



Veit Leonhard Arzberger, BSc

# **Pervaporative Auftrennung des Dreistoffgemisches Methylacetat, Methylformiat und Methanol**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuerin

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

20.4.2015

Datum

Vik Arzberger

Unterschrift

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Frau Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux und Dipl.-Ing. Daniela Painer, BSc für ihre hervorragende Betreuung bedanken, ihre Offenheit und Diskussionsbereitschaft haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Michael Lynch, BSc hat mit seiner Unterstützung bei der Versuchsdurchführung ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer möchte ich mich recht herzlich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Gatterer möchte ich mich für die Annahme der Position des Zweitprüfers bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei folgenden Personen für die generelle Unterstützung bei dieser Arbeit: Mag.rer.nat. Dr.techn. Peter Letonja, Ing. Herta Luttenberger, Rene Fras, Dipl.-Ing. Stefan Friesenbichler, BSc.

## Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der pervaporativen Auftrennung des Dreistoffgemisches Methylacetat, Methylformiat und Methanol.

Das binäre Gemisch Methylacetat-Methanol weist ein Tiefsiedeazeotrop bei 53,6 °C, 1 atm und 17,7 Massen% Methanol auf und hat eine Destillationsgrenzlinie, die es unmöglich macht, das Gemisch über einen gewissen Methanolanteil hinweg destillativ aufzutrennen. Es wurde versucht, mittels Pervaporation diese Grenzlinie zu überschreiten und damit die Auftrennung in einem Schritt zu ermöglichen.

Es wurde dabei die hydrophile Membran PERVAP™ 2255-70 (neue Bezeichnung PERVAP™ 4155-70) mit einer aktiven Schicht aus Polyvinylalkohol verwendet.

Die Pervaporation wurde bei den Betriebsbedingungen von einer Systemtemperatur von 40 °C, einem Permeatdruck von 50 mbar und einem Feeddruck von 2 bar durchgeführt. Die Quellung der Kompositmembran durch Methanol machte eine Vorkonditionierung durch dreitägiges Einlegen der Membran in dem Feedgemisch des jeweiligen Versuches notwendig.

Die Selektivität der Membran für Methanol lag je nach Feedzusammensetzung zwischen 2,2 und 5,9. Der Fluss des Permeats lag zwischen 350 g/(m<sup>2</sup>·h) und 2490 g/(m<sup>2</sup>·h). Mit sinkendem Methanolgehalt im Feed stieg die Selektivität und der Permeatfluss sank.

Die Permeanz ergab einen Wert von 248 mol/(bar·m<sup>2</sup>·h).

Es wird in dieser Arbeit damit der Nachweis der Tauglichkeit der Pervaporation als Trennoperation eines Gemisches bestehend aus Methanol, Methylacetat und Methylformiat erbracht. Die Destillationsgrenzlinie kann mittels der Pervaporation überschritten werden.

## Abstract

This thesis deals with the separation of a mixture of methanol, methyl acetate and methyl formate by pervaporation.

The binary mixture of methyl acetate and methanol has an azeotrope at 53.8 °C, 1 atm and 17.7 mass% methanol and has a distillation boundary, which makes it impossible to separate the mixture into its pure components by distillation.

The hydrophile membrane used in these experiments was provided by Sulzer Chemtech, type PERVAP<sup>TM</sup> 4122-70 (old name PERVAP<sup>TM</sup> 2255-70). The active layer of this membrane consists of polyvinyl alcohol.

The pervaporation was conducted at a system temperature of 40 °C, a feed pressure of 2 bar and a pervaporation pressure of 50 mbar. The membrane swells in contact with methanol and therefore has to be treated by preconditioning in the feed solution of the experiment for three days.

The selectivity of the membrane was between 2.2 and 5.9, depending on the concentrations of the substances in the feed. The permeate flow was between 350 mol/(h·m<sup>2</sup>·bar) and 2490 mol/(h·m<sup>2</sup>·bar). When the methanol content in the mixture was lower, the selectivity rose and the flow of the permeate decreased.

The permeance was 248 mol/(bar·m<sup>2</sup>·h).

This thesis confirmed the capability of the membrane to separate the mixture of methanol, methyl acetate and methyl formate by pervaporation. This process enables to cross the distillation boundary, which can't be surmounted by commonly used distillation.

# Inhaltsangabe

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN ZUR PERVAPORATION .....</b>	<b>3</b>
2.1	PRINZIP DER PERVAPORATION .....	3
2.2	ARTEN VON MEMBRANEN.....	5
2.3	MEMBRANTRENNANLAGEN UND MEMBRANREAKTOREN .....	6
2.4	PERVAPORATION IN DER REAKTIONSTECHNIK.....	8
2.5	EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE SELEKTIVITÄT UND DEN FLUSS EINER MEMBRAN .....	11
2.6	MATHEMATISCHE MODELLIERUNG DER MEMBRAN.....	14
<b>3</b>	<b>ENTWICKLUNG DER PERVAPORATION .....</b>	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>25</b>
4.1	CHEMIKALIEN.....	25
4.1.1	<i>Methanol.....</i>	<i>25</i>
4.1.2	<i>Methylacetat.....</i>	<i>26</i>
4.1.3	<i>Methylformiat .....</i>	<i>27</i>
4.1.4	<i>Gemischeigenschaften des Systems Methylacetat, Methylformiat und Methanol</i> .....	<i>28</i>
4.2	VERSUCHSAUFBAU.....	31
4.3	MEMBRANMODUL.....	35
4.4	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	38
4.4.1	<i>Bei der Versuchsdurchführung auftretende Probleme.....</i>	<i>41</i>
4.5	VORSCHLÄGE ZUR ANPASSUNG DES VERSUCHSABLAUFS .....	43
<b>5</b>	<b>ANALYTIK.....</b>	<b>44</b>
5.1	GASCHROMATOGRAPHIE.....	44
5.1.1	<i>Prinzip des Gaschromatographen .....</i>	<i>44</i>
5.1.2	<i>Durchführung der Kalibration des Gaschromatographen.....</i>	<i>47</i>
5.1.3	<i>Durchführung der Analyse.....</i>	<i>48</i>
5.2	DICHTEMESSUNG.....	51

<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>52</b>
6.1	ABLAUF DER VERSUCHE .....	52
6.2	AUSWAHL DER AUSZUWERTENDEN VERSUCHE .....	53
6.3	DARSTELLUNG UND INTERPRETATION DER ERGEBNISSE.....	55
6.3.1	<i>Analyse der Ergebnisse</i> .....	55
6.3.2	<i>Diskussion der Permeanz</i> .....	60
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>65</b>
<b>8</b>	<b>VERZEICHNISSE.....</b>	<b>67</b>
8.1	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	67
8.2	TABELLENVERZEICHNIS.....	70
8.3	LITERATURVERZEICHNIS.....	71
<b>9</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>A</b>

## Symbole und Abkürzungen

$\alpha$	Trennfaktor	[-]
$\alpha_{ij}$	NRTL-Parameter	[-]
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	[-]
$\Delta$	Differenz	
$\tau$	NRTL-Parameter	[-]
a	Faktor a des Quellungsterms	[-]
A	Fläche der Membran	[m <sup>2</sup> ]
$A_{ij}$	NRTL-Parameter	[-]
d	Dicke der Membran	[m]
FID	Flammenionisationsdetektor	
GC	Gaschromatograph	
$G_{ij}$	NRTL-Parameter	[-]
J	Permeatfluss	[mol/(h·m <sup>2</sup> )]
MA	Methylacetat	
MeOH	Methanol	
MF	Methylformiat	
n	Exponent des Quellungsterms	[-]
n	Molmenge	[mol]
NRTL	Non-Random-Two-Liquid-Aktivitätskoeffizientenmodell	
p	Druck	[bar]
PAN	Polyacrylnitril	
PVA	Polyvinylalkohol	
Q	Permeanz	[mol/(h·m <sup>2</sup> ·bar)]
$\bar{Q}$	gemittelte Permeanz	[mol/(h·m <sup>2</sup> ·bar)]
R	universelle Gaskonstante	[J/(mol·K)]
s	Zeit	[s]
S	Selektivität	[-]
$S_w$	Quellungsterm	[-]
T	Temperatur	[K, °C]
w	Massenanteil	[kg/kg]
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	



x	Molanteil der flüssigen Komponente	[mol/mol]
y	Molanteil der gasförmigen Komponente	[mol/mol]

## Indizes

i	Komponente i, tiefgestellt
j	Komponente j, tiefgestellt
F	Feed, tiefgestellt
MA	Methylacetat, tiefgestellt
MeOH	Methanol, tiefgestellt
MF	Methylformiat, tiefgestellt
P	Permeat, tiefgestellt
QK	hauptsächlich quellende Komponente, tiefgestellt
S	Sattdampf, hochgestellt

# 1 Einleitung

Es ist ein Bestreben des Menschen bestehende Verfahren, seien es technische Prozesse oder auch handwerkliche Abläufe, so gut und schnell wie möglich zu machen. Dies ist der integrale Bestandteil in der Entwicklung unserer Gesellschaft hin zu verbesserten Lebensbedingungen und Arbeitsbedingungen.

Das Bestreben der chemischen Industrie zum Beispiel, Anlagen hinsichtlich ihrer Ausbeute, ihrer Effizienz, ihres ökologischen Fußabdrucks und ihrer Sicherheit zu optimieren, hat seit längerem vermehrt dazu geführt, die Prozessintensivierung als eigenständige Disziplin in der Industrie und Forschung zu etablieren.

Prozessintensivierung wird beschrieben durch das Zusammenfassen einzelner eigenständiger Prozessschritte zu einem integrierten Verfahren. Der Vorteil diese Grundoperationen zu kombinierten Operationen zu vereinigen, liegt in den Einsparungen sowohl der Betriebskosten als auch der Investitionskosten, sowie der Möglichkeit ein Upscaling des Prozesses für dieselben Kosten zu ermöglichen. Sie sind ein starker Anreiz, die Prozessintensivierung im Neubau einer Anlage und auch im Optimieren einer Anlage zu nutzen.

So wird an der Technischen Universität Graz bereits länger an der Verbesserung der Veresterung der Säuren Essigsäure und Ameisensäure mit Methanol zu Methylformiat und Methylacetat und in weiterer Folge an deren Trennung geforscht. [1 bis 5] Dabei wird ein Gemisch aus den Säuren und Wasser vorgelegt, das mit Methanol mittels einer Reaktivdestillation, einem Verfahren das mittels der Prozessintensivierung für diese Anwendung optimiert wurde, verestert wird. Als Kopfprodukt dieser Reaktivdestillation fällt ein Gemisch aus Methanol, Methylacetat und Methylformiat an. Um diese Produkte in Reinform zu gewinnen, muss jedoch noch ein Verfahrensschritt angeschlossen werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, die gewonnenen Methylester von Methanol durch das technische Verfahren der Pervaporation möglichst effektiv abzutrennen und in Reinform zu gewinnen.

Die Destillation hat im Falle dieses Methanol/Methylacetat/Methylformiat-Gemisches den Nachteil, dass das binäre System Methylacetat-Methanol ein Tiefsiedeazeotrop aufweist,

das mit einer Destillation nicht überschritten werden kann. Diese Schranke lässt sich mittels der Pervaporation problemlos überschreiten.

Als eine Technologie, die sich bisher nur in einigen technischen Bereichen als ernstzunehmende Alternative zu bestehenden, ausgereiften Trennverfahren etabliert hat, ist jedoch bei der Pervaporation noch viel Forschungsarbeit nötig, um sie als in ökologischer und ökonomischer Hinsicht verbesserte Verfahrensvariante am Markt zu positionieren.

Damit ist es Aufgabe und Anspruch dieser Arbeit den Nachweis zu erbringen, dass die Trennung dieses Stoffgemisches mittels Pervaporation gegenüber etablierten Verfahren möglich ist und auch Vorteile bietet.

## 2 Grundlagen zur Pervaporation

Die Pervaporation ist ein Verfahren zur Trennung von Stoffen, dessen Wirkmechanismus auf der unterschiedlichen Durchlässigkeit einer Membran für verschiedene Substanzen beruht, die in einer Mischung vorliegen.

### 2.1 Prinzip der Pervaporation

Eine Pervaporationsmembran befindet sich immer in einem geschlossenen Behälter, dem Membranmodul, mit einem Einlass und zwei Auslässen. Über den Einlass wird der Feed zugeführt und über die beiden Auslässe wird jeweils das Retentat und das Permeat abgeführt (Abbildung 1). Die drei Ströme Feed, Permeat und Retentat bestehen aus einem Gemisch verschiedener Substanzen. Das Permeat muss durch die Membran permeieren. Da die Membran für manche Substanzen besser permeabel ist als für andere Substanzen, trennt die Membran den Feed in zwei Ströme unterschiedlicher Zusammensetzung auf. Das Permeat verdampft auf der Permeatseite der Membran und wird dampfförmig abgezogen.

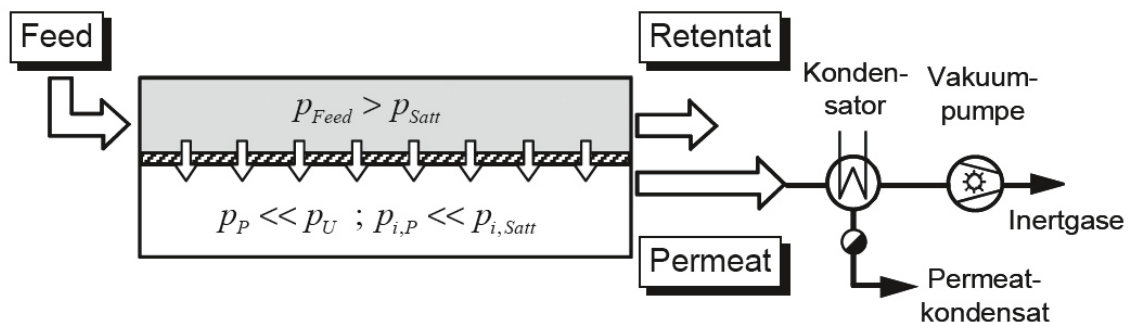


Abbildung 1: Prinzip der Pervaporation [6, modifiziert]

Die Membran hat eine möglichst hohe Selektivität zu gewährleisten, d.h. die gewünschte Substanz im Permeat ist so weit wie möglich aufzukonzentrieren.

Bei den meisten Betriebsarten einer Membrananlage sind die Phasen der beteiligten Fluide flüssig. Dies ist der Fall bei der Umkehrosmose und allen Filtrationen, wie der Mikro-, Ultra- und Nanofiltration.

Bei der Pervaporation sind der Feed und das Retentat flüssig und das Permeat gasförmig. Der Druck  $p_{\text{Feed}}$  des Feeds muss daher höher sein als der Sattdampfdruck  $p_{\text{Satt}}$  des Gemisches. Damit das Permeat verdampft, muss der Druck auf der Permeatseite  $p_{i,p}$  geringer sein als der Dampfdruck der Komponente mit dem niedrigsten Dampfdruck in Permeat  $p_{i,\text{Satt}}$ . Somit liegt der Permeatdruck zur Auftrennung organischer Gemische meist nur bei weniger als 50 mbar. [7, 8] Das setzt einen Kondensator mit einer sehr niedrigen Kondensationstemperatur und eine Vakuumpumpe voraus.

Die Pervaporation nimmt als einziges Membranverfahren mit einem Phasenwechsel beim Betrieb eine Sonderstellung ein. Da dem Feed bei der Verdampfung Energie entzogen wird und daher die Temperatur sinkt, muss das Pervaporationsmodul beheizt werden um konstante Betriebstemperatur zu gewährleisten. In der Praxis wird bei der technischen Ausführung einer mehrstufigen Pervaporation jedoch nicht das Modul selbst beheizt, sondern mittels Zwischenheizung nach jeder Pervaporation der Feed wieder auf Temperatur gebracht (Abbildung 2).

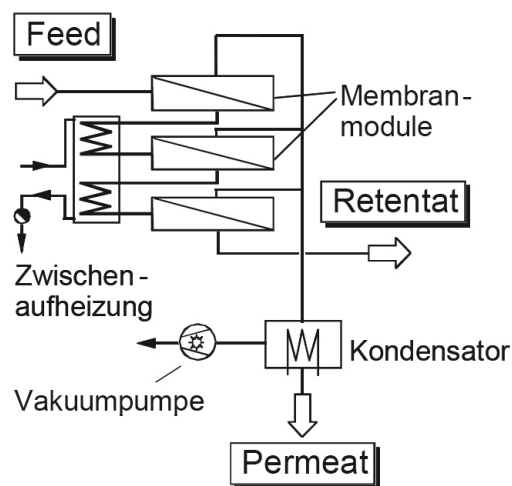


Abbildung 2: Modell einer technischen Ausführung der Pervaporation [6]

## 2.2 Arten von Membranen

Membranen können aus verschiedenen Werkstoffen bestehen. Sie werden abgesehen von natürlichen Membranen, wie Zellmembranen, hauptsächlich aus Keramiken, Sintermetallen und Polymeren hergestellt. In dieser Arbeit wird in weiterer Folge nur auf Polymermembranen eingegangen.

Polymermembranen lassen sich folgenderweise unterteilen:

- hydrophil – hydrophob
- porös – dicht
- symmetrisch – asymmetrisch

Hydrophile Membranen lassen polare Substanzen wie Wasser oder Methanol passieren, während durch hydrophobe Membranen am besten unpolare Substanzen wie einfache Kohlenwasserstoffe permeieren.

Poröse Membranen lassen aufgrund ihrer Kapillaren, die je nach Membran unterschiedlich groß sind, größere Moleküle und auch Partikel passieren, die von einer dichten Membran zurückgehalten würden. Der Transportmechanismus durch eine dichte Membran basiert ausschließlich auf der Diffusion der Moleküle durch die Membran.

Eine Membran muss mechanisch stabil sein und gleichzeitig einen hohen Fluss durch die Membran gewährleisten. Dies sind zwei sich widersprechende Ziele, da die Membran für einen hohen Fluss möglichst dünn sein muss, für die mechanische Stabilität aber eine gewisse Mindestdicke aufweisen muss. Daher wird die aktive Trennschicht auf ein stützendes Gewebe aufgebracht, welches die aktive Schicht stabilisieren und schützen, aber den Fluss nicht beeinträchtigen soll. Damit ist der Aufbau der meisten Membranen mit dichter aktiver Schicht asymmetrisch.

In Abbildung 3 wird der Unterschied zwischen porös und dicht sowie zwischen symmetrisch und asymmetrisch dargestellt.

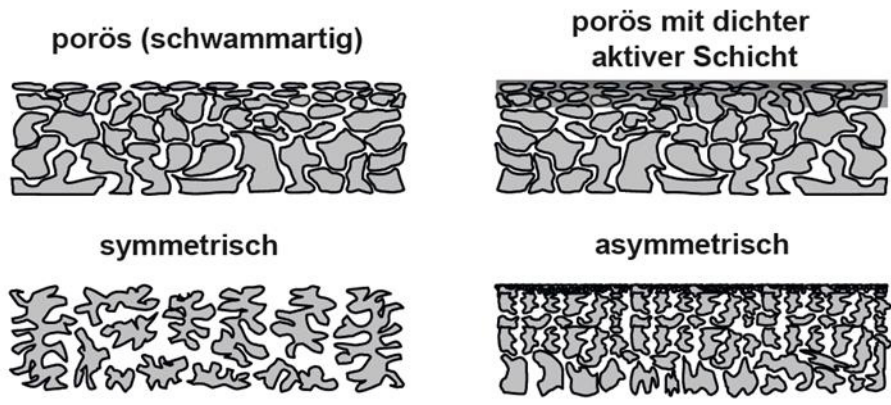


Abbildung 3: Arten des Membranaufbaus [6]

### 2.3 Membrantrennanlagen und Membranreaktoren

Es gibt zwei übergeordnete Membranmodulbauformen, die Flachmembranmodule und die Schlauchmembranmodule. Bei Flachmembranmodulen ist die Membran immer flach während sie bei Schlauchmembranen immer rohrförmig ist. Das Wickelmodul besteht aus einer flachen Membran, die um einen Kern aufgerollt ist. Jede Bauform hat Vor- und Nachteile, die in Abbildung 4 dargestellt sind.

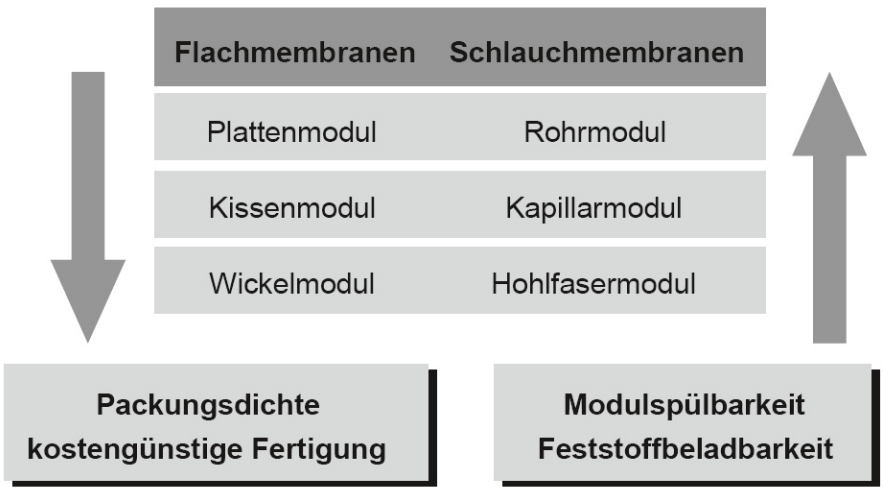


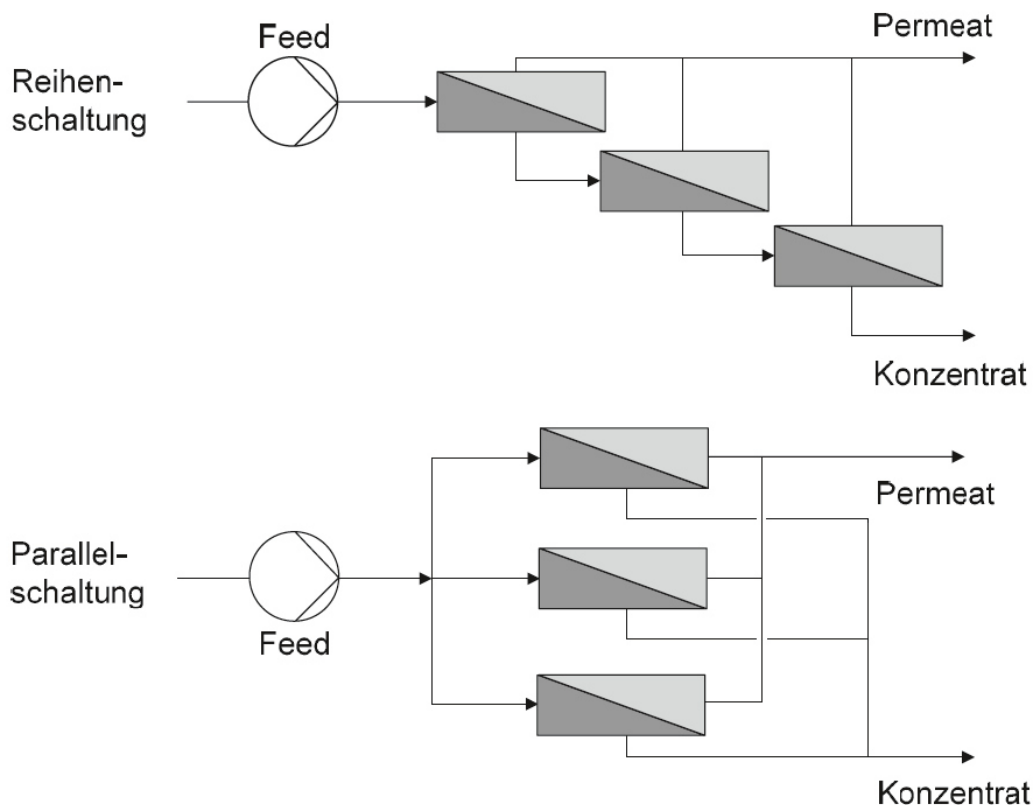
Abbildung 4: Membranmodulbauarten [6]

Die technische Ausführung einer Membrananlage enthält meist mehrere Membranmodule. In Abbildung 5 und Abbildung 6 werden die drei häufigsten Verschaltungen von Membranmodulen dargestellt.

