$ [kJ/mol]. Der Wert ist negativ. Er beschreibt nicht eine Aktivierungsenergie eines Einzelschrittes, sondern mehrere Teilschritte (Sorption, Diffusion). Der Ordinatenabstand d ist der natürliche Logarithmus des Vorfaktors A . Durch Entlogarithmieren des Wertes für den Ordinatenabstand erhält man den Vorfaktor A . Für Methylacetat beträgt der Vorfaktor $A = 2,762$ [$\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$] und für Methanol beläuft sich der Vorfaktor auf $A = 0,897$ [$\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$]. In der folgenden Abbildung (Abbildung 47) ist auf der x-Achse die Temperatur in [°C] aufgetragen und auf der y-Achse die Permeanzen $Q_{i,T}$, die mit der Gleichung zur Beschreibung des Temperatureinflusses (Gleichung 26) ermittelt wurden.

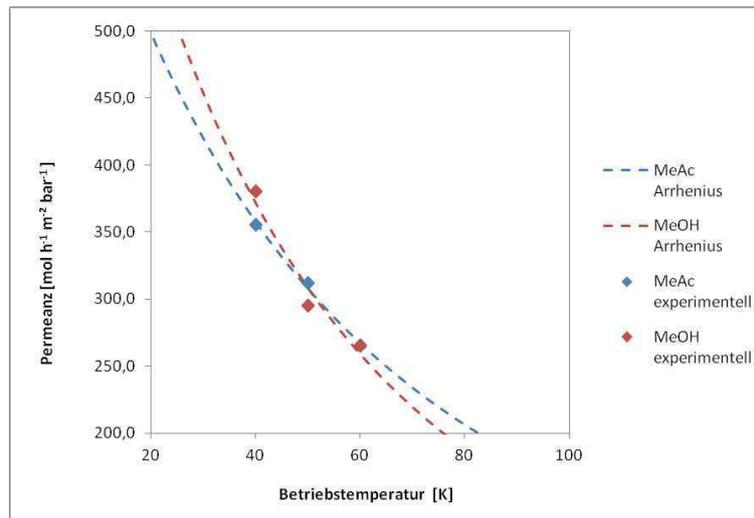


Abbildung 47: Ergebnisse der Berechnung des Temperatureinflusses und experimentelle Permeanz

Mit steigender Temperatur nimmt die Permeanz ab. Die in Abbildung 47 strichliert eingezeichneten Kurven geben die Werte aus der Modellierung entsprechend dem Arrheniusansatz wieder. Sie zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

6.6 Schlussfolgerung

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde die Auftrennung des binären Gemisches Methylacetat/Methanol mit Pervaporation untersucht, da dies den limitierenden Schritt in der Methylacetatsynthese darstellt. Es wurden drei unterschiedliche organophile Membranen untersucht (POMS-05-119, PDMS-04-075, PERVAP™4060). Die Versuchsreihen zeigten den signifikanten Einfluss der Quellung auf das Trennergebnis. Ein steigender Methylacetatgehalt im Feed führte zu einer verstärkten Quellung, welche eine reduzierte Aufkonzentrierung im Permeat und einen reduzierten Permeatfluss zur Folge hat. Die Modellierung der Permeatflüsse erfolgte mit einem adaptierten Lösungs-Diffusionsmodell. Die Quellung wurde für alle Membranen mit dem Faktor $(1+x_{\text{MeAc,Feed}})$ berücksichtigt. Die modellierten Werte zeigten gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Membran POMS-05-119 zeigte die beste Auftrennung. Der Trennfaktor α belief sich für diese Membran auf bis zu 2,75 und für das Rückhaltevermögen lag der Maximalwert bei 0,23. Der maximale Permeatfluss betrug $30,85 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Die auf PDMS basierenden aktiven Schichten der Membranen PDMS-04-075 und PERVAP™4060 wiesen geringere Selektivitäten und höhere Durchflüsse auf. Im direkten Vergleich der beiden silikonbasierten Membranen ist die Auftrennung der Membran PDMS-04-075 schärfer, dies resultiert aus dem höheren Quervernetzungsgrad der aktiven Schicht. Um den Einfluss der Temperatur auf das Trennergebnis der Pervaporation zu beurteilen, wurde die Membran POMS-05-119, welche für eine angestrebte Maßstabsvergrößerung das größte Potential zeigte, in einem Temperaturbereich von 40 bis 60 [°C] untersucht. Der Permeatfluss stieg, die Permeanz sank mit zunehmender Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Permeanz konnte über eine Arrheniusbeziehung für beide Komponenten beschrieben ($A_{\text{MeOAc}} = 2,762 \text{ [mol h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}]$, $E_{\text{MeAc}} = -12,66 \text{ [kJ mol}^{-1}]$, $A_{\text{MeOH}} = 0,897 \text{ [mol h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}]$, $E_{\text{MeOH}} = -15,69 \text{ [kJ mol}^{-1}]$) werden.

7 Quellen- und Literaturverzeichnis

- [1] Agreda, V., Partin, L.; Reactive Distillation Process for the Production of Methyl Acetate; United States Patent, 1984
- [2] Streitwieser, A., Heathcock, C. H., Kosower, E. M.; Organische Chemie; VCH Verlagsgesellschaft, 1994; 506-509
- [3] Riedel, E.; Allgemeine und Anorganische Chemie; Walter de Gruyter: Berlin, 2004; 182
- [4] Schwister, K., Ed.; Taschenbuch der Verfahrenstechnik; Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag: München, 2007; 300
- [5] Lüdecke, D., Lüdecke, C.; Thermodynamik: Physikalische-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000
- [6] Melin, T., Rautenbach, R.; Membranverfahren, Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007; Kapitel 12
- [7] Gey, M.; Instrumentelle Analytik und Bioanalytik; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008; Kapitel 4
- [8] Sulzer Chemtech; Pervaporation and Vapor Permeation Technology; 2006
- [9] Octave, Levenspiel; Chemical Reaction Engineering; John Wiley & Sons, 1999
- [10] Assabumrungrat, S., Phongpatthanapanich, J., Praserttham, P., Tagawa, T., Goto, S.; Theoretical study on the synthesis of methyl acetate from methanol and acetic acid in pervaporation membrane reactors: effect of continuous-flow modes; Chemical Engineering Journal 2003, 95, 57-65
- [11] Huss, R., Chen, F., Malone, M., Doherty, M.; Reactive distillation for methyl acetate production; Computers and Chemical Engineering 2003, 27, 1855-1866

[12] Gorri, D., Ibáñez, R., Ortiz, I.; Comparative study of the separation of methanol–methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane; Journal of Membrane Science 2006, 280, 582-593

[13] Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J.m, Dresch, M., Chrétien, B.; Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries; Journal of Membrane Science 2002, 206, 87-117

[14] Shao, P., Huang, R.; Polymeric membrane pervaporation; Journal of Membrane Science 2007, 287, 162-179

[15] Sulzer Chemtech; Membrane Technology;

[16] CARL ROTH GMBH + CO. KG; Methanol Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, 2011, Versionsnummer 1

[17] CARL ROTH GMBH + CO. KG; Essigsäure-Methylester Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, 2011, Versionsnummer 1

[18] Lauterbach, S.; Membranunterstützte Reaktions- und Trennprozesse –Scale-up und Prozessanalyse; Verlag Dr. Hut, München, 2009; 38-41

[19] Steinigeweg, S., Gmehling, J.; Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation; Chemical Engineering and Processing 2004, 43, 447-456

[20] Gmehling, J., Onken, U.; Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection – Alcohols: Methanol; Dechema Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie: Frankfurt am Main, 2005