Bei Membranen mit geringer Selektivität werden die Membranmodule in Reihe geschaltet, um eine genügend hohe Konzentration der gewünschten Substanz im Permeat zu erreichen.

Wenn die Membranen nur einen geringen Fluss aufweisen, müssen mehrere Membranmodule parallel betrieben werden, um einen ausreichend hohen Durchsatz zu gewährleisten.

Eine kombinierte Verschaltung der Module ist die Tannenbaumstruktur, ersichtlich in Abbildung 6. Sie kommt zum Einsatz, wenn in den nachgeschalteten Membranmodulen der Feeddurchsatz bereits so klein ist, dass weniger Module für die Pervaporation ausreichen.



**Abbildung 5: Membranmodulverschaltung in Reihe und parallel [6]**



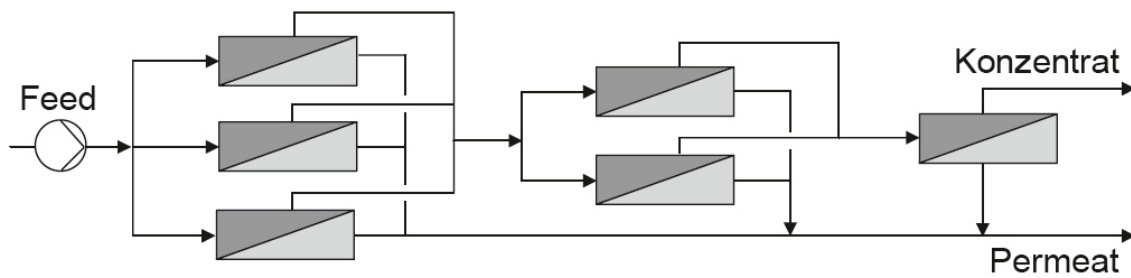


Abbildung 6: Membranmodulverschaltung in Tannenbaumform [6]

## 2.4 Pervaporation in der Reaktionstechnik

Apparate, die eine chemische Reaktion mit einer Trennoperation mittels einer Membran kombinieren, werden als Membranreaktoren bezeichnet.

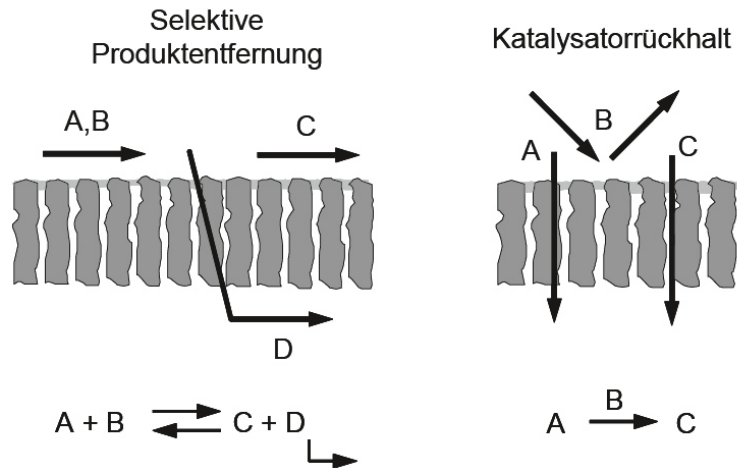
Sie werden im allgemeinen in drei prinzipielle Bauweisen unterteilt, nach denen Membranreaktoren unterschieden werden können:

- **Extraktorprinzip**
- **Distributorprinzip**
- **Kontaktorprinzip**

Alle genannten Reaktortypen können als Pervaporationsanlagen durchgeführt werden.

Das Extraktorprinzip verfolgt das Ziel, bei einer chemischen Reaktion mit der Reaktionsgleichung  $A + B \rightleftharpoons C + D$  das Produkt  $D$  aus dem Reaktionsraum zu entfernen, um das Reaktionsgleichgewicht in die Richtung von  $C$  zu verschieben (Abbildung 3).

Das zweite Einsatzgebiet des Extraktorprinzipes ist der Rückhalt eines homogenen oder heterogenen Katalysators  $B$ , um bei der Reaktion  $A \xrightarrow{B} C$  den Katalysator im Reaktorraum zurückzuhalten (Abbildung 7).

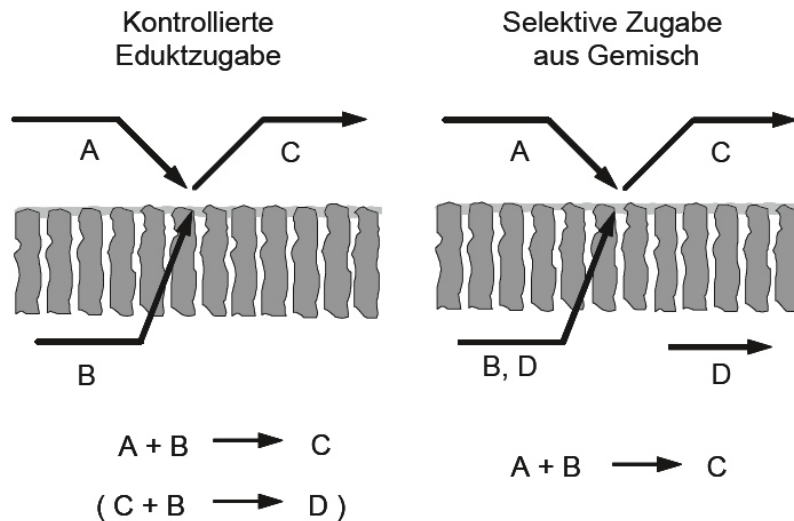


**Abbildung 7: Extraktorprinzip eines Membranreaktors [6]**

Das Distributorprinzip unterscheidet zwei Funktionen.

Bei der ersten Funktionsweise wird über eine kontrollierte Eduktzugabe die Komponente  $B$  der Reaktion  $A + B \rightarrow C$  zugeführt, um Konzentrationsschwankungen zu vermeiden, die das unerwünschte Nebenprodukt  $D$  entstehen ließen. Die Membran ist für  $C$  nicht durchlässig, daher kann die unerwünschte Reaktion  $C + B \rightarrow D$  nicht stattfinden (Abbildung 4).

Bei der zweiten Funktionsweise wird ein Gemisch des Eduktes  $B$  und des unerwünschten Eduktes  $D$  auf der einen Seite der Membran vorgelegt. Die Membran ist selektiv durchlässig für  $B$ . Damit wird  $D$  von einer unerwünschten Reaktion mit  $A$  oder  $C$  ferngehalten. Der Vorteil dieser Verfahrensweise ist die Möglichkeit ein durch  $D$  verunreinigtes Edukt  $B$  ohne vorherige Auftrennung vorzulegen (Abbildung 8).



**Abbildung 8: Distributorprinzip eines Membranreaktors [6]**

Das Kontaktorprinzip nutzt die Membran selbst als Katalysator. Dabei werden die Edukte in verschiedener Weise durch die Membran geführt (Abbildung 9).

So sind beim Grenzflächenkontaktor die Reaktanden *A* und *B* räumlich voneinander getrennt, die Reaktion läuft nur in der katalytisch aktiven Membran ab. Das Produkt *C* verlässt die Membran auf beiden Seiten.

Bei der erzwungenen Durchströmung wird das Gemisch der Edukte *A* und *B*, das ohne Katalysator nicht reagiert, durch die katalytisch aktive Membran gepresst, in der es zu *C* reagiert.

Bei flüssigen Membranen ist der Katalysator eine in den Poren der Membran festgehaltene flüssige Phase. Sie ist somit fixiert und kann nicht ausgeschwemmt werden. Die Edukte *A* und *B* werden auf einer Seite der Membran vorgelegt, das Produkt *C* kann auf beiden Seiten der Membran austreten.

Allen Kontaktorprinzipvarianten gemeinsam ist der intensive Kontakt mit der Membran und damit mit dem Katalysator.

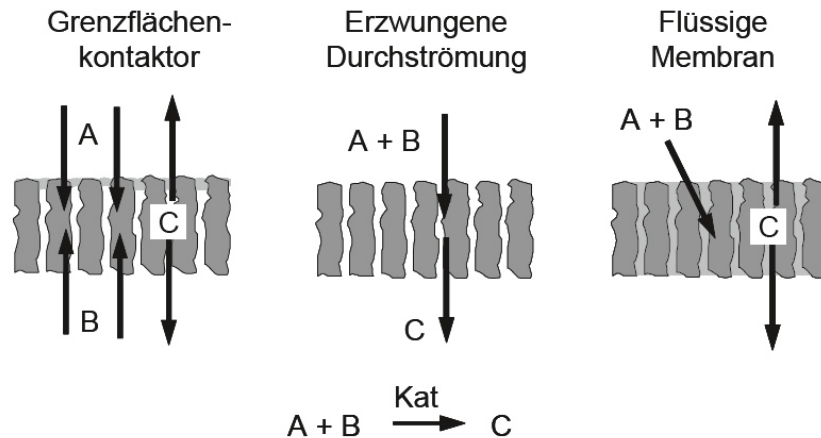


Abbildung 9: Kontaktorprinzip eines Membranreaktors [6]

## 2.5 Einflussfaktoren auf die Selektivität und den Fluss einer Membran

Es gibt viele Faktoren, die die Selektivität und den Fluss einer Membran beeinflussen. Es ist verlockend die Membran als ein idealisiertes vereinfachtes Modell zu betrachten. Jedoch können Effekte wie die Konzentrations- und Temperaturpolarisation bei Polymermembranen einen Rückgang des Permeatflusses von bis zu 25% ausmachen. [6] Weiters gibt es noch andere Einflüsse, die sich auf das Verhalten der Membran im Betrieb auswirken. Diese werden in folgendem Abschnitt genauer erklärt.

- **Konzentrationspolarisation**

Bei der Konzentrationspolarisation konzentrieren sich die nicht bevorzugt permeierenden Komponenten an der laminaren Grenzschicht der Membranoberfläche auf der Feedseite auf. Das hat zur Folge, dass die bevorzugt permeierende Komponente aufgrund der niedrigeren Konzentration an der Oberfläche der Membran einen niedrigeren Fluss durch diese aufweist.

Des Weiteren verringert sich die Trennleistung, da die Konzentration der an der Membran bevorzugt permeierenden Komponente eine andere als die Konzentration des Feeds ist. [6, 9]

- **Temperaturpolarisation**

Die Temperaturpolarisation tritt nur bei der Pervaporation auf. Sie ist zurückzuführen auf die Reduktion der Temperatur an der Membranoberfläche auf der Feedseite aufgrund der Verdampfung des Permeats.

Es wird versucht, dieses Abkühlen durch Heizung des Membranmoduls zu verhindern. Bei serieller Verschaltung mehrerer Membranmodule werden Zwischenerhitzer zwischen den Membranmodulen verbaut. [6]

- **Feedzusammensetzung**

Je höher der Anteil der bevorzugt permeierenden Komponente ist, desto höher ist der Fluss durch die Membran, aber um so niedriger ist die Trennleistung, d.h. die Selektivität, der Membran. Der Fluss steigt mit steigendem Anteil der bevorzugt permeierenden Komponente ebenfalls. Dies ist mit der leichteren Permeation der am besten permeierenden Komponente durch die Membran gegenüber den anderen Substanzen erklärbar.

- **Molekülgröße**

Bei einer dichten Membran ist die Molekülgröße ein entscheidender Faktor für die Durchlässigkeit der Membran, da der Transport durch die Membran aufgrund von Diffusion geschieht. Damit permeieren Substanzen mit höherer Molekülgröße und somit höherem kritischen Volumen schwerer durch die Membran als Substanzen mit niedrigerer Molekülgröße.

Eine Polymermembran weist in ihrer Struktur selbst Lücken zwischen den Makromolekülen auf, die je nach Aufbau der Membran die Permeation bei größeren Lücken erleichtern oder bei kleineren Lücken erschweren. Dies ist zum Beispiel bei amorphen („glasartigen“) Polymermembranen mit kleineren Lücken gegenüber gummiartigen Membranen mit größeren Lücken der Fall. [6, 10]

- **Chemische Ähnlichkeit von Membran und permeierender Substanz**

Das Vorhandensein einer Ähnlichkeit der funktionellen Gruppen von Membran und der zu permeierenden Substanz erlaubt es dieser, leichter in die Membran einzudringen und durch die Membran zu diffundieren.

Ein Alkoholmolekül hat eine höhere Affinität zu einer Membran mit Hydroxygruppen und diffundiert somit leichter durch sie als andere Substanzen. Dies erklärt sich durch

die gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxygruppen von Membran und Alkohol (Abbildung 10). [11]

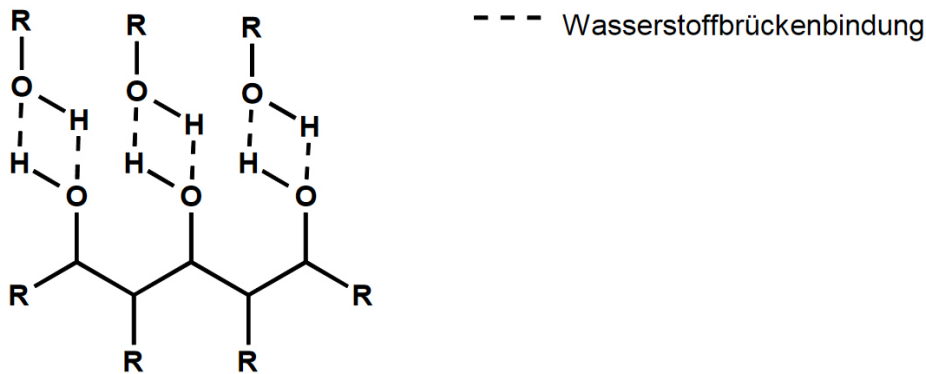


Abbildung 10: Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxygruppen eines Polymers mit Alkoholkolekülen [40]

- **Quellverhalten der Membran**

Eine Polymermembran wird je nach Membrantyp von der bevorzugt permeierenden Komponente gequollen. Somit wird eine hydrophile, d.h. polare, Membran in den Experimenten zur Trennung von Methylacetat und Methylformiat von Methanol von der polarsten Komponente, hier Methanol, aufgequollen. Dieses Verhalten wird ebenfalls durch die chemische Ähnlichkeit von Membran und permeierender Substanz beeinflusst.

Dabei steigt mit höherer Methanolkonzentration im Feed der Permeatfluss des Methanols. Die Selektivität der Membran nimmt jedoch ab. [3]

- **Feed- und Permeatdruck**

Je höher die Druckdifferenz zwischen der Feed- und Permeatseite ist, desto schneller geschieht der Transport durch die Membran. Dabei fließt in der Berechnung der Pervaporation der Sattdampfdruck der jeweiligen Komponente bei Betriebsbedingungen in die Gleichung ein. [3]

Der Permeatdruck ist von großer Wichtigkeit, da laut Sain et al. für ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat der Permeatdruck unter 46 mbar bleiben muss, um einen konstanten Permeatstrom zu gewährleisten. Bei 100 mbar sinkt bei denselben Betriebsbedingungen der Permeatstrom bereits um 34%. [8, 9]

- **Temperatur**

Mit erhöhter Temperatur steigt der Fluss durch die Membran, da die Moleküle der Substanzen beweglicher werden und besser durch die Membran permeieren. Dabei können jedoch auch größere Moleküle besser permeieren und die Trennleistung der Membran sinkt. [9]

- **Polarität der Membran und des Feeds**

Je ähnlicher sich die Polaritäten der Substanzen im Feed sind, desto schwieriger ist es diese aufzutrennen.

Wenn eine der Komponenten im Feed eine von den anderen Komponenten unterschiedliche Polarität besitzt, kann man die Polarität der Membran an diese anpassen und somit die erste Komponente zur bevorzugt permeierenden Komponente machen. [9]

## **2.6 Mathematische Modellierung der Membran**

In diesem Abschnitt werden das für die Pervaporation relevante theoretische Transportmodell, das Lösungs-Diffusions-Modell, und für das Verständnis wichtige sowie relevante Parameter mathematisch dargestellt.

Das Lösungs-Diffusions-Modell ist das derzeit zur Modellierung dichter polymerer Membranen verwendete Modell. Das Modell geht davon aus, dass die Membran als Fluid angenommen wird, in der sich die zu permeierenden Substanzen lösen und in Richtung der treibenden Kraft transportiert werden.

Wie in Abbildung 11 dargestellt, wird die sich im Feed befindliche zu permeierende Substanz in der Membran gelöst (absorbiert) und desorbiert nach Diffusion durch die Membran in das Permeat. Dabei wird die treibende Kraft durch die Differenz des chemischen Potentials  $\Delta\mu_i$  beschrieben (Formel 1). Diese treibende Kraft  $\Delta\mu_i$  verursacht einen Fluss der Substanz von der Feedseite auf die Permeatseite. Sie kann, wie in dieser Arbeit, in Berechnungen oft mit ausreichender Genauigkeit durch die Partialdruckdifferenz  $\Delta p_i$  ausgedrückt werden (Formel 2). [6]

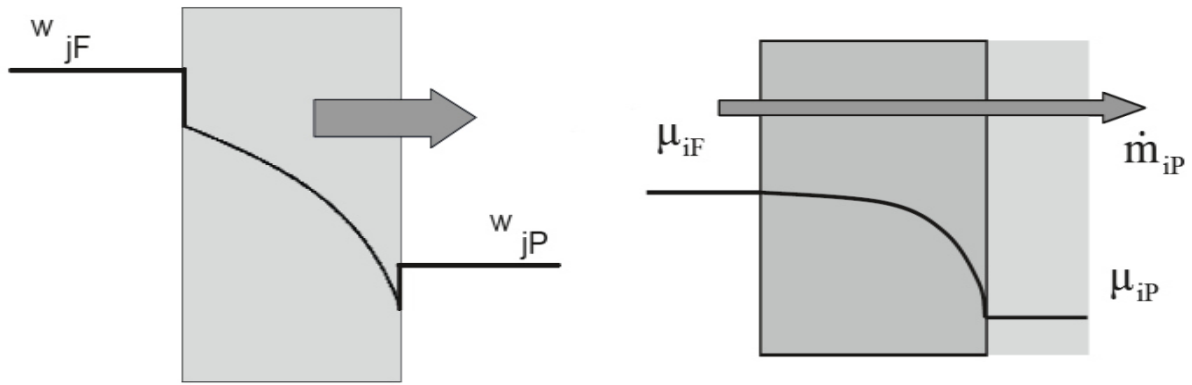


Abbildung 11: Zwei Darstellungen des Lösungs-Diffusions-Modells für dichte Polymermembranen [6]

$$\Delta\mu_i = R * T_F * \ln \frac{x_i * \gamma_{i,F} * p_{i,F}^S}{y_{i,P} * p_P} \quad (1)$$

- **Triebkraft  $\Delta p_i$**

Die Triebkraft in der Pervaporation wird in Formel 2 dargestellt. [6] Sie entspricht der Differenz des Dampfpartialdrucks einer permeierenden Komponente im flüssigen Feed und des Partialdruckes im dampfförmigen Permeat. Dabei wird der Sättigungsdampfdruck der Komponenten mittels der Antoinegleichung bestimmt. Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  wird mittels des NRTL-Modells für ein Mehrkomponentengemisch laut der Formel 3 berechnet. Die genaue Berechnung des NRTL-Modells wird in den Formeln 18 bis 22 im Anhang dargestellt.  $G_{ij}$  und  $\tau_{ij}$  (Formeln 4 und 5) sind Werte, die aus den NRTL-Größen  $A_{ij}$  und  $\alpha_{ij}$ , welche in Tabelle 11 im Anhang dargestellt werden, errechnet werden. Weiters fließen in die Berechnung die universelle Gaskonstante  $R$  und die Temperatur  $T$  in Kelvin ein. [31]

$$\Delta p_i = x_{i,F} * \gamma_{i,F} * p_{i,F}^S - y_{i,P} * p_P \quad (2)$$



$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^3 \tau_{ji} * G_{ji} * x_j}{\sum_{l=1}^3 G_{li} * x_l} + \sum_{j=1}^3 \frac{x_j * G_{ij}}{\sum_{l=1}^3 G_{lj} * x_l} * \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^3 x_n * \tau_{nj} * G_{nj}}{\sum_{l=1}^3 G_{lj} * x_l} \right) \quad (3)$$

$$\tau_{ij} = g_{ij} - g_{ii}/(R * T) = A_{ij}/(R * T) \quad (4)$$

$$G_{ij} = e^{\alpha_{ij} * \tau_{ij}} \quad (5)$$

- **Permeatfluss**

Der Permeatfluss  $J_i$  ist laut Formel 6 definiert als die Molmenge des Permeats der Spezies  $i$ , die pro Fläche und Zeit fließt. [6]

$$J_i = \frac{\Delta n_{i,P}}{A * t} \quad (6)$$

Der Permeatfluss  $J_i$  entspricht laut Formel 7 auch dem Produkt aus der Permeanz  $Q_i$  und der Triebkraft  $\Delta p_i$ . [6]

$$J_i = Q_i * \Delta p_i \quad (7)$$

- **Permeanz  $Q_i$  und Permeabilität  $P_i$**

Die Permeanz  $Q_i$  ist eine membranspezifische Größe. Sie kann experimentell für jeden Datenpunkt bestimmt werden. Die Permeanz  $Q_i$  ist laut Formel 8 folgendermaßen definiert. [24]

$$Q_i = \frac{J_i}{\Delta p_i} \quad (8)$$

Die Permeabilität  $P_i$  ist, wie in Formel 9 dargestellt, das Produkt aus der Permeanz und der Dicke der Membran. Damit kann idealerweise für verschiedene Dicken der Membran bei demselben Werkstoff dieselbe Permeabilität bestimmt werden. [24]

$$P_i = Q_i * d \quad (9)$$

- **Selektivität  $S$  oder Trennfaktor  $\alpha$**

Die Selektivität beschreibt die Fähigkeit der Membran, die gewünschten Komponenten in ausreichendem Maße zu trennen. Der Term Selektivität oder Trennfaktor wird in der Literatur oft synonym verwendet. [6, 3] Zu beachten ist dabei, dass der Trennfaktor immer wie in Formel 10 definiert ist, die Selektivität  $S$  jedoch auch manchmal als Quotient der Permeanzen zweier Substanzen definiert wird, wie in Formel 11, dargestellt.

$$\alpha = \frac{w_{i,P}/w_{j,P}}{w_{i,F}/w_{j,F}} \quad (10)$$

$$S_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (11)$$

Gute Selektivität bedeutet eine hohe Anreicherung der Zielkomponente im Permeat. Mit dieser Formel lässt sich jedoch nur die Selektivität eines Zweistoffgemisches berechnen. Daher wurde eine abgewandelte Form dieser Gleichung in dieser Arbeit verwendet. Sie ermöglicht die Darstellung der Selektivität für ein Mehrstoffgemisch und wird in Formel 12 dargestellt. Dabei werden die Terme für eine Einzelkomponente durch die Summen der Komponenten ersetzt, die nicht die Komponente  $i$ , auf welche sich die Selektivität bezieht, beinhalten. Damit werden in der Formel aus den Termen  $w_{j,P}$  und  $w_{j,F}$  die Terme  $\Sigma w_{j,P}$  und  $\Sigma w_{j,F}$ .

$$\alpha = \frac{w_{i,P}/\Sigma w_{j,P}}{w_{i,F}/\Sigma w_{j,F}} \quad (12)$$

Dabei stehen die Indizes  $i$  und  $j$  für die Komponenten, P und F für das Permeat und den Feed.  $w$  ist der Massenanteil der Komponenten. Erreicht der Trennfaktor den Wert 1, wird keine Trennung erreicht. Bei unendlichem Trennfaktor ist die Membran ideal semipermeabel für eine spezifische Substanz.

- **Quellungsterm  $S_w$**

Der empirische Quellungsterm  $S$  in Formel 13, der erstmals in dieser Form von Winkler im Jahr 2013 [3] beschrieben wurde, besteht aus dem Parameter  $a$ , der die Grundquellung beschreibt, und dem Molanteil der für die Quellung hauptsächlich verantwortlichen Komponente im Feed  $x_{QK,F}^n$ . Diese Parameter sind für verschiedene hydrophile Membranen getrennt experimentell zu bestimmen.

Ist die hauptsächlich permeierende Komponente Methanol, hat der Exponent  $n$  den Wert  $n=1$  und der Faktor  $a$  beträgt  $a=0,1$ . [3]

$$S_w = a + x_{QK,F}^n \quad (13)$$

- **Permeatfluss für quellbare Membranen  $J_i$**

Mit dem Quellungsterm  $S_w$  und der mittleren Permeanz  $\bar{Q}_i$  lässt sich der Permeatfluss  $J_i$  wie in Formel 14 bestimmen. [3]

$$J_i = \bar{Q}_i * \Delta p_i * S_w \quad (14)$$

### 3 Entwicklung der Pervaporation

Die Pervaporation als eigenständige Technologie wird bereits seit Jahrzehnten erforscht.

Das erste Paper erschien bereits 1976 von Aptel et al. [12] und beschäftigte sich mit der Trennung von azeotropen Gemischen, in diesem Fall Wasser/Alkoholen, Alkoholen/Alkanen und Wasser/Lösungsmitteln (aprotisch) durch Pervaporation.

Von 1980 an erschienen mit steigender Frequenz Publikationen zum Thema Pervaporation. [7, 8, 11, 13-25]

Rautenbach und Albrecht [13] beschäftigten sich 1980 mit der Trennung binärer organischer Gemische durch Pervaporation. Sie versuchten bereits ein mathematisches Modell des Pervaporationsvorgangs zu erstellen.

Rautenbach [14] hat sich 1982 auf azeotrope und engsiedende Gemische konzentriert und untersuchte das Gemisch Benzol/Cyclohexan experimentell und in mathematischen Modellierungen. Des weiteren erweiterte er die Experimente vom Labormaßstab auf den Technikumsmaßstab und schätzte die Kosten für verschiedene Modulbauarten und Verschaltungen ab.

Rautenbach et al. [15] befassten sich dann 1989 erstmals mit der Abtrennung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen und untersuchten dabei die Verfahren Umkehrosmose, Dampfpermeation und Pervaporation. Dabei stellten sie fest, dass die Pervaporation einen Vorteil bei der Abtrennung und Rückgewinnung organischer Komponenten aus einem Gemisch mit Wasser gegenüber den anderen Verfahren durch die Wiederverwendbarkeit der organischen Komponenten aufweist.

Dutta und Sikdar [7] untersuchten für azeotrope organische Gemische, bestehend aus polar-unpolaren Zweistoffkombinationen den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf der Permeatseite der Membran, bestehend aus Perfluorosulfonsäure (perfluorosulfonic acid, PFSA) bei der Pervaporation. Im von ihnen gewählten Temperaturbereich von 20 °C

bis 55 °C war die Selektivität der Membran konstant und der Fluss durch die Membran nahm mit der Temperatur zu. Sehr niedrige Permeatdrücke von unter 50 mbar beeinflussten den Fluss nicht, im Bereich von 50 bis 100 mbar nahm er jedoch signifikant ab.

Bagnell et al. [16] untersuchten erstmals einen Pervaporationsmembranreaktor zur Veresterung von Methanol oder *n*-Butanol mit Essigsäure beim Durchgang durch die Membran. Die Membran bestand aus Nafion, einem sulfonierten Tetrafluorethylen-Polymer das als Katalysator fungierte. Diese wurde weiters mit Nafionpellets sowie einer Dotierung mit Caesium<sup>+</sup>-Ionen als Katalysebeschleuniger unterstützt. Damit konnte der Gleichgewichtszustand von Methanol und Essigsäure mit Methylacetat und Wasser durch Abzug des Wassers durch die Membran zwar nur von 73% auf 77% angehoben werden, für *n*-Butanol als beteiligtem Alkohol in der Reaktion konnte die Ausbeute jedoch von 70% auf 95% erhöht werden. Dies war darauf zurückzuführen, dass Methanol und Methylacetat wegen ihres höheren Flusses durch die Membran die Konzentrationen auf beiden Seiten der Membran schneller ausglich. Der höhere Fluss von Methanol und Methylacetat war auf die kleinere Molekülgröße und somit erleichterte Diffusion zurückzuführen. Wenn in der Membran eine Reaktion stattfand, erhöhte sich auch die Selektivität der Membran gegenüber Wasser um einen Faktor von bis zu 4 und der Fluss blieb konstant oder stieg. So konnte im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren die Produktausbeute des Verfahrens und die Selektivität gesteigert werden.

1995 wurde von Néel [17] das erste Buch, das sich eingehend mit der Pervaporation beschäftigt, „Membrane Separations Technology. Principles and Applications“ und 1997 „Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung“ von Rautenbach [6] herausgegeben. Diese Bücher beschäftigen sich erstmals eingehend mit der Pervaporation als Teilgebiet der Membrantechnologien.

Kargupta et al. untersuchten bereits 1996 die Quellung einer Cellophanmembran durch Methanol. Sowohl Methanol als auch Cellophan sind polare Substanzen. Mit steigender Konzentration des Methanols in einem Methanol/ Ethylenglykol-Gemisch steigt auch die Quellung der Membran. Dieses Verhalten wird erklärt durch die interkristalline Einlagerung von Methanol im Gefüge der Membran aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungsbildung. [11]

Feng et al. [18] erstellten 1997 erstmals eine Metastudie zum Stand der Forschung und Technik im Bereich der Membranpervaporation. Sie kamen zu dem Erkenntnis, dass die Membranpervaporation bereits zu diesem Zeitpunkt in der Forschung in vielen Gebieten untersucht wird. Die Anwendung der Pervaporation im großtechnischen Maßstab war jedoch noch kaum vorhanden.

Sain et al. [8] untersuchten erstmalig ein binäres Gemisch bestehend aus Methanol und Methylacetat. Sie haben wie Bagnell et al. [16] festgestellt, dass bei einem Permeatdruck zwischen 3 und 46 mbar der Fluss durch die Membran relativ konstant bleibt, aber bei einer Erhöhung des Permeatdrucks auf 100 mbar der Fluss signifikant von  $1006 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$  auf  $662 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$  sinkt. Damit wird nachgewiesen, dass ein Permeatdruck von etwa 46 mbar für ein Methanol/Methylacetat-Gemisch ausreicht um einen höchstmöglichen Permeatfluss von  $1006 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$  zu erzielen.

Auch Jonquière et al. [19] untersuchten 2001 den Stand der Forschung und der Technik der Pervaporation und der Dampfpermeation in Europa und den USA. Sie versuchten vergangene Trends und Aussichten zu analysieren und daraus Richtlinien für die Weiterentwicklung der Technologien zu entwickeln.

Assubumrungrat et al. [20] beschäftigten sich 2003 mit dem Vergleich der Veresterung von Methanol mit Essigsäure mittels des Katalysators Amberlyst-15<sup>TM</sup> und einer Polyvinylalkoholmembran (PVA-Membran) in einem Pervaporationsmembranreaktor in einer Modellierung und im Experiment. Sie entwickelten ein mathematisches Modell für die Pervaporation. Außerdem untersuchten sie verschiedene Reaktortypen, wie den kontinuierlichen Rührkessel, den Batch-Rührkessel und den Rohrreaktor. Dabei kamen sie in ihren Simulationen zu dem Schluss, dass der Rohr-Membranreaktor dem kontinuierlichen Rührkessel im Umsatz des Methanols und der Essigsäure zu Methylacetat überlegen ist.

Steinigeweg und Gmehling [21] untersuchten die Veresterung von Methanol mit Essigsäure in einer Reaktivdestillationskolonne und konnten auf Basis der Versuche UNIQUAC-Parameter für die Reaktion definieren. Danach wurde die resultierende Mischung des Kopfproduktes bestehend aus Methanol und Methylacetat mittels

Pervaporation aufgetrennt. Sie verwendeten Membranen vom Typ Sulzer Chemtech, Typ Pervap™ 2255. Die Pervaporationsexperimente wurden bei einer Feedtemperatur von 45 °C und einem Permeatdruck von 7 mbar durchgeführt. Das Ergebnis zeigt, dass in der reaktiven Destillation Umsetzungsraten von nahezu 100% erreicht werden konnten. Eine Grundvoraussetzung des Prozesses ist jedoch die Möglichkeit einer effektiven Trennung des Methanol/Methylacetat-Gemisches mittels Pervaporation.

Smitha et al. [9] haben 2004 eine Metastudie zum Thema Trennung organischer Gemische durch Pervaporation veröffentlicht. Sie kamen zu der Schlussfolgerung, dass die Pervaporation organischer Gemische mittlerweile eine etablierte Technologie ist, die als Add-on oder als Alternative zu herkömmlichen Verfahren wie Rektifikation, Schlepplmittelrektifikation oder Druckwechseldestillation verwendet werden kann.

Gorri et al. [22] haben 2006 einen Vergleich von Pervaporation und Dampfpermeation wie Steinigeweg [21] zur Trennung von Methylacetat und Methanol angestellt. Sie verwendeten die Membran Pervap™ 2255-30 von Sulzer Chemtech.

Brinkmann et al. [23] untersuchten 2008 verschiedene Membranmaterialien zur Trennung von Methylacetat und Methanol mittels Pervaporation. Sie kamen zum Schluss, dass Membranen mit einem hohen Permeatfluss eine niedrigere Selektivität als Membranen mit niedrigerem Permeatfluss aufweisen.

Baker et al. [24] haben 2010 ein Paper veröffentlicht, das die experimentellen Werte und errechneten Daten einer Pervaporation in eine standardisierte Form bringt, die die Daten verschiedener Veröffentlichungen besser vergleichbar macht. Dabei sollen die Ergebnisse normiert und standardisiert in Form von Permeabilität in der Einheit Barrer ( $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ ) und Permeanz als gpu (gas processing unit in  $10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ) dargestellt werden. Die Membranselektivität sollte als Verhältnis der Permeabilitäten bzw. der Permeanzen angegeben werden. Dies ermöglicht einen effektiven und objektiven Vergleich von verschiedenen Membranen.

Abdallah et al. [25] haben 2013 zur pervaporativen Trennung von Methylacetat und Methanol eine neue asymmetrische Polyamid-6-Membran entwickelt, deren Trennfaktor und Fluss sich bei den Betriebsparametern von 40 °C, 1 bar Feeddruck und 200 mbar



Permeatdruck gegenüber den Pervap<sup>TM</sup>-Membranen jeweils vervielfachten. Je nach Membran von Sulzer Chemtech Pervap<sup>TM</sup> 2255 (2255-30, 2255-40, 2255-50, 2255-60) erhöhte sich dabei der Fluss bei denselben Betriebsbedingungen um einen Faktor von 3 bis zu 10. Der Trennfaktor erhöhte sich im besten Fall um den Faktor 110 und im schlechtesten Fall um den Faktor 62. Der hohe Trennfaktor und Fluss machen eine weitere Forschung in diesem Bereich interessant.

## 4 Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil werden die verwendeten Substanzen, der Versuchsaufbau und der Ablauf der Versuche beschrieben. Weiters werden Probleme diskutiert, die während der Versuchsführung aufgetreten sind und es werden Vorschläge zu einer Optimierung zur Fortsetzung der Versuche im Zuge einer weiteren Arbeit gemacht.

### 4.1 Chemikalien

#### 4.1.1 Methanol

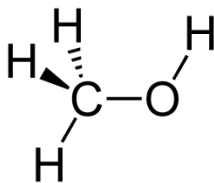


Abbildung 12: Strukturformel Methanol

Methanol (MeOH) ist eine farblose, giftige und leicht flüchtige Flüssigkeit mit alkoholischem Geruch. Methanol kommt natürlich in der Umwelt vor, und wird sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen schnell abgebaut.

Mit 65 Mio. Tonnen Jahresbedarf [28] (Stand 2013) ist Methanol eine der wichtigsten Industriechemikalien, dessen Bedeutung rapide steigt. Die Verwendung umfasst die Syntheseindustrie, den Energiesektor, in dem es als Biotreibstoff verwendet wird, und die Verwendung als Additiv in verschiedensten technischen Flüssigkeiten.

Es kann aus allen organischen Substanzen, wie Holz, Algen, Biomüll und Klärschlamm durch Fermentation gewonnen werden. Auch aus fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdgas und Erdöl kann es, nachdem diese in Synthesegas überführt worden sind, durch katalytische Reaktion mittels Kupfer-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Katalysator hergestellt werden. Dabei laufen die in den Gleichungen 16 und 17 dargestellten parallelen Reaktionen ab [29]:

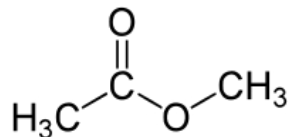


In Tabelle 1 sind wichtige physikalische Eigenschaften von Methanol angeführt.

**Tabelle 1: Stoffeigenschaften und CAS-Nummer von Methanol bei 1 atm [10, 30]**

<b>CAS-Nummer</b>	67-56-1	
<b>Molmasse</b>	32,042	g/mol
<b>Schmelzpunkt</b>	-97,68	°C
<b>Siedepunkt</b>	64,7	°C
<b>Dichte bei 20 °C</b>	0,7915	g/cm <sup>3</sup>
<b>Dampfdruck bei 20 °C</b>	129	mbar
<b>Flammpunkt</b>	9	°C
<b>Molekülvolumen</b>	37,2	Å <sup>3</sup>

#### 4.1.2 Methylacetat



**Abbildung 13: Strukturformel Methylacetat**

Methylacetat (MA) ist der Ester aus Methanol und Essigsäure. Die bei atmosphärischen Bedingungen farblose Flüssigkeit hat einen charakteristischen Geruch, der an Klebstoff erinnert. Methylacetat wird vor allem als Lösungsmittel in Farben, Lacken und Nagellackentfernern verwendet.

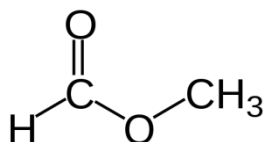
Es wird hergestellt durch die Veresterung von Essigsäure mit Methanol sowie Schwefelsäure als Katalysator, im sogenannten Eastman-Kodak-Prozess. [29] Es entsteht unter anderem auch als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Essigsäure. [29]

Die wichtigsten Stoffeigenschaften von Methylacetat werden in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2: Stoffeigenschaften und CAS-Nummer von Methylacetat bei 1 atm [10, 30]**

<b>CAS-Nummer</b>	79-20-9	
<b>Molmasse</b>	74,08	g/mol
<b>Schmelzpunkt</b>	-98,1	°C
<b>Siedepunkt</b>	57	°C
<b>Dichte bei 20 °C</b>	0,933	g/cm <sup>3</sup>
<b>Dampfdruck bei 20 °C</b>	228	mbar
<b>Flammpunkt</b>	-13	°C
<b>Molekylvolumen</b>	73,7	Å <sup>3</sup>

#### 4.1.3 Methylformiat



**Abbildung 14: Strukturformel Methylformiat**

Methylformiat (MF) ist der Methylester der Ameisensäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei atmosphärischen Bedingungen die Siedetemperatur von 32 °C hat. Die Gewinnung erfolgt industriell durch die katalytische Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid. Bei der Herstellung kleinerer Mengen wird auch die Veresterung von Methanol mit Ameisensäure genutzt.

Methylformiat wird wegen seiner hohen Flüchtigkeit als Lösungsmittel für Kunstharze und als Kältemittel eingesetzt. [29]

Die wichtigsten Stoffeigenschaften von Methylformiat werden in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3: Stoffeigenschaften und CAS-Nummer von Methylformiat bei 1 atm [10, 30]**

<b>CAS-Nummer</b>	107-31-3	
<b>Molmasse</b>	60,052	g/mol
<b>Schmelzpunkt</b>	-100	°C
<b>Siedepunkt</b>	32	°C
<b>Dichte bei 20 °C</b>	0,97	g/cm <sup>3</sup>
<b>Dampfdruck bei 20 °C</b>	638	mbar
<b>Flammpunkt</b>	-28	°C
<b>Molekülvolumen</b>	57,2	Å <sup>3</sup>

#### **4.1.4 Gemischeigenschaften des Systems Methylacetat, Methylformiat und Methanol**

Das Gemisch aus Methanol und Methylacetat weist ein Tiefsiedeazeotrop auf. (Tabelle 4) Im mit Aspen Plus von Aspen Technology Inc. berechneten Dreiecksdiagramm sieht man die Destillationsgrenzlinie, die besagt, dass man bei einer Destillation im besten Fall zwar entlang dieser Linie die drei Stoffe trennen kann, diese jedoch mit einer Destillation nie überschreiten kann (Abbildung 15). Dieses Verhalten ist der Grund für das verstärkte Interesse an der Pervaporation, da damit diese Destillationsgrenzlinie überschritten werden kann.

Auf der Linie des Zweistoffgemisches Methanol/Methylacetat befindet sich im Dreiecksdiagramm das Azeotrop dieser zwei Stoffe.

**Tabelle 4: Stoffdaten Methanol/Methylacetat bei 1 atm [31]**

<b>Siedetemperatur MeOH</b>	64,7	°C
<b>Siedetemperatur MA</b>	56,9	°C
<b>Siedetemperatur Azeotrop</b>	53,8	°C
<b>Massenanteil MA im Azeotrop</b>	0,823	-
<b>Molanteil MA im Azeotrop</b>	0,668	-

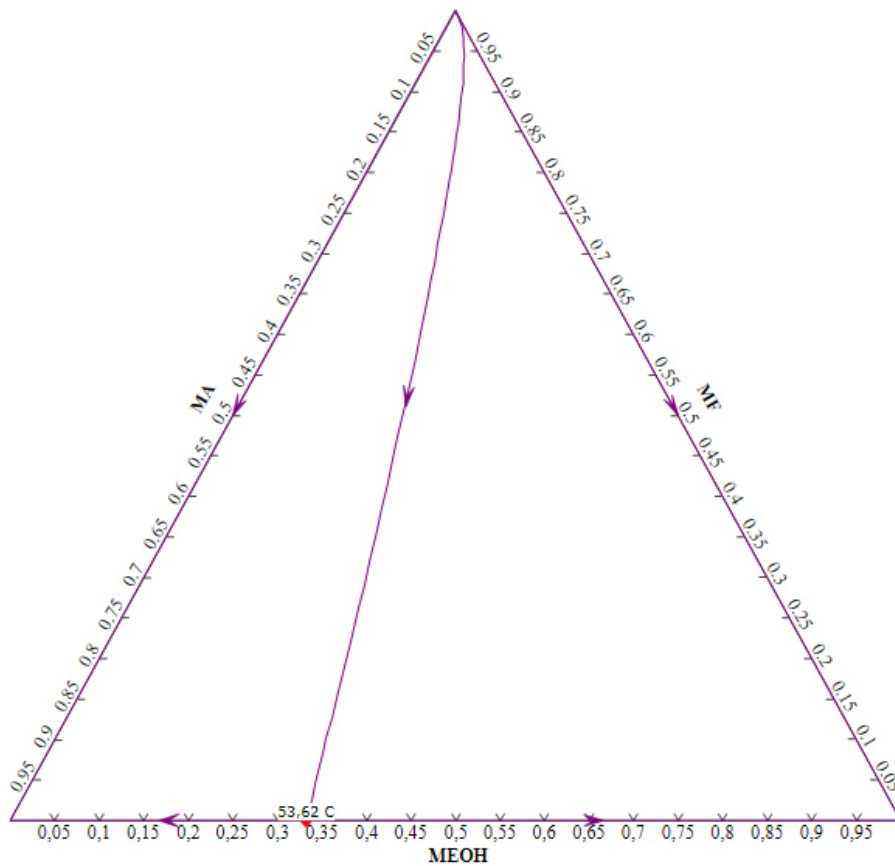


Abbildung 15: Dreiecksdiagramm MeOH/MA/MF auf Molenbasis bei 1 atm mit NRTL gerechnet

Im McCabe-Thiele-Diagramm in Abbildung 16 ist das Azeotrop von Methanol und Methylacetat bei einem Molanteil von Methylacetat von 67 Mol% gut sichtbar. Im Bereich niedrigeren Methylacetatgehaltes wäre eine Destillation zur Trennung durchaus sinnvoll, das Produkt im Kopf der Kolonne würde jedoch immer die Zusammensetzung des Azeotrops aufweisen. Das Methanol könnte rein gewonnen werden.