[21] Poling, B., Prausnitz, J., O’Connell, J.; The Properties of Gases and Liquids; The McGraw-Hill Companies, Fifth Edition; 7.4, A.5, A.8, A.48, A.50

[22] Lipnizkia, F., Hausmanns, S., Tena, P., Fielda, R., Laufenberg, G.; Organophilic pervaporation: prospects and performance; *Chemical Engineering Journal* 1999, 73, 113-129

[23] Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., Ramakrishna, M.; Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review; *Journal of Membrane Science* 2004, 241, 1-21

[24] Feng, X., Huang, R.; Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review; *Industrial Engineering Chemistry Research* 1997, 36, 1048-1066

8 Anhang

8.1 Experimentelle Daten

Der Permeatdruck beträgt für alle Experimente 50 [mbar].

Tabelle 11: Versuchswerte für PERVAP™ 4060 bei 50 [°C] und 1,5 [bar]

$x_{\text{MeAc,Feed}}$ [mol/mol]	$y_{\text{MeAc,Permeat}}$ [mol/mol]	Permeatfluss	
		J_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	J_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ⁻²]
0,000	0,000	0,000	400,374
0,042	0,081	18,304	398,208
0,092	0,164	45,169	391,994
0,150	0,242	87,147	386,903
0,216	0,323	135,693	382,971
0,293	0,394	205,176	378,672
0,383	0,465	305,543	377,137
0,502	0,525	421,384	365,080
0,626	0,638	573,292	328,720
0,795	0,781	720,597	200,499
1,000	1,000	948,000	0,000

Tabelle 12: Versuchswerte für PDMS-04-075 bei 50 [°C] und 1,5 [bar]

$x_{\text{MeAc,Feed}}$ [mol/mol]	$y_{\text{MeAc,Permeat}}$ [mol/mol]	Permeatfluss	
		J_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	J_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ⁻²]
0,000	0,000	0,000	263,939
0,045	0,099	26,604	263,403
0,091	0,187	55,438	260,387
0,143	0,262	90,711	259,431
0,206	0,338	135,026	255,606
0,282	0,417	186,190	242,295
0,368	0,484	243,115	241,619
0,474	0,556	329,284	236,679
0,608	0,644	427,630	223,927
0,778	0,774	574,076	167,214
1,000	1,000	707,001	0,000

Tabelle 13: Versuchswerte für POMS-05-119 bei 50 [°C] und 1,5 [bar]

$x_{\text{MeAc,Feed}}$ [mol/mol]	$y_{\text{MeAc,Permeat}}$ [mol/mol]	Permeatfluss	
		J_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	J_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ⁻²]
0,000	0,000	0,000	156,771
0,045	0,115	18,353	155,676
0,092	0,213	38,181	154,534
0,146	0,306	63,889	152,290
0,211	0,383	94,697	145,066
0,295	0,459	132,140	141,644
0,387	0,531	177,803	141,464
0,570	0,670	235,815	132,914
0,640	0,692	299,098	126,718
0,858	0,858	380,282	83,589
1,000	1,000	460,000	0,000

Tabelle 14: Versuchswerte für POMS-05-119 bei 40 [°C] und 1,5 [bar]

$x_{\text{MeAc,Feed}}$ [mol/mol]	$y_{\text{MeAc,Permeat}}$ [mol/mol]	Permeatfluss	
		J_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	J_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ⁻²]
0,092	0,196	26,179	121,618
0,281	0,435	93,806	108,520
0,603	0,658	208,654	107,603

Tabelle 15: Versuchswerte für POMS-05-119 bei 60 [°C] und 2 [bar]

$x_{\text{MeAc,Feed}}$ [mol/mol]	$y_{\text{MeAc,Permeat}}$ [mol/mol]	Permeatfluss	
		J_{MeAc} [mol h ⁻¹ m ⁻²]	J_{MeOH} [mol h ⁻¹ m ⁻²]
0,093	0,191	50,290	213,534
0,279	0,395	136,777	209,098
0,601	0,643	346,622	192,041