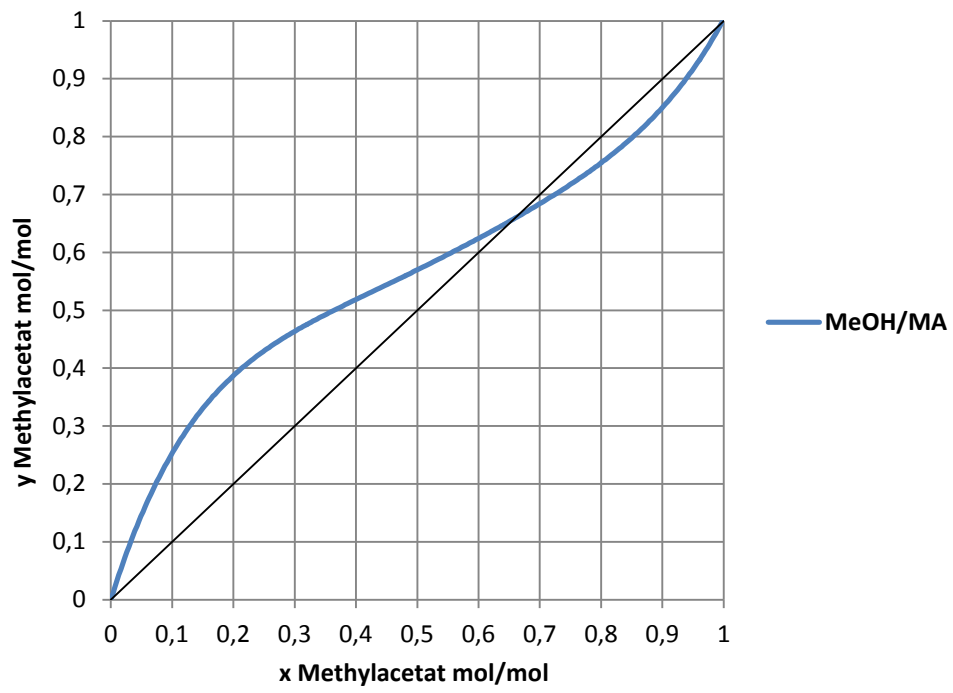


Abbildung 16: McCabe-Thiele-Diagramm Methylacetat/Methanol bei 1 atm [31]

## 4.2 Versuchsaufbau

Die in Abbildung 17 dargestellte Pervaporationsanlage wurde im Grundlagenlabor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz im Rahmen der Dissertation von Winkler [3] aufgebaut. An ihr wurden die Versuche für diese Masterarbeit durchgeführt. Der schematische Aufbau der Anlage wird im Fließbild in Abbildung 18 dargestellt. Im Fließbild sind die Steuerungselektronik der Anlage und der daran angeschlossene Computer zur Steuerung und Aufzeichnung der Daten der Versuche nicht dargestellt.



Abbildung 17: Versuchsanlage

Der Feedvorlagebehälter ist ein Dreihalsrundkolben mit 500 ml Fassungsvermögen. Er ist über einer Rührplatte positioniert um Konzentrationsunterschiede durch das Rückführen des Retentates auszugleichen. Aus dem Kolben wird das Gemisch durch einen Schlauch mit aufgesetztem Filter zur Filtrierung etwaiger Verunreinigungen mittels einer Zahnringpumpe (mzr®-7255) zum ersten Wärmeübertrager gepumpt.

Dieser Plattenwärmeübertrager dient der Vorheizung des Feeds, bevor er in das Membranmodul eintritt. Am Ausgang des Wärmeübertragers wird die Temperatur des Feeds gemessen, um sie mittels Variation der Pumpleistung und der Temperatur des



Wärmeträgermediums konstant zu halten. Das Wärmeträgermedium Ethylenglykol wird in einem Kolben, der sich auf einer kombinierten Heiz- und Rührplatte befindet, erhitzt. Der erwärmte Feed tritt danach in das Membranmodul ein. Das Membranmodul wird mittels eines Heizkreislafes mit dem Wärmeträgermedium destilliertem Wasser beheizt. Dies ist notwendig, da durch das Verdampfen des Permeats beim Durchtritt durch die Membran Verdampfungswärme entzogen wird und damit die Temperatur sinkt. Der Aufbau des Heizkreislafes des Membranmodules folgt dem Aufbau des Heizkreislafes des Plattenwärmeübertragers.

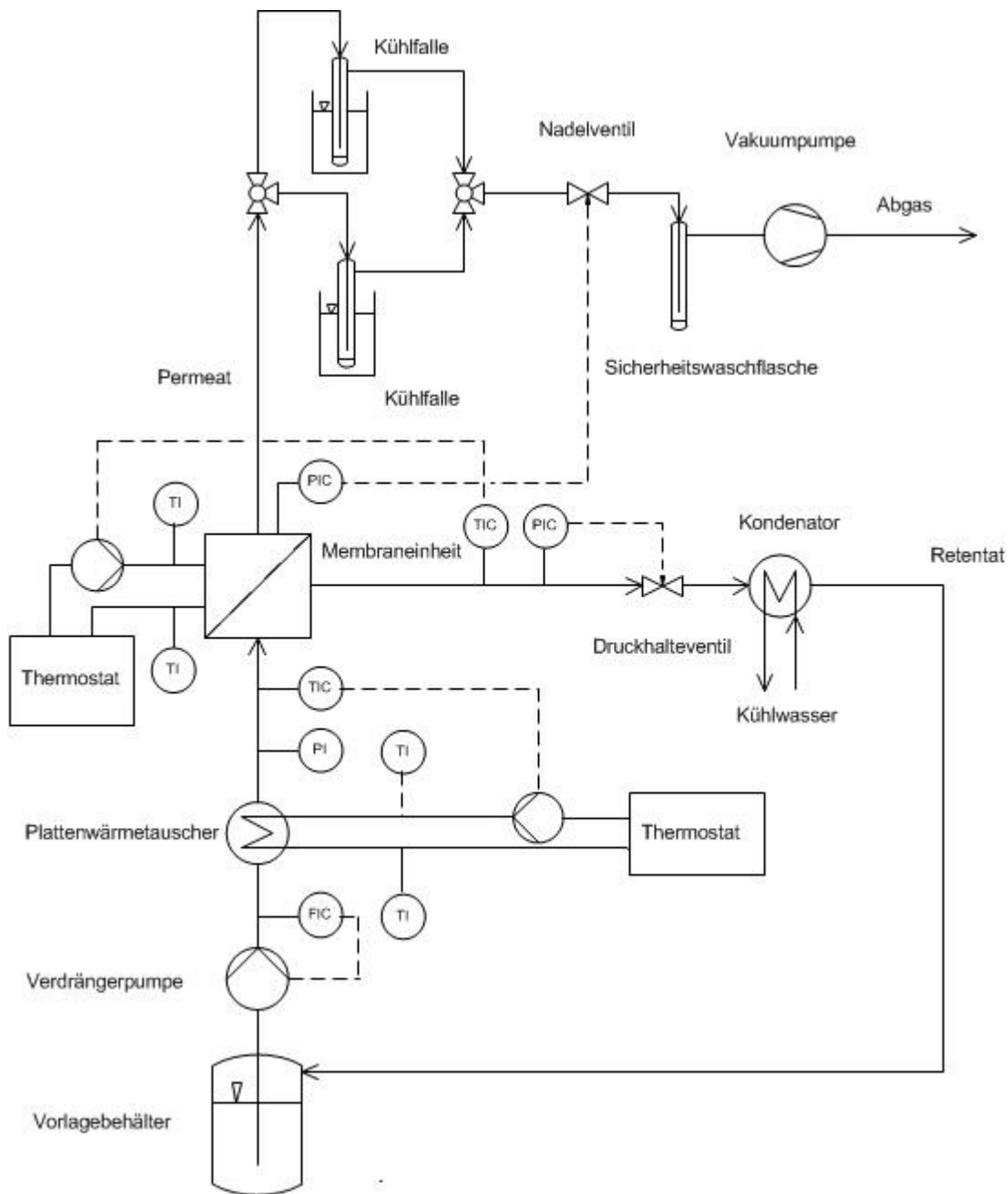
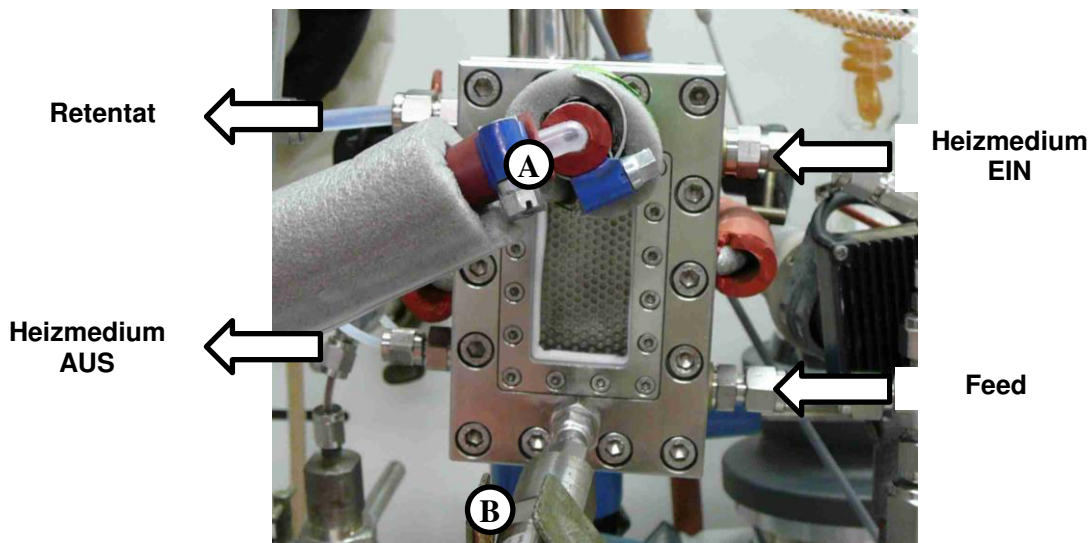


Abbildung 18: Fließbild der Pervaporationsanlage

Aus dem Modul werden das Permeat an der Deckplatte (A), das Retentat und das Wärmeträgermedium abgeleitet (Abbildung 19).

An Punkt B sitzt der Drucksensor des Permeates im Membranmodul, mittels welchem der permeatseitige Druck durch Variation der Pumpleistung der Vakuumpumpe und Zufuhr von Fremdluft durch das Nadelventil konstant gehalten wird.

Nach dem Membranmodul wird mit Hilfe eines Ventils durch Regulieren des Retentatflusses der Druck im Feedbereich des Membranmoduls erhöht und stabil gehalten.



**Abbildung 19: Zusammengebautes Membranmodul [4]**

Das dampfförmige Permeat wird in einem wärmeisolierten Vakuumschlauch durch ein Dreiwegeventil in eine der beiden Kühlfallen, die mit dem Kryostatenmodell LAUDA ECO SILVER RE 1050 auf  $-45\text{ °C}$  gehalten werden, geleitet. Die Kühlflüssigkeit des Kryostaten ist LAUDA Kryo 51, eine Verbindung namens Polydimethylphenylsiloxan.

Die zweite Kühlfalle wird für das Anfahren der Anlage benötigt.

Es wird mit einer Membranvakuumpumpe der Marke ILMVAC ein Unterdruck von 50 mbar aufrechterhalten. Nach dem Nadelventil zur Kontrolle des Unterdrucks ist noch eine Sicherheitswaschflasche im Vakuumschlauch verbaut um etwaige Flüssigkeiten, die die Vakuumpumpe beschädigen könnten, zu entfernen.

Das in Abbildung 20 dargestellte Prozessleitsystem LabVIEW™ steuert und zeichnet die Prozessparameter auf. Es können damit folgende Betriebsparameter gesteuert werden:

- Pumpenleistung der Feedpumpe FEED
- Pumpenleistung der Heizkreislauf 1-Heizmediumpumpe WT
- Pumpenleistung der Heizkreislauf 2-Heizmediumpumpe PV\_UNIT

Folgende relevante Parameter werden aufgezeichnet:

- Pumpenleistung der Feedpumpe: FEED
- Pumpenleistung der Heizkreislauf 1-Heizmediumpumpe: WT
- Pumpenleistung der Heizkreislauf 2-Heizmediumpumpe: PV\_UNIT
- Druck des Feedstromes: FEED
- Druck des Retentatstromes: RET.
- Druck des Permeatstromes: PERMEAT
- Temperatur des Feedstromes: FEED
- Temperatur des Retentatstromes: RET.
- Ein- und Ausgangstemperatur des Heizkreislaufes 1: WT\_IN, WT\_OUT
- Ein- und Ausgangstemperatur des Heizkreislaufes 2: PM\_IN, PM\_OUT

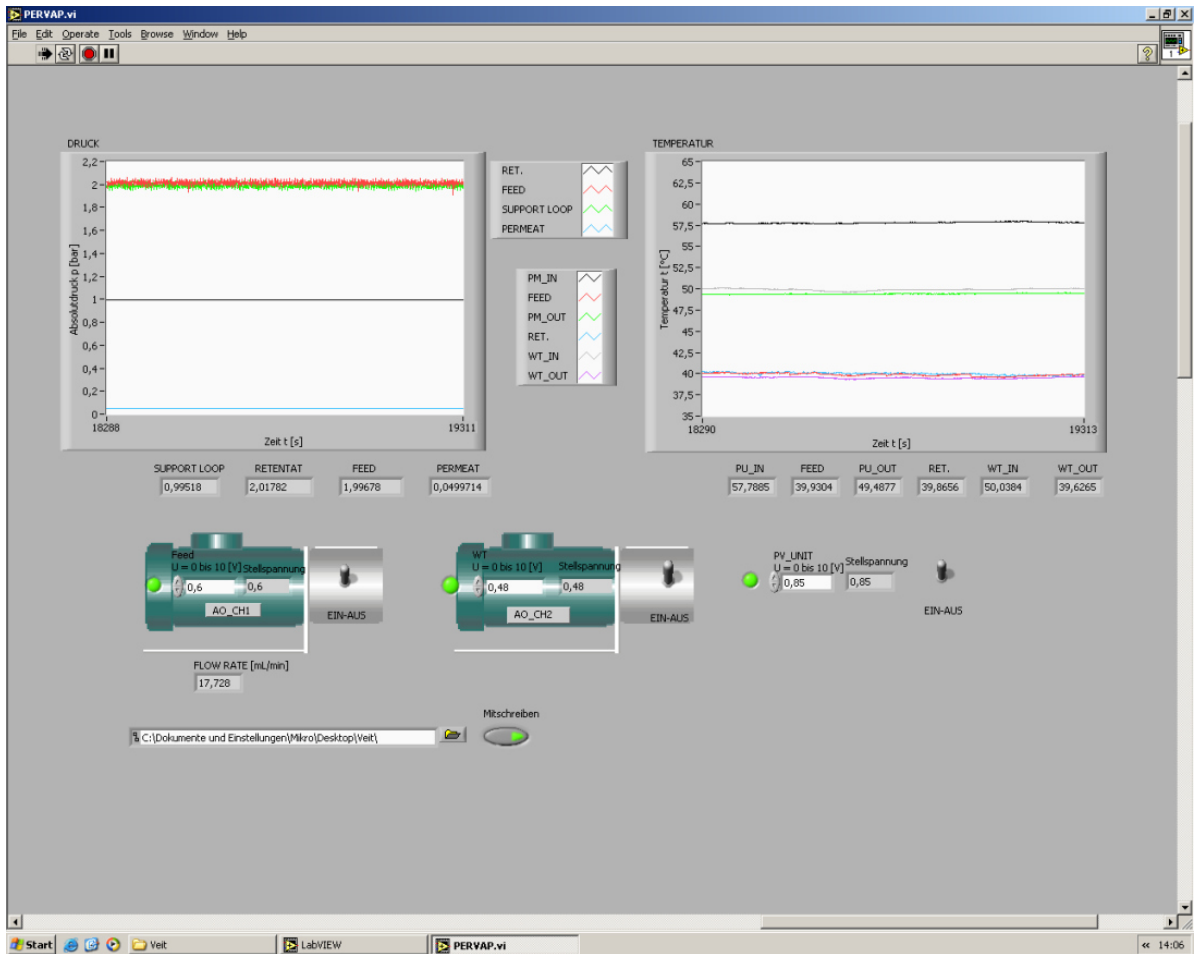


Abbildung 20: Prozessleitsystem LabVIEW™

### 4.3 Membranmodul

Die Membran vom Typ Pervap™ 2255-70 wurde von Sulzer Chemtech AG, Schweiz, bereitgestellt (neue Bezeichnung Pervap™ 4155-70).

Bei diesem Membrantyp besteht die aktive Schicht aus Polyvinylalkohol (PVA). Sie hat eine Dicke von etwa 2,5 µm. Die dünne aktive Schicht wird von einem porösen Gerüst aus Polyacrylnitril (PAN) mit einer Dicke zwischen 70 und 100 µm gestützt. Dieses wiederum ist aus Stabilitätsgründen schließlich auf ein Polyestervlies aufgetragen (Abbildung 21).

[32]

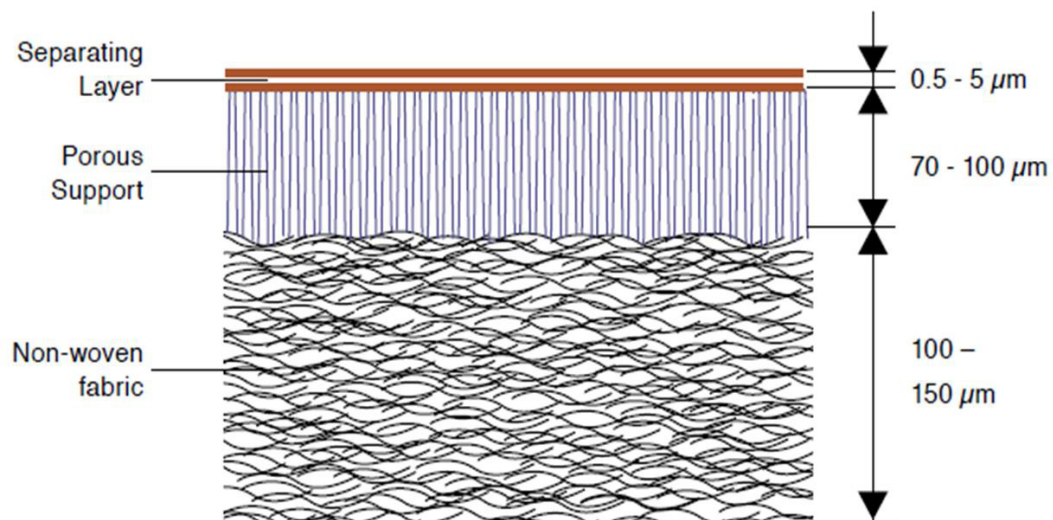


Abbildung 21: Aufbau einer hydrophilen, dichten, polymeren Membran vom Typ PERVAP™ 4155 [32]

Die Membran wurde in Blättern von 20 · 20 cm geliefert. Aus diesen wird die Membran für die Pervaporationsversuche ausgeschnitten. Die effektiv genutzte Membranfläche beträgt 27,5 cm<sup>2</sup>.

In Abbildung 22 wird das zerlegte Membranmodul dargestellt.

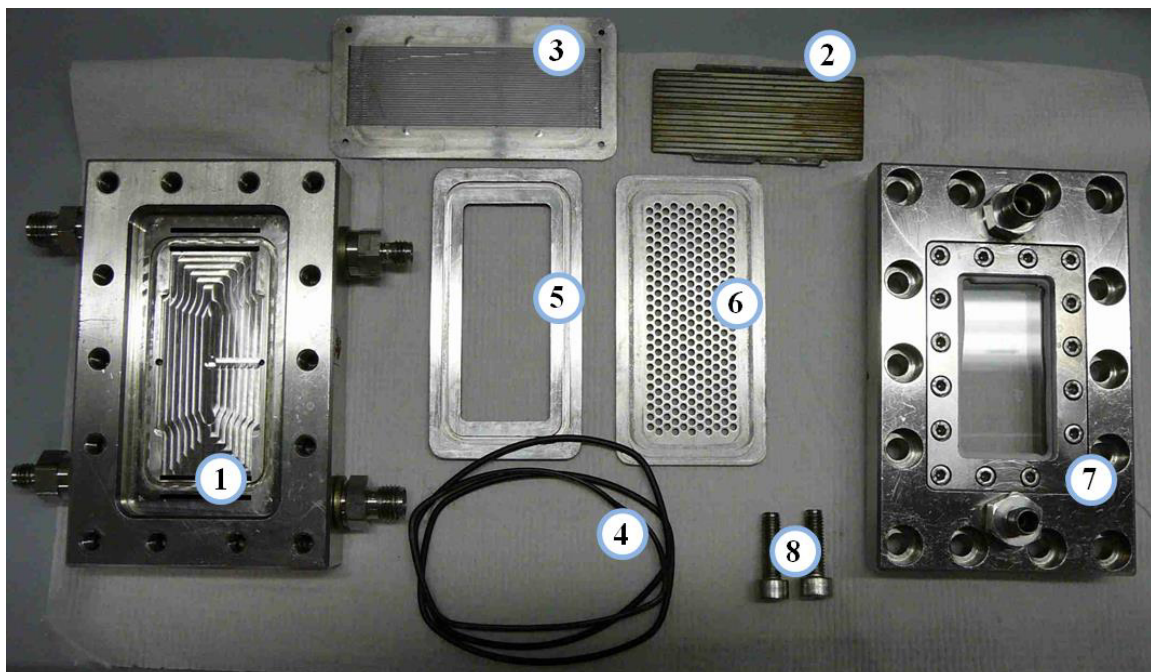


Abbildung 22: Einzelteile des Membranmoduls [4, modifiziert]

In die Bodenplatte (1) wird zuerst die Kupferplatte (2) mit den Rillen nach unten eingelegt. In die eingefräste Dichtungsaussparung der Bodenplatte (1) wird ein O-Dichtring (4) eingelegt.

Die drei O-Dichtringe müssen regelmäßig kontrolliert werden.

Darauf wird die Edelstahlplatte (3) positioniert und auf dieser wiederum der Spacer (5).

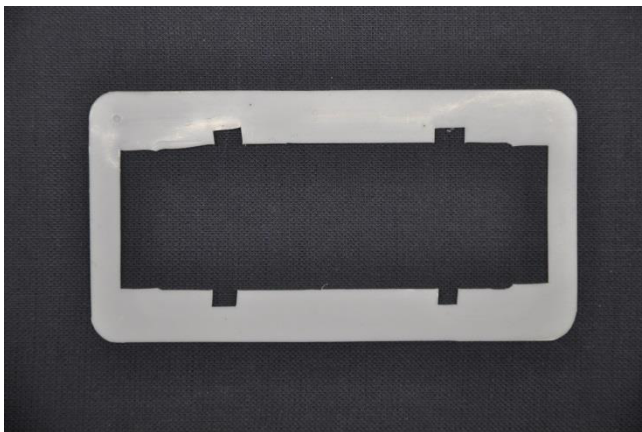
Im Lauf der Versuche musste der Aufbau des Moduls und damit der Zusammenbau modifiziert werden, sodass nun zwischen der Edelstahlplatte und dem Spacer zum Beenden einer beginnenden Leckage ein Teflonblatt (Abbildung 23) eingelegt wurde.

In den Spacer (5) wird ein O-Dichtring eingelegt.

Darauf wird nun ein Membranblatt gelegt. Die asymmetrisch aufgebaute Membran wird mit der aktiven (glatten) Seite nach unten eingelegt, sodass die Stützschiicht (raue Seite) der Membran durch den in der Retentatskammer herrschenden Überdruck auf die darüber liegende Lochplatte (6) gepresst wird. Auf die Membran wird die Lochplatte (6) gelegt.

Auf der Unterseite der Deckplatte (7) befindet sich eine Aussparung für den letzten O-Dichtring, in die dieser eingelegt wird. Die Deckplatte (7) wird auf die Membran gelegt und mit 16 Inbusschrauben (8) verschraubt.

Das Membranmodul wird schließlich in die Pervaporationsanlage eingebaut und die Anschlüsse der Leitungen und des Temperatursensors werden verschraubt.



**Abbildung 23: Verwendetes Teflondichtblatt**

## 4.4 Versuchsdurchführung

Die Routine der Versuche läuft folgendermaßen ab:

- Jede Woche wird vor dem Versuch eine Membran für 3 Tage in eine Quellungslösung eingelegt. Dabei hat die Quellungslösung dieselbe Zusammensetzung wie die Lösung, die für die Versuche verwendet wird.
- Jeden Morgen muss der Abzug, das Licht und die Stromzufuhr eingeschaltet werden.
- Der Kühlwasserhahn für die Rückflusskühler auf den Kolben der Heizmedien wird geöffnet, wobei ein moderater Durchfluss von etwa 1 l/min gewählt wird.
- Die Heizplatten und die Rührer der Heizkreisläufe werden eingeschaltet. Die Rührer werden auf 200 U/min und die Heizplattentemperatur des Feedwärmeübertragers auf 150 °C eingestellt. Die Heizplattentemperatur des Membranmodulwärmeübertragers wird auf 125 °C eingestellt. Die Heizmedientemperaturen des Feedwärmeübertragers (Ethylenglykol) und des Membranmodulwärmeübertragers (Wasser) werden auf 65 °C eingestellt.
- Der Kryostat zur Kondensation des Permeats und der Kryostat, der zur Sicherheit etwaiger Dämpfe vor Eintritt in die Vakuumpumpe kondensieren soll, werden eingeschaltet. Sie werden jeweils auf -45 °C und 1 °C eingestellt.
- Die Versuchskühlfalle, in der das Kondensat für die Versuche gesammelt wird, wird mit den Verschlüssen abgewogen, um am Ende des Versuchs das Gesamtgewicht der Falle mit dem Kondensat zu ermitteln. Danach wird sie in den Kryostaten eingebaut, wobei darauf zu achten ist, dass der Einlass für das Permeat an der Seite der Kühlfalle verschraubt wird, der in das Innenrohr der Kühlfalle führt.
- Die Chemikalienmischung für das Konditionieren und für die Versuche des Tages wird erstellt. Es ist zu beachten, dass das Methylformiat im Originalgebinde bereits einen Anteil an Methanol enthält. Dieser Anteil muss bei der Zusammensetzung der Mischung beachtet werden. Die anderen Chemikalien weisen bereits eine hohe Reinheit auf.
- Die Anfahrkühlfalle, in der das Kondensat des instationären Anfahrvorgangs und des Konditionierens eingefangen wird, wird im Kryostaten verbaut.
- Der PC und das Prozessleitsystem LabVIEW<sup>TM</sup> werden gestartet, wobei schon das Logfile festgelegt wird, ohne jedoch die Aufzeichnung zu starten.

- Es werden im Dreihalsrundkolben 300 ml Chemikalienmischung vorgelegt und der Kolben über der Rührplatte festgeschraubt. Der Feedansaugschlauch wird in den Kolben gesteckt. Der Retentatrückführungsschlauch wird in ein Becherglas geleitet.
- Wenn die Membran nicht am selben Tag eingebaut wird, sondern bereits in den Tagen zuvor, ist in der Anlage vom Vortag noch die Spülmischung vorhanden, die die Membran feucht gehalten hat. Daher wird in diesem Fall der Feedansaugschlauch in den neuen Dreihalskolben mit der Konditioniermischung des Tages gesteckt um die alte Mischung in der Anlage in den alten Kolben zu spülen.
- Die Pumpen der Wärmeübertrager werden mittels LabVIEW™ gestartet.
- Die Membran wird in das Membranmodul eingebaut und das zusammengebaute Membranmodul in der Pervaporationsanlage verbaut, wobei auf die Dichtheit der Schraubverbindungen zu achten ist.
- Am Kryostaten mit den Kühlfallen werden die Dreiwegeventile, die sich vor und nach den Kühlfallen befinden und welche steuern ob das Permeat in der Anfahrkühlfalle oder in der Versuchskühlfalle kondensiert wird, auf die Anfahrkühlfalle gestellt.
- Die Feedpumpe wird sofort gestartet und der Feedfluss auf 0,6 V geregelt, was einem Feedfluss von 17,73 ml/min entspricht.
- Die Anlage wird für 10 Minuten gespült, dann wird der Auslass des Retentats in den neuen Kolben gewechselt, um die Membran in der Anlage für 1,5 Stunden zu konditionieren.
- Während des Konditionierens werden die Betriebsbedingungen der Anlage durch Variieren der Wärmeübertragerpumpenspannungen und durch Steuern des Flusses durch das Retentatsventil und das Nadelventil eingestellt.
- Zum Starten des Versuchs wird die Feedpumpe kurz gestoppt und der Feedansaugschlauch sowie der Retentatrückführungsschlauch in den Dreihalskolben mit der Versuchsmischung gesteckt, in dem zuvor ebenfalls 300 ml Mischung vorgelegt wird. Dann wird die Feedpumpe gestartet und die Kühlfallen werden auf die Versuchskühlfalle umgestellt.
- Nach Starten des Versuches wird mit einer Spritze eine Feedprobe genommen, in ein GC-Vial gefüllt und verschlossen.
- Je nach erhaltener Kondensatmenge des Permeats werden an einem Tag zwei Versuche mit 1,5 Stunden oder ein Versuch mit 5 Stunden gefahren.
- Zur Beendigung des Versuchs wird zuerst die Messung am PC gestoppt und der Permeatfluss von der Versuchskühlfalle auf die Anfahrkühlfalle umgestellt.



- An der Versuchskühlfalle werden die Anschlüsse der Anlage abgeschraubt und mit Verschlüssen zugeschraubt. Die Kühlfalle wird mit entsprechender Vorsicht wegen der niedrigen Temperatur aus dem Kryostaten gebaut und die Falle abgetrocknet. Danach wird die Falle abgewogen, um die Masse des Kondensats zu ermitteln. Es werden zwei Proben aus der Kühlfalle in GC-Vials gefüllt. Die zweite Probe wird zum Absichern der GC-Messergebnisse genommen.
- Es wird eine abschließende Probe aus dem Feedkolben gezogen, um zu überprüfen, ob die Zusammensetzung des Feeds über die Zeit des Versuchs konstant bleibt.
- Am Ende der Versuche werden die Geräte in folgender Reihenfolge abgeschaltet:  
Vakuumpumpe  
Heizplatten und Rührer  
Kryostaten
- Der Dreiwegehahn vor der Anfahrkühlfalle wird gesperrt.
- Danach wird das Retentatventil geschlossen, gewartet bis der Retentatdruck über 2 bar steigt und dann die Pumpen abgeschaltet.
- Am Ende wird der Kühlwasserhahn geschlossen, der PC, Strom und der Abzug ausgeschaltet.

In Tabelle 5 werden die Betriebsparameter für die Pervaporationsversuche dargestellt.

**Tabelle 5: Betriebsparameter der Pervaporationsversuche**

<b>Feedtemperatur</b>	40	°C
<b>Retentattemperatur</b>	40	°C
<b>Feeddruck</b>	2	bar
<b>Permeatdruck</b>	50	mbar
<b>Feedfluss</b>	17,73	ml/min
<b>Membranfläche</b>	27,5	cm <sup>2</sup>

#### 4.4.1 Bei der Versuchsdurchführung auftretende Probleme

- **Undichte Membran**

Während der Versuche traten drei Mal Lecks in der Membran auf. Einmal war ein Riss in der aktiven Schicht der Membran die Ursache. Dies konnte schnell erkannt werden, da der Feedstrom ohne Widerstand durch die Membran trat und damit im Sichtfenster in der Permeatkammer Flüssigkeit beobachtet werden konnte.

Bei den anderen Fällen verursachten Mikroporen in der Membran eine Verfälschung der Ergebnisse, was zu einem erhöhten Permeatfluss und einer niedrigeren Trennleistung führte. Durch genaue Kontrolle der Membran nach dem Zerlegen des Moduls am Ende einer Versuchsreihe konnten auf der Membran leicht verfärbte Punkte beobachtet werden.

- **Ungenügende Kryostatkühlung**

Der die Kühlfallen auf - 45 °C haltende Kryostat verlor abrupt an Kühlleistung und konnte die Kühlfallen nur mehr auf ein Niveau von etwas über - 40 °C kühlen. Durch Reinigung der Kühlrippen, Austauschen der Kühlflüssigkeit, Reinigen des Kühlbeckens und Isolierung des vom Kühlelement in das Kühlbecken führenden Kühlmittelschlauches konnte die Temperatur des Kryostaten wieder auf ein Mittel von - 43 °C stabilisiert werden.

- **Fehlende Dichtung**

Am Anschluss des Vakuumschlauches, der das Permeat zur Versuchskühlfalle leitete, war die Dichtung abhandengekommen, was zu Luftansaugung und somit zum Eintrag von Luftfeuchtigkeit in das kondensierte Permeat führte.

Bei der Fehlersuche war nach dem Ausschluss von einem Wassergehalt in den verwendeten Chemikalien der Eintritt von Wasser im Modul oder in der Zuleitung zu der Kühlfalle die einzige mögliche Ursache für die kontaminierte Probe. Da sich in der Retentatprobe jedoch kein Wasser befand, konnte man das Problem auf den Vakuumschlauch und seine Anschlüsse eingrenzen.

- **Leckende Schraubverschlüsse**

Die Verschraubung der Anschlüsse an den Block des Moduls leckte. Bei der Kontrolle der Dichtungen des Feedanschlusses und Retentatanschlusses wurde festgestellt, dass sich diese bereits zersetzt hatten. Nach vorsorglichem Austausch der Dichtungen aller Zu- und Abflüsse war Dichtheit wieder gewährleistet.

- **Leckendes Modul**

Bei den Versuchsdurchführungen trat ein weiteres Leck am Modul auf. Es war auf einen vor dieser Arbeit fehlerhaften Zusammenbau des Moduls zurückzuführen, bei dem das Kupferblatt (2) aus Abbildung 22 unsachgemäß eingelegt und in weiterer Folge beim Verschrauben des Moduls an den Rändern gequetscht wurde. Daraus ergaben sich Eindellungen an der Platte (3) und auf der Rückseite des Spacers (5). Im Laufe der Zeit führte dies zu einem Schlitz aus dem der Feedstrom leckte. Temporäre Abhilfe konnte durch das Einlegen eines dafür zugeschnittenen Teflondichtblattes zwischen Platte (3) und Spacer (5) geschaffen werden (Abbildung 23).

## 4.5 Vorschläge zur Anpassung des Versuchsablaufs

Die größte Unsicherheit bei der Versuchsdurchführung ist die Zusammensetzung der Permeatprobe, da die Menge des kondensierten Permeats bei manchen Versuchen unter 0,4 g/h beträgt. Damit könnte trotz der niedrigen Kondensationstemperatur im Kryostaten sich immer noch ein Teil der Substanzen verflüchtigen. Für Methylformiat, die flüchtigste der drei Komponenten, ist die Antoinegleichung laut Gmehling [31] bis  $-74\text{ °C}$  gültig. Dabei errechnet sich für eine Kondensationstemperatur von  $-45\text{ °C}$  ein Partialdruck von 17 mbar. Bei 50 mbar, die als Druck auf der Permeatseite vorgelegt werden, ist es trotzdem möglich, dass ein Teil des Methylformiates gasförmig bleibt. Somit kann angenommen werden, dass immer noch ein Teil des Methylformiates die Kühlfalle gasförmig verlässt und von der Vakuumpumpe abgesaugt wird.

Die Auswirkung dieses postulierten Verhaltens ist ein zu geringer Methylformiatanteil der Probe.

Eine mögliche Lösung dieses Problems ist eine den Kühlfallen nachgeschaltete Absorptionseinheit mit Ethanol, die die verwendeten Substanzen absorbiert. Es bietet sich dafür eine weitere nachgeschaltete Kühlfalle im Kryostaten, gefüllt mit Ethanol, an. Die Zusammensetzung und damit die Chemikalienaufnahme des Ethanols kann dann in einer gaschromatographischen Analyse bestimmt werden.

Eine vereinfachte Variante dieses Verfahrens wäre die Kühlfalle selbst mit Ethanol zu füllen, und dieses Gemisch dann mit dem Gaschromatographen zu vermessen. Die apparative Ausführung und die Auswertung der Daten würde dadurch wesentlich vereinfacht werden.

Steinigeweg [21] hat für die Kondensation des Permeats ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff bei 77 K eingesetzt. Dabei sind die Partialdrücke der kondensierten Substanzen verschwindend gering. Es bietet sich für diese Versuche trotz des Aufwands ein ähnlicher Aufbau der Kondensationseinheit wegen der verbesserten Kondensationsleistung an.

## **5 Analytik**

Das Kapitel der Analytik beschreibt die Messgeräte und deren Anwendung in dieser Arbeit. Es wird auf das Funktionsprinzip der Geräte, ihre Leistungen und ihre Grenzen eingegangen.

### **5.1 Gaschromatographie**

#### **5.1.1 Prinzip des Gaschromatographen**

Ein Gaschromatograph ist ein Gerät zur Aufspaltung und Detektion von Stoffgemischen verschiedenster Zusammensetzung. In Abbildung 24 ist das Funktionsprinzip eines Gaschromatographen dargestellt. Ein Trägergas durchfließt mit konstanter Geschwindigkeit die Messsäule, auch Kapillare genannt. Für die Messung mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) wird vor der Probeninjektion ein Teil des Trägergases abgetrennt und separat zum Detektor geführt. Nach dem Durchfluss des mit der Probe beladenen Trägergases durch die beheizte Messsäule wird dieses durch den Detektor geführt und im Fall eines WLD wird noch die Strömungsgeschwindigkeit gemessen. Der Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet den Bypass des Trägergases und den Strömungsmesser nicht.

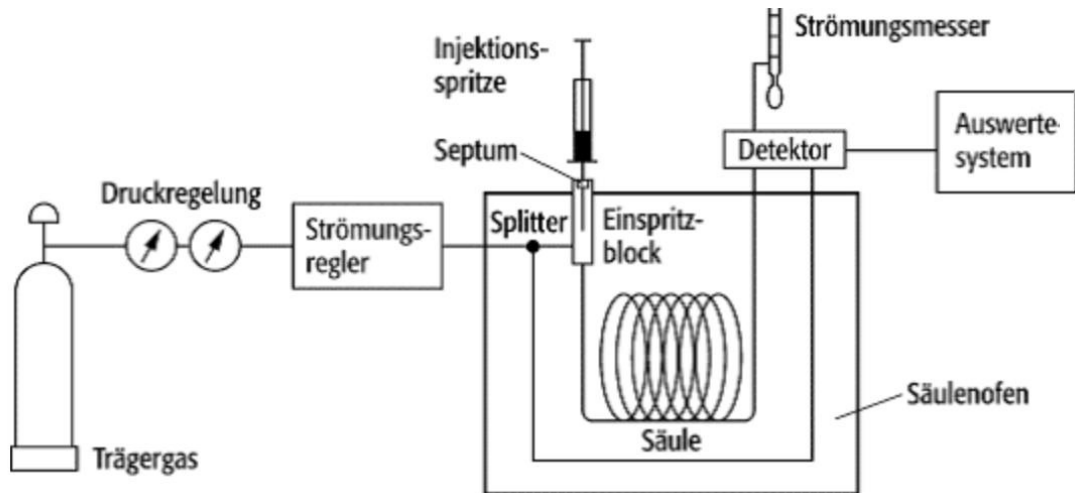


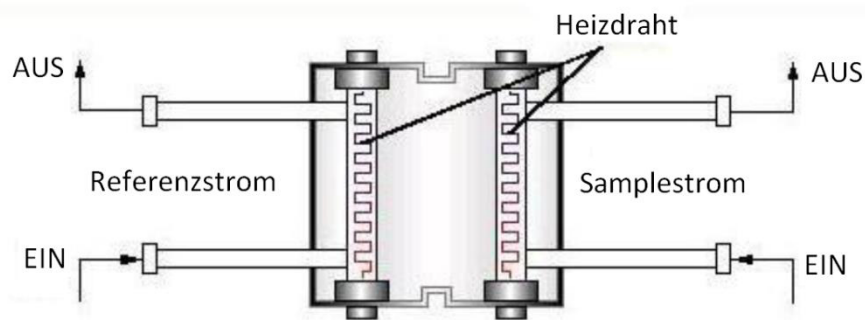
Abbildung 24: Funktionsprinzip eines Gaschromatographen [26]

Die chromatographische Analyse basiert auf dem Prinzip der Rückhaltung einer mobilen Phase durch eine stationäre Phase. Die mobile Phase fließt durch eine beheizte Kapillare mit einer Länge von bis zu 200 Metern. Die stationäre Phase wird meist von einem an der Kapillarwand aufgetragenen Gel gebildet, oder die Kapillare ist ganz mit einem Gel gefüllt. Die verschiedenen zu untersuchenden Substanzen, die die mobile Phase bilden, werden aufgrund von folgenden Faktoren stärker oder weniger stark von der stationären Phase zurückgehalten [37]:

- Zusammensetzung der stationären Phase
- Dicke der stationären Phase an der Kapillarwand
- Polarität der stationären und mobilen Phase
- Lösungsmittel für die mobile Phase
- Säulenlänge und Innendurchmesser
- Temperaturbereich des Betriebes
- Stärke der Wechselwirkung der Substanz mit der stationären Phase
- Siedepunkt der Substanz
- Diffusionseigenschaften der Substanz

Die Dauer des Durchflusses der Substanzen durch die Kapillare wird als Retentionszeit bezeichnet.

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) misst die Wärmeleitfähigkeit des durch die Messzelle strömenden mit der Probe beladenen Trägergases und des reinen Trägergases mittels eines sich in beiden Messzellen vorhandenen Heizdrahtes (Abbildung 25). Der Heizdraht hat einen temperaturabhängigen Widerstand und die Probe im thermostatisierten Messblock kühlt den Heizdraht ab, wobei der Widerstand sinkt und damit der Stromfluss steigt. Der Stromfluss wird mit dem Stromfluss des Heizdrahtes in der Messzelle des reinen Trägergases mithilfe einer Wheatstoneschen Brücke verglichen und eine Spannungsdifferenz liegt an, die als das Detektorsignal ausgewertet wird.



**Abbildung 25: Funktionsprinzip WLD [27, modifiziert]**

Der Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert Verbindungen mit oxidierbarem Kohlenstoff. Dabei werden die Kohlenstoffradikale, die in der Flamme vorliegen, ionisiert und es fließt Strom zwischen den Polen des Detektors. Aus diesem Grund lassen sich Substanzen ohne oder mit nicht ionisierbarem Kohlenstoff nicht messen. Für alle anderen Substanzen ist der FID jedoch ein über einen Konzentrationsbereich mit einer Größenordnungsbandbreite von  $10^7$  ein Detektor mit hoher Empfindlichkeit. [37]

In Abbildung 26 wird das Funktionsprinzip des FID dargestellt. Das Trägergas strömt in eine Brennkammer und wird mit zugeführtem Wasserstoff und synthetischer Luft verbrannt. Der Ionenflussdetektor ist entweder wie in der Darstellung nach der Düse angebracht, oder die Düse selbst dient als Kathode für den Detektor.

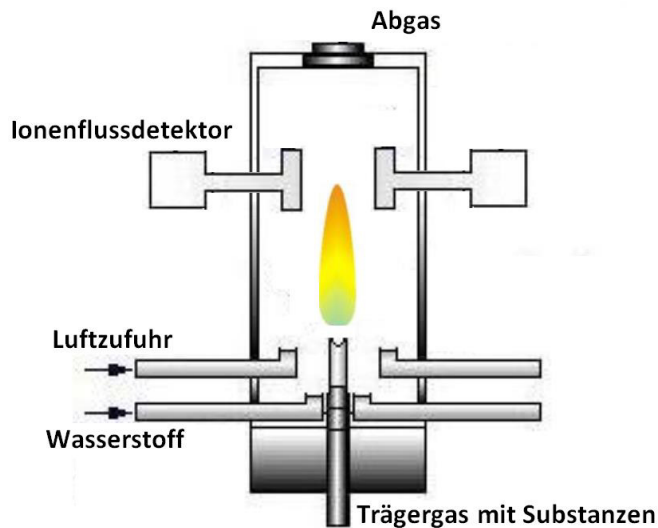


Abbildung 26: Funktionsprinzip FID [27, modifiziert]

### 5.1.2 Durchführung der Kalibration des Gaschromatographen

Zuerst muss der Gaschromatograph kalibriert werden, um die Bestimmung der injizierten Masse einer Substanz zu ermöglichen.

Dafür wurden Standards hergestellt, die unterschiedliche, genau definierte Zusammensetzungen der zu bestimmenden Substanzen beinhalten, um eine möglichst unterschiedliche in den Gaschromatographen eingespritzte Substanzenmasse zu ermöglichen. Des Weiteren wurden auch die Einspritzvolumina für den Gaschromatographen von 0,2 bis 0,8  $\mu\text{l}$  variiert, um eine möglichst breite Streuung der jeweiligen Massen zu erreichen. Die Standards wurden vor der Messung bei 5 °C temperaturstabilisiert, um mittels der zuvor ebenfalls bei 5 °C gemessenen Dichten der Standards die genaue eingespritzte Masse bestimmen zu können.

Diese Standards wurden dann, wie in Abbildung 27 ersichtlich, ausgewertet, indem die eingespritzten Massen der Substanz auf der Ordinate in dem Gemisch über die jeweilige dazugehörige GC-Area auf der Abszisse aufgetragen wurden. Damit konnte eine Kalibrationsgerade erstellt werden, die es ermöglichte, für die dazugehörige GC-Area genau die eingespritzte Masse zu bestimmen. Wurde in diese quadratische Funktion die GC-Area (x) eingetragen, wie sie beispielhaft für den Flammenionisationsdetektor mit Methylacetat in Formel 15 dargestellt wird, konnte damit genau die Masse der Substanz (y) in mg bestimmt werden

(15)



$$y = -2,93601 \cdot 10^{-17} \cdot x^2 + 9,60706 \cdot 10^{-9} \cdot x$$

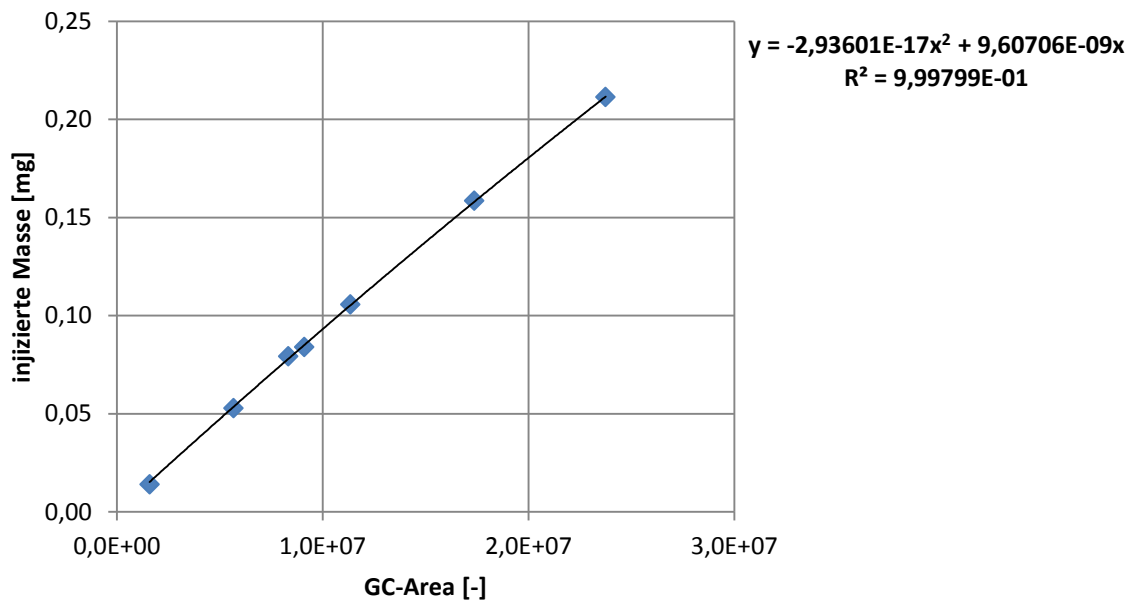


Abbildung 27: Kalibrationskurve FID Methylacetat

Aus dieser Funktion konnte somit die Zusammensetzung der Versuchsprobe in absoluten Massen und damit der jeweilige Massenbruch ermittelt werden.

Die Kalibration des Gaschromatographen wurde etwa alle zwei Wochen durchgeführt, da sich im Betrieb das Messsignal für eine jeweils eingespritzte Substanz über die Zeit ändern konnte.

### 5.1.3 Durchführung der Analyse

Bei der Probenmessung wird zu Beginn eine Feedprobe des Versuches gezogen. Nach Beendigung des Versuchs werden am Ende aus der Kühlfalle zwei Permeatproben entnommen. Aus dem Feedbehälter wird am Ende des Versuches auch noch eine Retentatprobe gezogen. Sie alle werden in GC-Vials abgefüllt, beschriftet und mit dem Gaschromatographen, der den Vials ein GC-Probenvolumen von 0,3 µl entnimmt, vermessen.

In Abbildung 28 wird der Verlauf der Temperatur der Messsäule des Gaschromatographen während der Vermessung der jeweiligen Probe über die gesamte Messdauer von 17,7 Minuten dargestellt. Die Betriebsparameter des Splitters und der Detektoren werden in Tabelle 6 und Tabelle 7 aufgelistet.

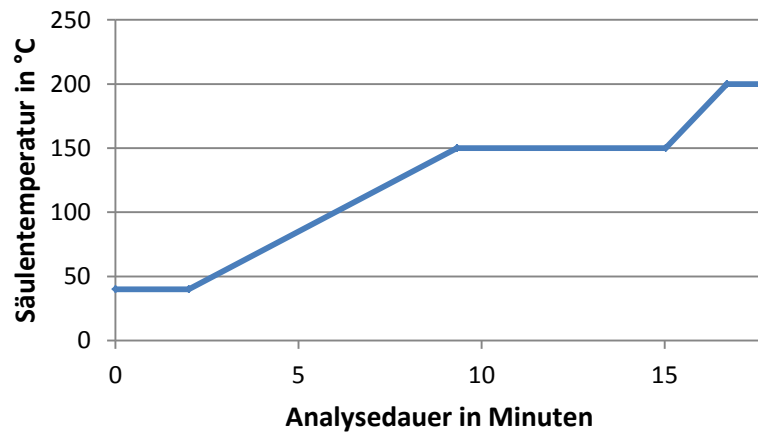


Abbildung 28: Verlauf der Säulentemperatur des GCs über die Analysedauer

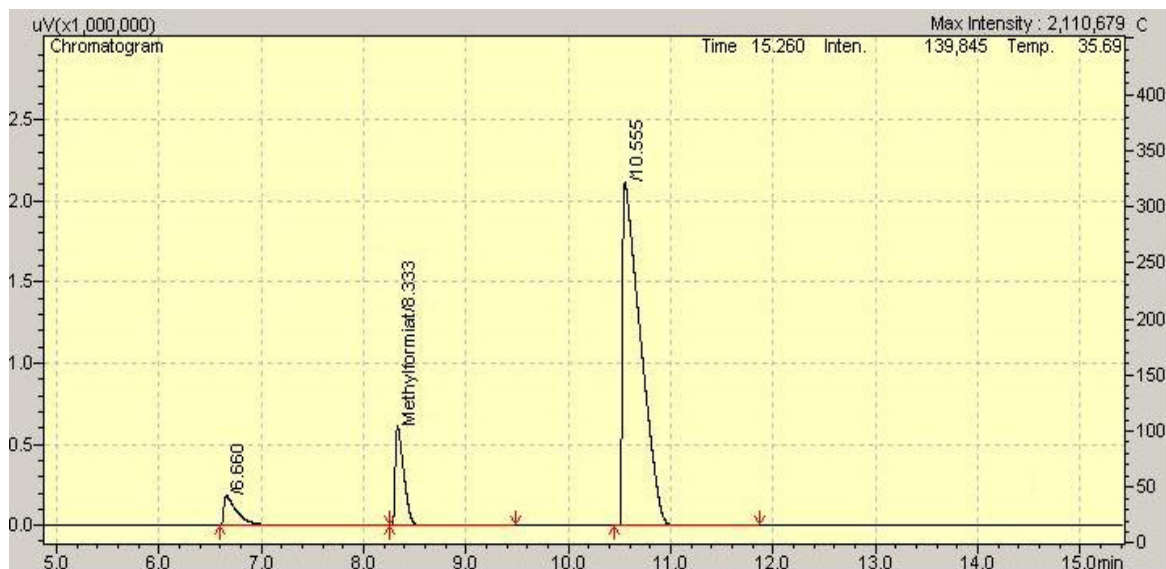
Tabelle 6: Betriebsparameter Splitter

<b>Analysezeit</b>	17,7	min
<b>Trägergas</b>	Helium	
<b>Temperatur</b>	240	°C
<b>Druck</b>	21,3	kPa
<b>Spülfluss</b>	3	ml/min
<b>Split Verhältnis</b>	30	

**Tabelle 7: Betriebsparameter WLD und FID**

<b>Makeup-Fluss WLD</b>	8	ml/min
<b>Makeup-Fluss FID</b>	30	ml/min
<b>H<sub>2</sub>-Fluss FID</b>	47	ml/min
<b>Luft-Fluss FID</b>	400	ml/min
<b>Sampling Rate FID</b>	40	ms

In Abbildung 29 wird ein Chromatogramm des Gemisches Methanol/Methylacetat/Methylformiat, gemessen mit dem FID, dargestellt. Dabei ist auf der Abszisse die Retentionszeit in Minuten und auf der Ordinate der Ausschlag des Detektors aufgetragen. Die Peaks bei den Minuten 6,6, 8,3 und 10,5 lassen sich dem Methanol, dem Methylformiat und dem Methylacetat zuordnen. Die Fläche unter dem Peak ist zur Menge an detektierter Substanz proportional.



**Abbildung 29: Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors, Ausschnitt**

Für die Messungen wird ein Gaschromatograph der Marke Shimadzu, Modell GC 2010 Plus verwendet. Die Messsäule ist eine Supel-Q™ Plot von SIGMA-ALDRICH mit einem Innendurchmesser von 0,53 mm und einer Länge von 30 Metern. Sie ist innen mit einer 30

µm dicken Schicht aus Divinylbenzen beschichtet. Als Trägergas in der Säule wird Helium verwendet.

Der FID hat eine aus den Messergebnissen bestimmte durchschnittlich errechnete Standardabweichung von 1,0 % und der WLD von 1,2 %.

Es werden sowohl die Messdaten des FID und des WLD ausgewertet, wobei die Messung des WLD wegen dessen höherer Ungenauigkeit nur zur Validierung der Messergebnisse des FID verwendet wird.

## 5.2 Dichtemessung

Zur Kalibration des Gaschromatographen ist es unter anderem nötig die Dichte der erzeugten Standards bei einer genau definierten Temperatur zu bestimmen.

Im Dichtemessgerät befindet sich ein Schwingerrohr, ein U-förmiges Kapillarrohr aus Glas, dessen Gesamtmasse sich bei Füllung mit unterschiedlichen Messfluiden aufgrund deren Dichteunterschieden ändert. Das Rohr wird in Schwingung versetzt und die Resonanzfrequenz des Rohres bestimmt. Die Resonanzfrequenz ändert sich bei geänderter Gesamtmasse des Schwingerrohres, sie sinkt bei steigender Masse. Diese Frequenzänderung lässt sich mit der Masse des Fluids im Rohr korrelieren. Das Volumen des Rohres ist bekannt, daher kann daraus und mithilfe der Masse des Fluids die Dichte des Fluids bestimmt werden.

Es ist darauf zu achten, dass das Fluid bei genau bestimmten Bedingungen vermessen wird, da sich die Dichte von Flüssigkeiten und im speziellen von Gasen mit Temperatur- und Druckänderung verändert. Bei Flüssigkeiten ist des Weiteren darauf zu achten keine Gasblasen in das Kapillarrohr einzubringen.

Für die Messung wurde ein Dichtemessgerät DSA 48 von Anton Paar eingesetzt und die Dichte der Proben bei 5 °C bestimmt.

## 6 Ergebnisse

Generell muss zur Pervaporation gesagt werden, dass die Ergebnisse bei denselben Versuchsbedingungen stark schwanken können, da sie bereits auf die kleinsten Unterschiede, wie Temperatur- und Druckänderungen im Versuchsablauf und in der Dicke der Membran empfindlich reagieren. So können Permeatflüsse bei denselben Versuchsbedingungen um bis zu 26% schwanken, wie man an den Versuchen V77 und V81 mit jeweils 2,28 und 2,88 g/h Permeat erkennen kann.

Schon leichte Änderungen in den Anfangsbedingungen können zu stark unterschiedlichen Ergebnissen führen. Bei den Versuchen V9 und V30, mit Konzentrationsschwankungen von maximal 0,7 Massen% im Feed, nimmt der Permeatfluss um 40% ab und die Konzentration des Methanols im Permeat schwankt um 17% (Tabelle 12 und Tabelle 13 im Anhang).

Die Darstellung der Feed- und Permeatzusammensetzung in einem Dreiecksdiagramm ist am anschaulichsten. Um eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten, müssen mehrere Versuche bei den exakt gleichen Versuchsbedingungen und Feedkonzentrationen durchgeführt werden.

Auch bei Versuchen verschiedener Feedzusammensetzung können mehrere allgemeingültige Aussagen getroffen werden, die in Abschnitt 6.3, Darstellung und Interpretation der Ergebnisse, dargelegt werden.

### 6.1 Ablauf der Versuche

Die Intention bei dem Ablauf der Versuche ist es, eine Kaskade von Pervaporationsmodulen nachzubilden. Es wird daher die Zusammensetzung des Permeats eines Versuchs als Feedzusammensetzung des darauf folgenden Versuchs herangenommen. Die Versuchsreihen mit niedrigem Methanolgehalt werden jeweils mit derselben Methanolkonzentration, aber mit einem unterschiedlichen Methylacetat- und Methylformiatgehalt gestartet.

Wie in Abbildung 30 und Abbildung 31 ersichtlich, ist der Massenanteil des Methanols im Permeat immer höher als im Feed, da die Pervaporation das Methanol aufkonzentriert. Die Linien in den Diagrammen zeigen den Verlauf der einzelnen Pervaporationsversuche. Die

Feedzusammensetzung im Dreiecksdiagramm wird immer durch den rechts oben im Bereich niedriger Methanolkonzentration auf der Pervaporationslinie liegenden Endpunkt der Linie repräsentiert. Die Änderung der Zusammensetzung verläuft von rechts oben im Bereich niedriger Methanolkonzentration nach links unten in den Bereich hoher Methanolkonzentration. Somit ist die Permeatzusammensetzung eines Versuchs immer der Endpunkt der Pervaporationslinie im Bereich hoher Methanolkonzentration.

## 6.2 Auswahl der auszuwertenden Versuche

Versuche mit Methanolgehalten von 13 Massen% und höher weisen ein reproduzierbares Trennungverhalten und konsistente Methanolgehalte im Permeat auf. Dies ist bei Versuchen mit einem niedrigeren Methanolgehalt nicht gegeben. Dieses Verhalten ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die geringe Permeatprobenmenge zurückzuführen. Es wird angenommen, dass über die Zeit des Versuches trotz der Kühlung der Kühlfalle auf  $-45\text{ °C}$  ein Teil der Probe verdampft und über die Vakuumpumpe abgezogen wird.

Bemerkbar macht sich dies bei Permeatprobenmengen von weniger als 0,4 g/h bei einer Versuchsdauer von 5 Stunden. Weiters kann bei geringen Permeatmengen die Tatsache, dass die Kühlfalle innen beschlägt und damit ein Teil der Probe nicht aus der Kühlfalle abgezogen werden kann, dazu führen, dass die Zusammensetzung der Probe sich verändert. Aus diesem Grund werden Versuche mit einem Methanolgehalt im Feed von 13 Massen% und weniger in der Diskussion nicht berücksichtigt.

Bei höheren Permeatmengen wird der Einfluss des niedrigen Methanolgehalts und der daraus resultierenden niedrigen Permeatmenge vernachlässigbar gering. Möglichkeiten zur Vermeidung dieses Problems werden in Abschnitt 4.5, Vorschläge zur Anpassung des Versuchsablaufs, dargelegt.

In Abbildung 30 sind die Pervaporationslinien für alle Versuche ersichtlich. Es ist zu sehen, dass für Feedkonzentrationen von Methanol unter 13 Massen% die Streuung der Ergebnisse bei identischen Anfangszusammensetzungen sehr hoch ist. Damit wurden diese Versuchsergebnisse in der Auswertung der Daten nicht berücksichtigt. Es handelt sich dabei um die Versuche V4 - V7, V12- V19, V28, V29, V32 – V35, V44, V45, V48, V49, V54 – V59.

Es werden weiters die Versuche V50 bis V53 wegen abnormal erhöhtem Permeatfluss aufgrund einer möglicherweise fehlerhaften, da perforierten, Membran nicht in die Auswertung übernommen.

Weitere Versuche, die nicht in die Auswertung übernommen werden sind V24 und V25, da sie zu stark von Versuchen mit derselben Feedzusammensetzung, V72, V73, V77, V78, V81 und V82, die zur Verifikation durchgeführt wurden, abweichen. Die Versuche V72, V73, V77, V78, V81 und V82 haben konsistent eine ähnliche Permeatzusammensetzung mit einer Schwankungsbreite von maximal 2 Massen%, die sich um bis zu 13 Massen% von den Versuchen V24 und V25 unterscheidet.

Die Versuche V32 bis V39 hatten eine Quelldauer der Membran von vier Tagen. Die Ergebnisse unterscheiden sich signifikant von Versuchen mit einer Quelldauer von drei Tagen. Daher werden auch die Ergebnisse dieser Versuche in der Diskussion ausgenommen.

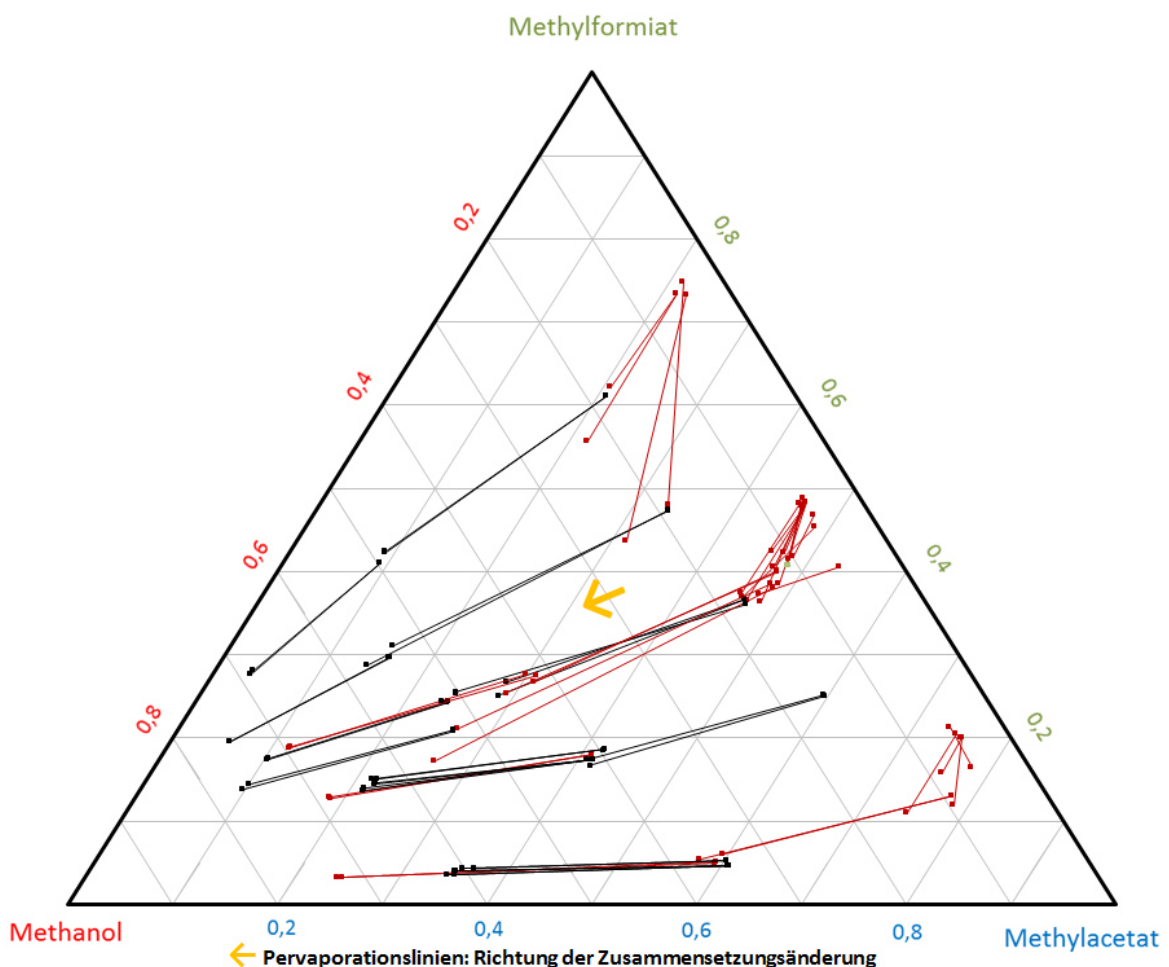


Abbildung 30: Dreiecksdiagramm in Massen% des MeOH/MF/MA-Gemisches, Pervaporationslinien aller Versuche; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuche V4-V84, Versuche mit großer Unsicherheit in rot

## 6.3 Darstellung und Interpretation der Ergebnisse

### 6.3.1 Analyse der Ergebnisse

In Abbildung 31 werden alle für die Diskussion herangezogenen Versuche inklusive der Flüsse des Permeats in einem Dreiecksdiagramm dargestellt. Die Feed- und Permeatzusammensetzung werden in Massenanteilen angegeben. Ein Dreiecksdiagramm in Molanteilen ist im Anhang zu finden (

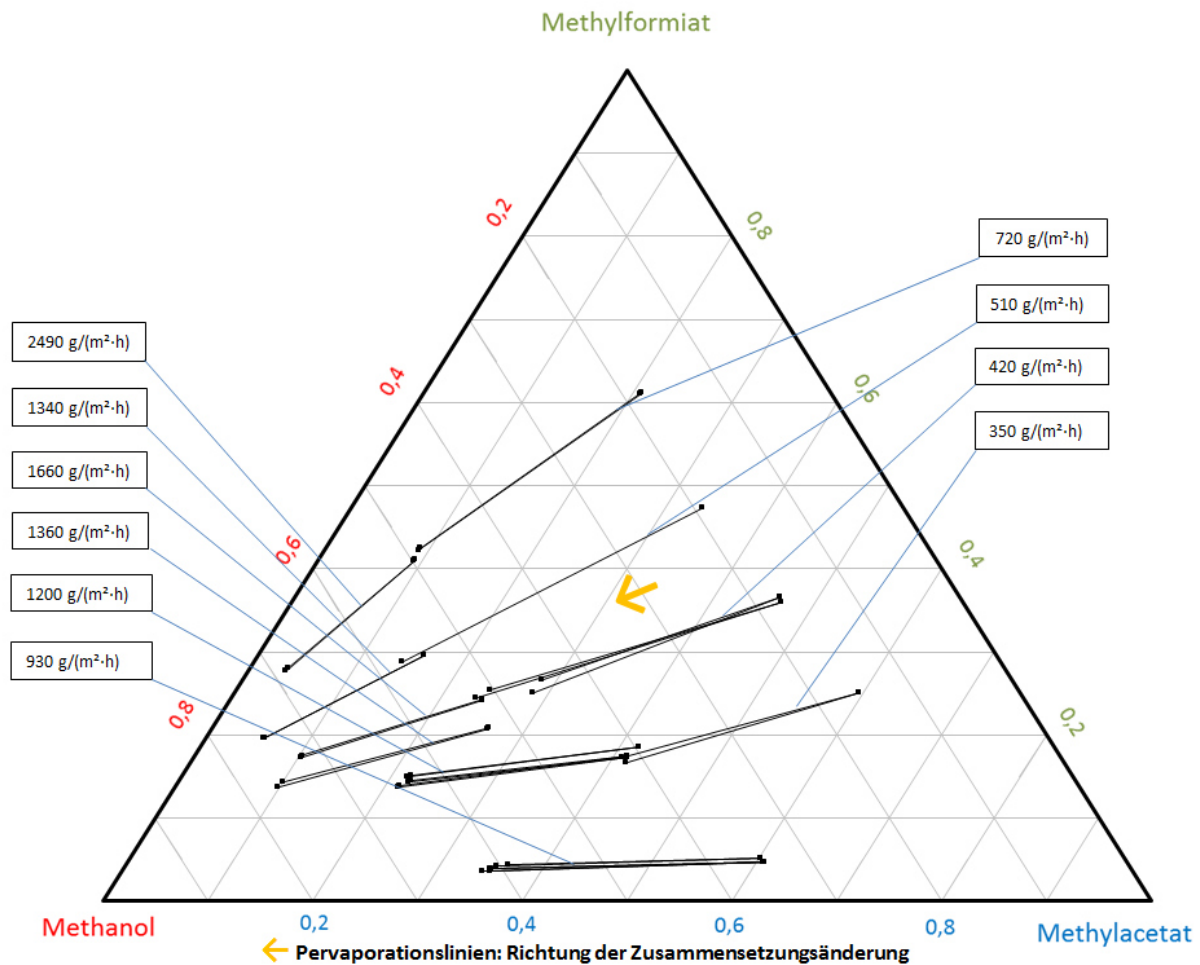
Abbildung 40).

Hat die Zusammensetzung ein identisches Verhältnis von Methylacetat und Methylformiat, aber einen unterschiedlichen Gehalt an Methanol, steigt der Permeatfluss um bis zu einem Faktor von 4. Das ist der Fall bei den Versuchen mit einer Feedzusammensetzung von 17 Massen% Methanol und einem Methylacetat/Methylformiat-Verhältnis von 0,8 und den Versuchen, deren Feedzusammensetzung die Permeatzusammensetzung des vorherigen Versuchs ist. Der Fluss steigt dabei von  $420 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  auf  $1660 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  an. Das ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass Methanol die am leichtesten zu permeierende Komponente des Dreistoffgemisches ist.

Ein weiterer Trend, der jedoch nicht so ausgeprägt ist, ist der erhöhte Permeatfluss bei konstantem Methanolgehalt und steigendem Methylformiatgehalt. In diesem Fall steigt der Fluss des Permeats bei einem ungefähr konstanten Methanolgehalt im Feed von 15 bis 19 Massen% von  $350 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  auf  $720 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  an. Diese Eigenschaft kann man auf den höheren Massenfluss des Methylformiats durch die Membran gegenüber Methylacetat zurückführen.

Generell liegt der Permeatfluss bei allen Versuchen zwischen  $350 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  und  $2490 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . In Tabelle 15 im Anhang werden dieselben Ströme für die einzelnen Komponenten und der Gesamtmolenstrom des Permeats den Molanteilen der Komponenten im Feedstrom gegenübergestellt.



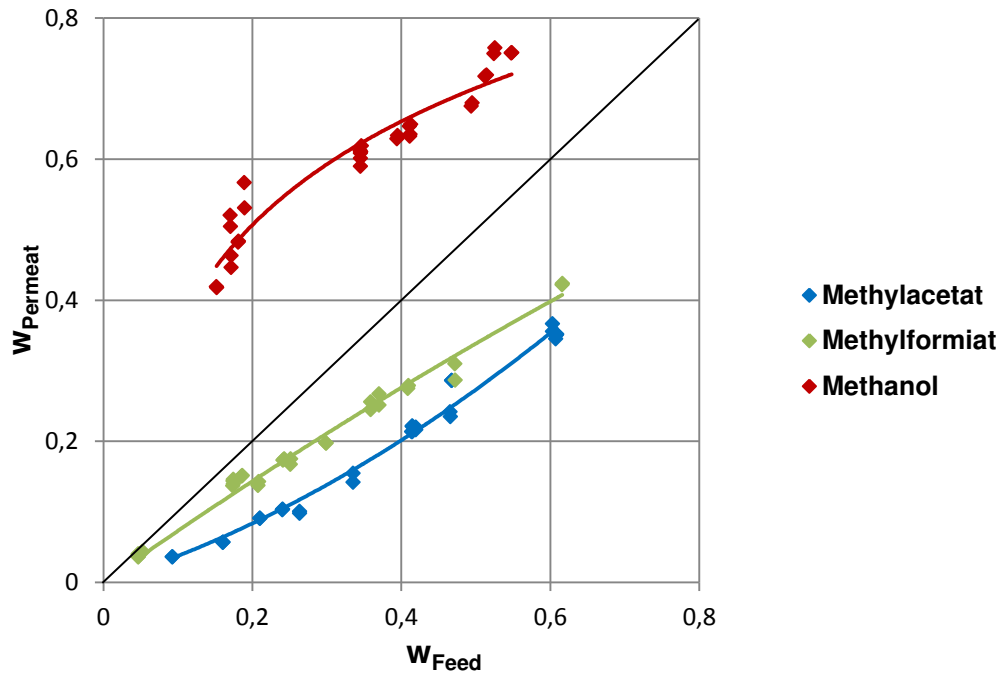


**Abbildung 31: Dreiecksdiagramm in Massen% des MeOH/MF/MA-Gemisches mit gemittelten Permeatflüssen, Pervaporationslinien; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13**

Das Verhalten des erhöhten Massenflusses von Methanol durch die Membran gegenüber Methylformiat und Methylacetat wird in Abbildung 32 dargestellt.

Die Tatsache des höheren Anteils des Methanols im Permeat als im Feed ist erklärbar durch die höhere Polarität des Methanols, sowie die niedrigere Masse und das kleinere Molekülvolumen des Methanols, die die Permeation durch die Membran erleichtern (Tabelle 1 bis Tabelle 3).

Es ist auch ersichtlich, dass für dieselbe Feedmenge von Methylacetat und Methylformiat die Permeatmenge von Methylacetat immer geringer ist. Der Grund dieses Ergebnisses ist die höhere Masse und das größere Molekülvolumen des Methylacetatmoleküls gegenüber dem Methylformiatmolekül. Damit lässt die dichte hydrophile Membran das Methylformiat leichter permeieren.



**Abbildung 32:**  $w_{Permeat}$  über  $w_{Feed}$  von Methanol, Methylformiat und Methylacetat; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13

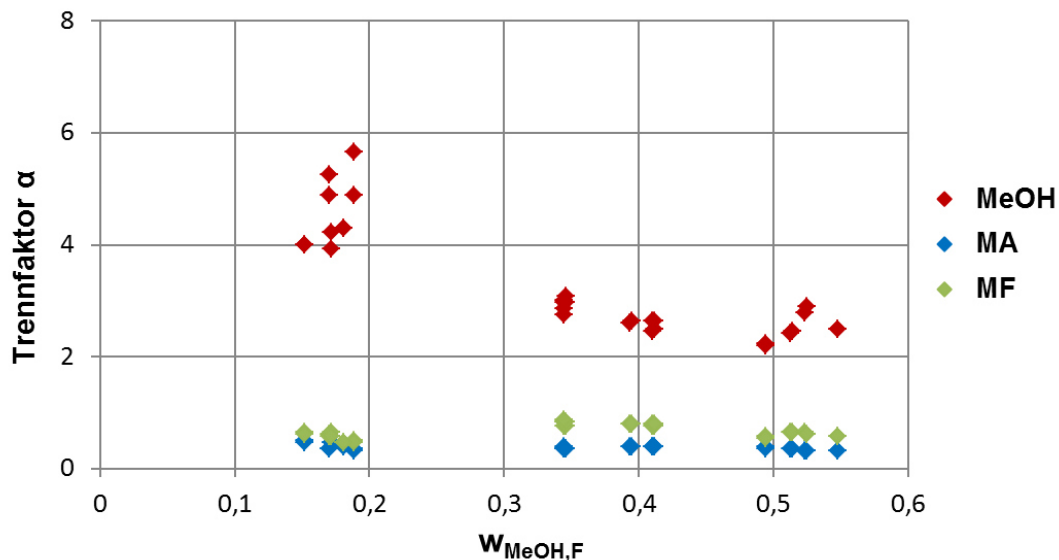
Die Eigenschaftsunterschiede zwischen Methanol und den Estern sind viel ausgeprägter als die Unterschiede zwischen Methylformiat und Methylacetat, daher ist der Unterschied im Methanolfloss zum Fluss der anderen Substanzen auch um Größenordnungen höher.

Am besten zeigt sich dies anhand der Selektivitäten nach Formel 12.

Obwohl die Selektivität des Methanols mit steigendem Massenanteil des Methanols im Feed sinkt, wie man in Abbildung 33 sehen kann, sieht man zumindest an den Mittelwerten der Verhältnisse, dass Methanol im Schnitt um fast eine Größenordnung besser permeiert als Methylacetat und um einen Faktor von 5 besser als Methylformiat (Tabelle 8).

**Tabelle 8: Minima und Maxima der Selektivitäten von Methanol, Methylacetat und Methylformiat; Mittelwert der Verhältnisse MeOH/MA und MeOH/MF; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13**

	MeOH	MA	MF
<b>Minimum der Selektivität</b>	2,18	0,30	0,38
<b>Maximum der Selektivität</b>	5,91	0,48	0,85
<b>Mittelwert des Verhältnisses der Selektivitäten</b>		<b>MeOH/MA</b>	<b>MeOH/MF</b>
		9,10	5,29



**Abbildung 33: Selektivitäten von Methanol, Methylacetat und Methylformiat über den Massenanteil von Methanol im Feed; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13**

Wie beispielhaft für die Versuche 22 und 23 in Abbildung 34 zu erkennen ist, ist der Fluss des Methanols in  $\text{g}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$  trotz des geringsten Gewichtanteils im Feed am höchsten.

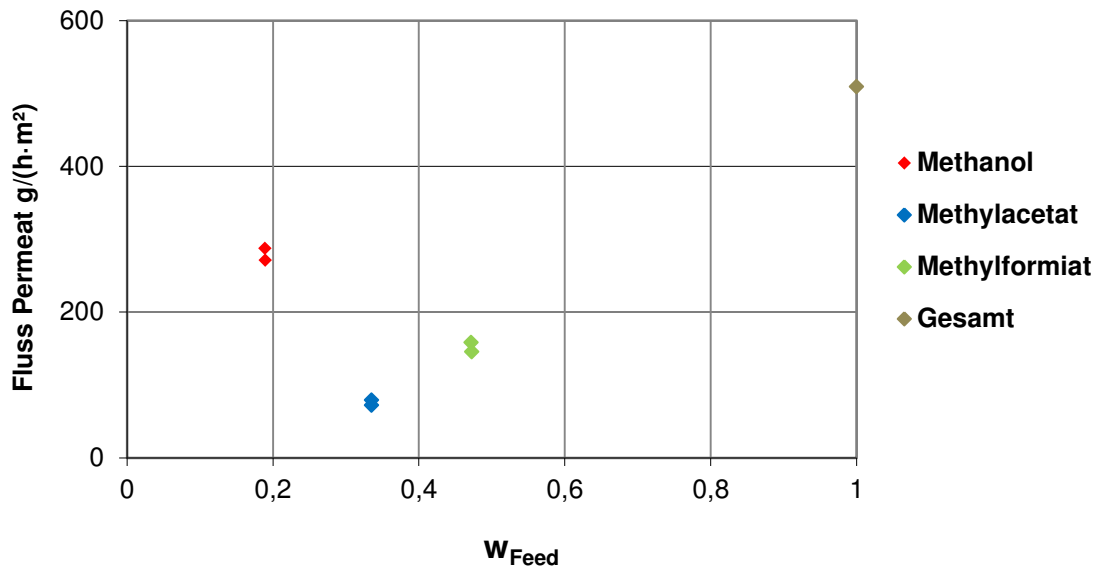
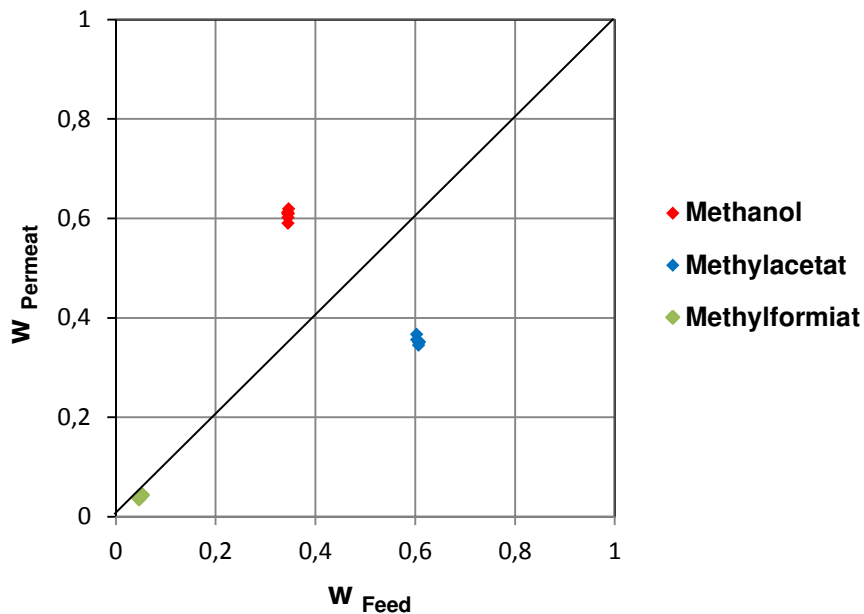


Abbildung 34: Permeatfluss der Einzelkomponenten über Gewichtsanteil im Feed  $w_{\text{Feed}}$ ; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuche V22, V23

In Abbildung 35 werden die Massenflüsse des Permeats der einzelnen Substanzen über die Feedzusammensetzung aufgetragen. Würde sich die Zusammensetzung bei der Pervaporation nicht ändern, läge der Punkt auf der Linie identischer Feed- und Permeatzusammensetzung.



**Abbildung 35: Massenanteil im Feed  $w_{\text{Feed}}$  von MeOH, MA, MF über Massenanteil im Permeat  $w_{\text{Permeat}}$ ; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuche V72, V73, V77, V78, V81, V82**

### 6.3.2 Diskussion der Permeanz

Die Permeabilität und die Permeanz sind Kennzahlen der Membran, die anhand der Versuche zu bestimmen waren. Für dieselben Versuchsbedingungen, wie Permeat- und Feeddruck sowie Temperatur, sollte die Membran für unterschiedliche Feedzusammensetzungen dieselbe Permeabilität und Permeanz haben.

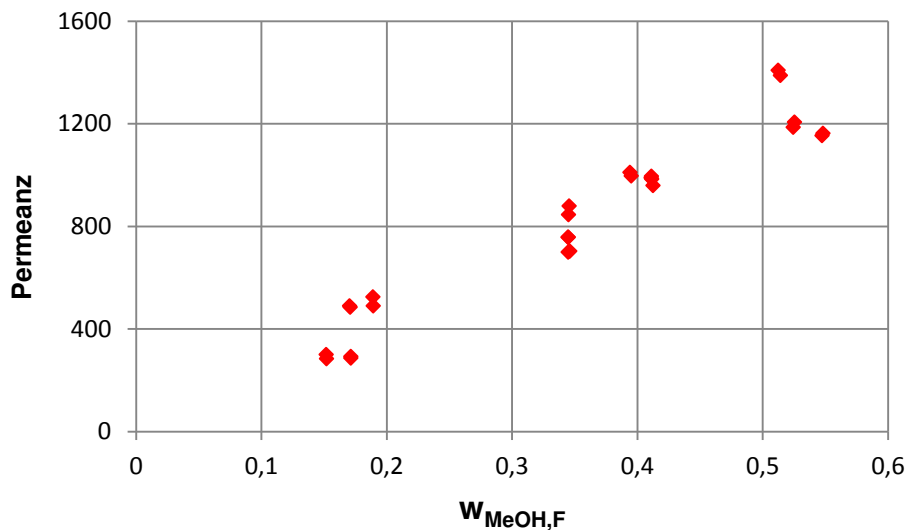
Eine Möglichkeit der Darstellung dieser Kennzahlen ist die Permeabilität in der Einheit Barrer und die Permeanz in gas processing units (gpu). Diese Einheiten wurden 2010 von Baker vorgeschlagen. [24] Es werden dabei bei beiden die Versuchsbedingungen und die treibende Kraft der Pervaporation zur leichteren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Membrantypen einbezogen. Bei der Permeabilität wird die Dicke der Membran zusätzlich mit eingerechnet.

In diesem Sinne ist die Permeabilität eine Materialeigenschaft der aktiven Schicht der Membran bezogen auf das vorhandene Stoffsystem.

Diese Darstellung ist für ein vereinfachtes System mit zwei Stoffen gedacht. Es ist aber auch möglich die Permeanz oder die Permeabilität einer Substanz in einem

Mehrstoffgemisch auf diese Weise darzustellen. In Abbildung 36 wird die Permeanz der verwendeten Membran, wie sie für die Versuche berechnet wird, dargestellt.

Die Permeabilität unterscheidet sich von der Permeanz nur durch die Berücksichtigung der Dicke der Membran und ist aufgrund der konstanten Dicke der verwendeten Membran identisch (Abbildung 39 im Anhang).



**Abbildung 36: Permeanz MeOH in gas processing units (gpu) über den Massenanteil MeOH im Feed, normiert auf die treibende Kraft; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13**

Es ist zu erkennen, dass die Permeanz mit steigendem Methanolgehalt im Bereich von 0,15 bis 0,55 Massen% im Feed um den Faktor 3,5 steigt. Damit ist diese Darstellung nicht gut zur Bestimmung einer Kennzahl der Membran geeignet. Der Grund für dieses Verhalten ist die Quellung der Membran durch das Stoffgemisch, die die Permeationseigenschaften entscheidend verändert. Die aktive Schicht der Membran besteht aus Polyvinylalkohol (PVA), der im Kontakt mit einer polaren Flüssigkeit diese im molekularen Gefüge einlagert und damit aufquillt.

Dieser Effekt wurde unter anderem von Winkler untersucht und quantifiziert. [3]

Nach Winkler [3] hat die Membran in ungequollenem Zustand eine höhere Selektivität, aber einen geringeren Permeatfluss. Wird die Membran mit einer Feedzusammensetzung gequollen, die einen niedrigeren Anteil an der die Membran hauptsächlich aufquellenden Komponente enthält, so ist die Membran weniger gequollen und damit dichter. Sie erzielt dadurch eine niedrigere Permeabilität und höhere Selektivität.

Um diesen Faktor mathematisch in Betracht zu ziehen, hat Winkler einen Quellungsterm eingeführt, der je nach Quellungsgrad die Quellung der Membran ausgleicht und so eine membranspezifische Permeanz bestimmen lässt. Es sind jedoch Schwankungen der Kennzahl aufgrund der unterschiedlichen Methylacetat- und Methylformiatkonzentrationen vorhanden, die mit abnehmender Methanolkonzentration im Feed stärker werden. Das lässt sich mit der Tatsache erklären, dass bei niedriger Methanolkonzentration die Methylacetat- und Methylformiatkonzentrationen stärker schwanken können als bei höherer Methanolkonzentration.

In Formel 13 werden die Faktoren  $a=0,1$  und  $n=2$  gesetzt. Winkler hat diese Werte für den Quellungsterm für hydrophile Membranen auf der Basis eines Methylacetat/Methanol-Gemisches bei einem Feeddruck von 1,5 bar, einem Permeatdruck von 50 mbar und einer Temperatur von 50 °C festgelegt.

Da Friesenbichler [4] für das Stoffsystem Methanol/Methylacetat für die Membran PERVAP<sup>TM</sup> 2255-70 den Faktor  $n=1$  aus seinen Versuchsergebnissen analytisch bestimmt, wird zur Kontrolle auch hier versucht, den Faktor  $n$  auf dieselbe Weise aus den Daten mittels Excel-Solver zu optimieren. Der Excel-Solver minimiert dabei den Quotient aus der Standardabweichung der Permeanz und dem Mittelwert der Permeanz für alle Datenpunkte. Das Ergebnis daraus ist ein Maß der Abweichung der einzelnen Werte der Permeanz voneinander. Es wird dadurch ein Wert von  $n=1,965$  gefunden.

Der Unterschied in den Versuchsbedingungen ist, dass einerseits Friesenbichler mit einem Zweistoffsystem von Methanol/Methylacetat arbeitet, in dieser Arbeit jedoch mit einem Dreistoffsystem von Methanol/Methylacetat/Methylformiat gearbeitet wird. Weiters war bei Friesenbichler der Feeddruck auf 1,5 bar, im Gegensatz zu 2 bar in dieser Arbeit und hatte einen Feedfluss von 15 ml/min statt 17,7 ml/min. Alle anderen Versuchsbedingungen bei Friesenbichler sind identisch zu den Versuchsbedingungen in dieser Arbeit. [4]

Es wird der Satttdampfdruck der Komponenten bei Betriebstemperatur als bestimmende Variable eingesetzt. Damit ist der Nachweis erbracht, dass in dem System bei einem konstant gehaltenen Quellungsfaktor von  $a=0,1$  der Faktor  $n=1,965$  dieser Arbeit sehr gut mit dem von Winkler gefundenen Wert von  $n=2$  übereinstimmt.

In Abbildung 37: Permeanzen mithilfe des Quellungsterms ermittelt über dem Massenanteil MeOH im Feed; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13 werden die Permeanzen der drei Substanzen, die nach Einführung des Quellungsterms erhalten wurden, aufgetragen. Dabei schwankt die Permeanz des Methanols im Bereich der

niedrigeren Methanolfeedkonzentration zwischen 181 und 310 mol/(h·m<sup>2</sup>·bar) und im Bereich der höheren Methanolfeedkonzentration zwischen 233 und 297 mol/(h·m<sup>2</sup>·bar). Der Mittelwert der Permeanz von Methanol liegt bei 248,6 mol/(h·m<sup>2</sup>·bar).

Der gemittelte Wert der Permeanz für Methylacetat und Methylformiat beträgt jeweils 36,55 und 19,10 mol/(h·m<sup>2</sup>·bar). Diese sind um einen Faktor von 6,9 für Methylacetat und 13 für Methylformiat kleiner als die Permeanz von Methanol. In Strömen lässt sich dieses Verhältnis nicht ausdrücken, da diese abhängig von der Feedzusammensetzung schwanken.

Die Tatsache, dass die Permeanz für Methylacetat trotz des geringeren Permeatflusses des Methylacetats höher als die Permeanz von Methylformiat ist, lässt sich auf den in der Berechnung einfließenden Faktor des Sättigungsdampfdrucks der beiden Komponenten zurückführen (Formel 2). Der Sättigungsdampfdruck von Methylformiat ist mit 1,32 bar um den Faktor von 2,5 größer als der Dampfdruck vom Methylacetat mit 0,53 bar. Damit ist das treibende Gefälle von Methylformiat gegenüber Methylacetat erhöht, was sich in einer niedrigeren Permeanz von Methylformiat gegenüber Methylacetat äußert.

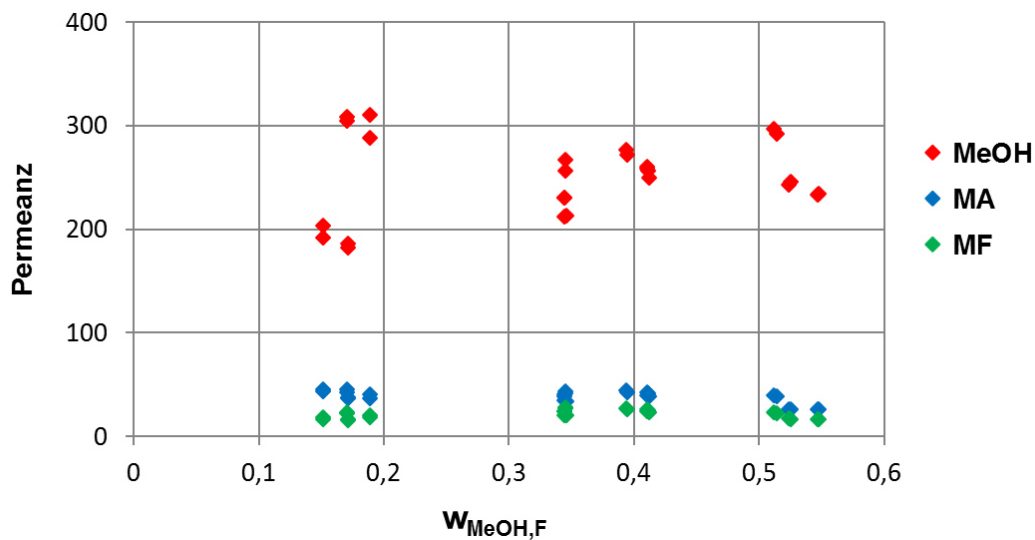
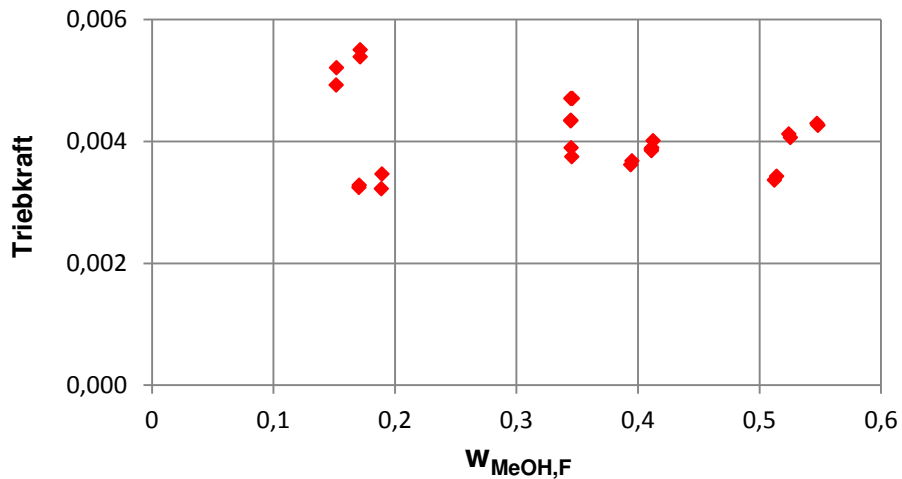


Abbildung 37: Permeanzen mithilfe des Quellungsterms ermittelt über dem Massenanteil MeOH im Feed; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruk 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13



Die Triebkraft für Methanol ist in Abbildung 38 dargestellt. Es ist hier gut ersichtlich, dass für niedrigere Methanolkonzentrationen im Feed die Triebkraft stärker schwankt als bei höheren Konzentrationen. Auch in diesem Fall lässt sich dies mit der Tatsache erklären, dass bei niedriger Methanolkonzentration die Methylacetat- und Methylformiatkonzentrationen im Permeat stärker schwanken als bei höherer Methanolkonzentration.



**Abbildung 38: Triebkraft der Permeation von MeOH über dem Massenanteil MeOH im Feed; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13**

In Tabelle 15 im Anhang werden die Permeatflüsse der einzelnen Versuche und des Gesamtflusses dargestellt. Dem gegenübergestellt werden die Molanteile im Feed der einzelnen Substanzen.

## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Möglichkeit der Trennung des Gemisches Methanol/Methylacetat/Methylformiat mittels Pervaporation als Werkzeug der Prozessintensivierung zu beweisen und diese zu quantifizieren.

Die Versuche wurden mit einer Membran von Sulzer Chemtech vom Typ PERVAP<sup>TM</sup> 4155-70 (alte Bezeichnung PERVAP<sup>TM</sup> 2255-70) durchgeführt. Die Eignung dieser speziellen Membran für die Trennaufgabe wurde in den Arbeiten von Winkler [3] und Forstinger [33] nachgewiesen.

Die Betriebsbedingungen der Versuche waren ein Feeddruck von 2 bar, ein Permeatdruck von 50 mbar und eine Temperatur von 40 °C. Es wurde eine Feedmenge von 300 g vorgelegt und der Feedfluss lag bei 17,7 ml/min.

Damit eine Vergleichbarkeit mit einer Anlage im Betrieb gegeben ist, wurde die Membran vor den Versuchen in der Feedlösung des jeweiligen Versuchs für drei Tage vorgequollen.

Die Permeatflüsse der einzelnen Versuche nahmen mit steigendem Methanolgehalt im Feed stark zu. Dieses Verhalten war auf die unterschiedlich starke Quellung der Membran zurückzuführen, die bei stärkerer Quellung einen höheren Permeatfluss, aber eine niedrigere Selektivität erzielte.

Bei niedrigeren Methanolgehalten im Feed wurden die Permeatströme so klein, dass die Auswertung mit dem Gaschromatographen nicht mehr zu sinnvollen Ergebnissen führte, beziehungsweise die Permeatmenge zu gering war, um vermessen zu werden. Es lässt sich daraus schließen, dass die Membran für Methanolmassenanteile des Feeds von weniger als 15% zwar ermöglicht, die Ausbeute des Permeats mit oft weniger als 36 g/(h·m<sup>2</sup>) eine Anwendung jedoch nicht sinnhaft macht.

Die gemittelte Permeanz nach Winkler [3] hat für die Versuche dieser Arbeit einen Wert von 248,6 mol/(h·m<sup>2</sup>·bar). Mit gemittelten Permeanzen von jeweils 36,55 und 19,10 mol/(h·m<sup>2</sup>·bar) für Methylacetat und Methylformiat permeieren diese um einen Faktor von 6,9 beziehungsweise 13 schlechter als Methanol.

Mit der Pervaporation kann das Azeotrop des Gemisches Methanol/Methylacetat bei einem Massenanteil von 0,823 von Methanol, das im Dreistoffsystem Methanol/Methylacetat/Methylformiat im Dreiecksdiagramm eine Destillationsgrenzlinie bildet, ohne Probleme überschritten werden.

Es wird in dieser Arbeit damit der Nachweis der Eignung der Pervaporation als eine Trennoperation eines Gemisches bestehend aus Methanol, Methylacetat und Methylformiat erbracht. Jedoch sollte in einer eventuell folgenden Arbeit für eine Methanolkonzentration von unter 13 Massen% eine Anpassung der Versuchsanlage erfolgen, da die Permeatmengen zu gering sind, um sie zuverlässig vermessen zu können.

Die wichtigste Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass das Azeotrop Methanol/Methylacetat durch die Verwendung der Membran von Sulzer Chemtech überschritten werden kann. Das erspart eine aufwendige Trennung, wie sie oft durch Schleppestoffdestillation oder durch Extraktion erreicht wird. [38, 39]

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prinzip der Pervaporation [6], modifiziert .....	3
Abbildung 2: Modell einer technischen Ausführung der Pervaporation [6] .....	4
Abbildung 3: Arten des Membranaufbaus [6] .....	6
Abbildung 4: Membranmodulbauarten [6] .....	6
Abbildung 5: Membranmodulverschaltung in Reihe und parallel [6] .....	7
Abbildung 6: Membranmodulverschaltung in Tannenbaumform [6] .....	8
Abbildung 7: Extraktorprinzip eines Membranreaktors [6] .....	9
Abbildung 8: Distributorprinzip eines Membranreaktors [6] .....	10
Abbildung 9: Kontaktorprinzip eines Membranreaktors [6] .....	11
Abbildung 10: Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxygruppen eines Polymers mit Alkoholmolekülen [40] .....	13
Abbildung 11: Zwei Darstellungen des Lösungs-Diffusions-Modells für dichte Polymermembranen [6] .....	15
Abbildung 12: Strukturformel Methanol .....	25
Abbildung 13: Strukturformel Methylacetat .....	26
Abbildung 14: Strukturformel Methylformiat .....	27
Abbildung 15: Dreiecksdiagramm MeOH/MA/MF auf Molbasis bei 1 atm mit NRTL gerechnet .....	29
Abbildung 16: McCabe-Thiele-Diagramm Methylacetat/Methanol bei 1 atm [31] .....	30
Abbildung 17: Versuchsanlage .....	31
Abbildung 18: Fließbild der Pervaporationsanlage .....	32
Abbildung 19: Zusammengebautes Membranmodul [4] .....	33
Abbildung 20: Prozessleitsystem LabVIEW™ .....	35
Abbildung 21: Aufbau einer hydrophilen, dichten, polymeren Membran vom Typ PERVAP™ 4155 [32] .....	36
Abbildung 22: Einzelteile des Membranmoduls [4, modifiziert] .....	36
Abbildung 23: Verwendetes Teflondichtblatt .....	37
Abbildung 24: Funktionsprinzip eines Gaschromatographen [26] .....	45

Abbildung 25: Funktionsprinzip WLD [27, modifiziert].....	46
Abbildung 26: Funktionsprinzip FID [27, modifiziert] .....	47
Abbildung 27: Kalibrationskurve FID Methylacetat .....	48
Abbildung 28: Verlauf der Säulentemperatur des GCs über die Analysedauer.....	49
Abbildung 29: Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors, Ausschnitt.....	50
Abbildung 30: Dreiecksdiagramm in Massen% des MeOH/MF/MA-Gemisches, Pervaporationslinien aller Versuche; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuche V4-V84, Versuche mit großer Unsicherheit in rot.....	54
Abbildung 31: Dreiecksdiagramm in Massen% des MeOH/MF/MA-Gemisches mit gemittelten Permeatflüssen, Pervaporationslinien; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13.....	56
Abbildung 32: $w_{\text{Permeat}}$ über $w_{\text{Feed}}$ von Methanol, Methylformiat und Methylacetat; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13.....	57
Abbildung 33: Selektivitäten von Methanol, Methylacetat und Methylformiat über den Massenanteil von Methanol im Feed; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13.....	58
Abbildung 34: Permeatfluss der Einzelkomponenten über Gewichtsanteil im Feed $w_{\text{Feed}}$ ; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuche V22, V23 .....	59
Abbildung 35: Massenanteil im Feed $w_{\text{Feed}}$ von MeOH, MA, MF über Massenanteil im Permeat $w_{\text{Permeat}}$ ; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuche V72, V73, V77, V78, V81, V82.....	60
Abbildung 36: Permeanz MeOH in gas processing units (gpu) über den Massenanteil MeOH im Feed, normiert auf die treibende Kraft; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13.....	61
Abbildung 37: Permeanzen mithilfe des Quellungsterms ermittelt über dem Massenanteil MeOH im Feed; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13 .....	63

Abbildung 38: Triebkraft der Permeation von MeOH über dem Massenanteil MeOH im Feed; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13.....	64
Abbildung 39: Permeabilität von Methanol in Barrer; normalisiert auf die treibende Kraft und die Dicke der Membran; Betriebsbedingungen: Feed 2 bar, Permeat 50 mbar, Temperatur 40°C; Versuche wie in Tabelle 12 und Tabelle 13.....	C
Abbildung 40: Dreiecksdiagramm in Mol% des MeOH/MF/MA-Gemisches, Pervaporationslinien; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feeddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13 .....	H

## 8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Stoffeigenschaften und CAS-Nummer von Methanol bei 1 atm [10, 30].....	26
Tabelle 2: Stoffeigenschaften und CAS-Nummer von Methylacetat bei 1 atm [10, 30].....	27
Tabelle 3: Stoffeigenschaften und CAS-Nummer von Methylformiat bei 1 atm [10, 30].....	28
Tabelle 4: Stoffdaten Methanol/Methylacetat bei 1 atm [31] .....	28
Tabelle 5: Betriebsparameter der Pervaporationsversuche .....	40
Tabelle 6: Betriebsparameter Splitter.....	49
Tabelle 7: Betriebsparameter WLD und FID.....	50
Tabelle 8: Minima und Maxima der Selektivitäten von Methanol, Methylacetat und Methylformiat; Mittelwert der Verhältnisse MeOH/MA und MeOH/MF; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13.....	58
Tabelle 9: Antoineparameter in bar und K [34, 35, 36] .....	B
Tabelle 10: Antoineparameter in bar und °C [31].....	B
Tabelle 11: NRTL Parameter [31] .....	B
Tabelle 12: Versuchsdaten der relevanten Versuche Teil 1, 40 °C, Permeat 50 mbar, Feed 2 bar.....	D
Tabelle 13: Versuchsdaten der relevanten Versuche Teil 2, 40 °C, Permeat 50 mbar, Feed 2 bar.....	E
Tabelle 14: Ergebnisse aller Versuche, V1 bis V3 Versuchstemperatur von 50 °C, Permeat 50 mbar, Feed 2 bar, restliche Versuche Bedingungen Temperatur 40 °C, Permeat 50 mbar, Feed 2 bar.....	F
Tabelle 15: Permeatflüsse der Einzelkomponenten und Gesamtfluss, Molanteil im Feed, relevante Versuche .....	G

### 8.3 Literaturverzeichnis

- [1] Painer D.; *Prozessintensivierung durch Reaktivdestillation*; Masterarbeit, TU Graz, 2013
- [2] Berger G.; *Untersuchung der homogen katalysierten Veresterung am Beispiel der Methylacetatsynthese*; Masterarbeit, TU Graz, 2012
- [3] Winkler T.; *Prozessintensivierung am Beispiel der Methylacetatsynthese*; Dissertation, TU Graz, 2013
- [4] Friesenbichler S.; *Pervaporative Azeotropentrennung*; Masterarbeit, TU Graz, 2014
- [5] Körbler M.; *Anwendung organophiler Membranen in der Methylacetatsynthese*; Masterarbeit, TU Graz, 2012
- [6] Rautenbach R., Melin T.; *Membranverfahren: Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung*; Springer Verlag, 3. Auflage, 2007
- [7] Dutta K., Sidkar S.; *Separation of Azeotropic Organic Liquid Mixtures by Pervaporation*; AIChE Journal, 37, April 1991, No. 4
- [8] Sain S., Dinçer S., Savaşçı Ö.; *Pervaporation of methanol–methyl acetate binary mixtures*; Chemical Engineering and Processing, 37, 1998, S. 203–206
- [9] Smitha B., Suhanya D., Sridhar. S., Ramakrishna M.; *Separation of organic–organic mixtures by Pervaporation - a review*; Journal of Membrane Science, 241, 2004, S. 1–21
- [10] “molinspiration” [Online]; Available: [www.molinspiration.com/cgi-bin/properties](http://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties) [Zugriff am 11.3.2015]
- [11] Kargupta K., Datta S., Sanyal S.; *Quantitative approach for the prediction of preferential sorption in the case of pervaporation of a physico-chemically similar binary mixture*; Journal of Membrane Science, 124, 1997, S. 253-262
- [12] Aptel P., Challard N., Cuny J., Neel J.; *Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures*; Journal of Membrane Science, 1, 1976, S. 271-287
- [13] Rautenbach R., Albrecht R.; *Separation of organic binary mixtures by pervaporation*; Journal of Membrane Science, 7, 1980, S. 203-223
- [14] Rautenbach R., Albrecht R.; *Die Trennung engsiedender und azeotroper Gemische durch Pervaporation*; Chem.-Ing.-Tech., 54, Nr. 3, 1982, S. 260-261



- [15] Rautenbach R., Dahm W., Herion C., Janisch I.; *Membranverfahren zur Fraktionierung von Gemischen mit organischen Komponenten*; Chem.-Ing.-Tech., 61, Nr. 7, 1989, S. 535-544
- [16] Bagnell L., Cavell K., Hodges A., Mau A., Seen A.; *The use of catalytically active pervaporation membranes in esterification reactions to simultaneously increase product yield, membrane permselectivity and flux*; Journal of Membrane Science, 85, 1993, S. 291-299
- [17] Néel J.; *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*; Elsevier Science B.V., 1995
- [18] Feng X., Huang R.; *Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review*; Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1997, S. 1048-1066
- [19] Jonquières A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B.; *Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries*; Journal of Membrane Science, 206, 2002, S. 87–117
- [20] 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, 95, 2003, S. 57–65
- [21] Steinigeweg S., Gmehling J.; *Transesterification processes by combination of reactive distillation and Pervaporation*; Chemical Engineering and Processing, 43, 2004, S. 447–456
- [22] 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, 280, 2006, S. 582–593
- [23] Brinkmann T., Pingel H., Wolff T., Döker M., Božek-Winkler E., Gmehling J.; *Verhalten verschiedener Membranmaterialien für die Aufbereitung organischer Produktströme aus Reaktivrektifikationskolonnen*; Chemie Ingenieur Technik 80 No. 1-2, 2008, S. 157-164
- [24] Baker R., Wijmans J., Huang Y.; *Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data*; Journal of Membrane Science 348, 2010, S. 346–352
- [25] Abdallah H, El-Gendi A., El-Zanati E., Matsuura T.; *Pervaporation of methanol from methylacetate mixture using polyamide-6 membrane*; Desalination and Water Treatment, 2013, S. 1–8

- [26] „techniklexikon“ [Online]; Available:  
<http://www.techniklexikon.net/d/gaschromatographie/gaschromatographie.htm>;  
 [Zugriff am 19.9.2014]
- [27] “Encyclopedia of chemical equipment” [Online]; Available:  
<http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/ProcessParameters/ChromatographyColumns/ChromatographyColumns.html>; [Zugriff am 17.9.2014]
- [28] “Methanol Institute” [Online]; Available: <http://www.methanol.org/Methanol-Basics.aspx>; [Zugriff am 17.9.2014]
- [29] Bach, M. (Red.); *Römpp-Lexikon Chemie*; Thieme-Verlag; 10. überarb. Auflage, 1999
- [30] „GESTIS-Stoffdatenbank“ [Online]; Available: <http://www.dguv.de/dguv/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>; [Zugriff am 17.9.2014]
- [31] Gmehling J., Onken U., Arlt W.; *Chemistry data series: Vapor Liquid equilibrium data collection*; DECHEMA, 1982
- [32] Sulzer Chemtech AG; *Pervaporation and Vapor Permeation technology. Removal of Water and Methanol from organic solvents*; 2013
- [33] Forstinger M.; *Pervaporation als prozessintensiviertes Werkzeug zur Auftrennung des Gemisches Methanol-Methylacetat*; Diplomarbeit, TU Graz, 2012
- [34] Ambrose, D.; *Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. XXV. Vapor Pressures and Normal Boiling Temperatures of Aliphatic Alcohols*; J. Chem. Thermodyn. 2, 1970, S. 631-645.
- [35] Polak, J.; *Saturated Vapour Pressure of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, Methyl Propionate, and Ethyl Propionate*; Collect. Czech. Chem. Commun.; 30, 1965, S. 3526-3528.
- [36] Nelson, O.A.; *Vapor Pressures of Fumigants. II. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Secondary Butyl, and Isobutyl Formates*; Ind. Eng. Chem.; 20, 1928, S. 1382-1384.
- [37] Otto M. ; *Analytische Chemie*; Wiley-VCH; 4. überarb. und erg. Aufl., 2011
- [38] Lux S., Winkler T., Siebenhofer M.; *Synthesis and Isolation of Methyl Acetate through Heterogeneous Catalysis with Liquid–Liquid Extraction*; Ind. Eng. Chem. Res., 49, 2010, S. 10274–10278
- [39] Dohnal V., Baránková E., Blahut A.; *Separation of methyl acetate + methanol azeotropic mixture using ionic liquid entrainers*; Chemical Engineering Journal, 237, 2014, S. 199–208
- [40] Vollhardt K. Schore N.; *Organische Chemie*; Wiley-VCH, 5. Auflage, 2011

## 9 Anhang

NRTL-Berechnungsvorschrift, die verwendet wurde um den Aktivitätskoeffizienten zu bestimmen:

$$A = \frac{\sum_{j=1}^3 \tau_{ji} * G_{ji} * x_j}{\sum_{l=1}^3 G_{li} * x_l} \quad (18)$$

$$B = \frac{x_1 * G_{i1}}{\sum_{l=1}^3 G_{l1} * x_l} * \left( \tau_{i1} - \frac{\sum_{n=1}^3 x_n * \tau_{n1} * G_{n1}}{\sum_{l=1}^3 G_{l1} * x_l} \right) \quad (19)$$

$$C = \frac{x_2 * G_{i2}}{\sum_{l=1}^3 G_{l2} * x_l} * \left( \tau_{i2} - \frac{\sum_{n=1}^3 x_n * \tau_{n2} * G_{n2}}{\sum_{l=1}^3 G_{l2} * x_l} \right) \quad (20)$$

$$D = \frac{x_3 * G_{i3}}{\sum_{l=1}^3 G_{l3} * x_l} * \left( \tau_{i3} - \frac{\sum_{n=1}^3 x_n * \tau_{n3} * G_{n3}}{\sum_{l=1}^3 G_{l3} * x_l} \right) \quad (21)$$

$$\ln(\gamma_i) = A + B + C + D \quad (22)$$

In Formel 3 ist die vollständige NRTL-Gleichung des Aktivitätskoeffizienten zu sehen.

Antoinegleichung (Formel 23):

$$p = 10^{A - \frac{B}{C+t}} \quad (23)$$

**Tabelle 9: Antoineparameter in bar und K [34, 35, 36]**

Komponente	Tmin bis Tmax	Antoine		
		[K]	A	B
MeOH	288,1 bis 356,83	5,20409	1581,341	-33,5
MA	274,91 bis 328,99	4,20364	1164,426	-52,69
MF	294 bis 304,9	0,25097	6,524	-278,54

**Tabelle 10: Antoineparameter in bar und °C [31]**

Komponente	Tmin bis Tmax	Antoine		
		[°C]	A	B
MeOH	15 bis 84	8,08097	1582,271	239,726
MA	2 bis 56	7,06524	1157,63	219,726
MF	-74 bis 32	7,34684	1216,48	240,37

**Tabelle 11: NRTL Parameter [31]**

<b>NRTL</b>	<b>MA (1), MeOH (2)</b>
A12	174,9122 cal mol <sup>-1</sup>
A21	553,0276 cal mol <sup>-1</sup>
α12	0,2974
<b>NRTL</b>	<b>MF (1), MeOH (2)</b>
A12	734,1357 cal mol <sup>-1</sup>
A21	490,7130 cal mol <sup>-1</sup>
α12	0,821
<b>NRTL</b>	<b>MF (1), MA (2)</b>
A12	598,5299 cal mol <sup>-1</sup>
A21	-463,3083 cal mol <sup>-1</sup>
α12	0,322

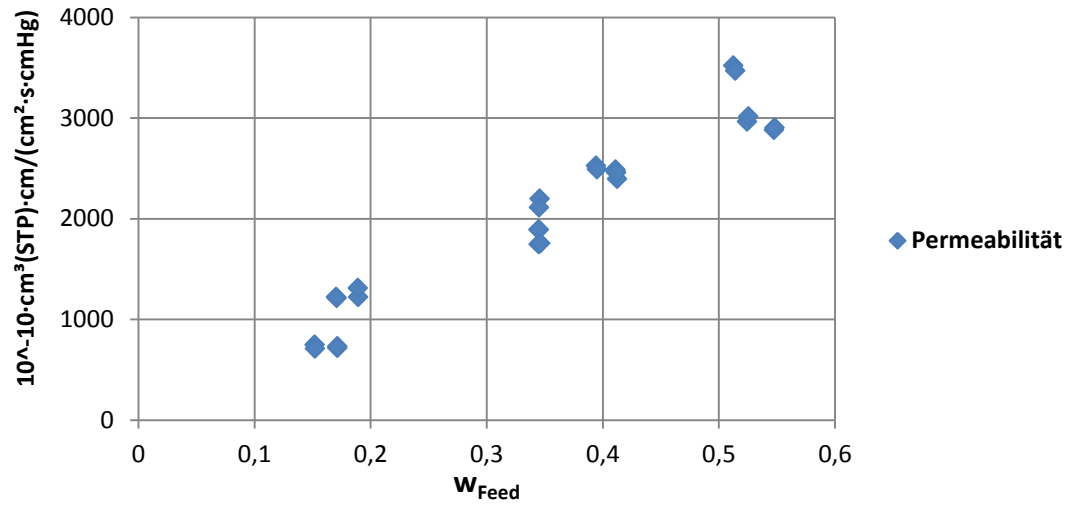


Abbildung 39: Permeabilität von Methanol in Barrer; normalisiert auf die treibende Kraft und die Dicke der Membran; Betriebsbedingungen: Feed 2 bar, Permeat 50 mbar, Temperatur 40°C; Versuche wie in Tabelle 12 und Tabelle 13

Tabelle 12: Versuchsdaten der relevanten Versuche Teil 1, 40 °C, Permeat 50 mbar, Feed 2 bar

Versuche in Massen% bei 40°C, 2 bar Feed und 50 mbar Permeat													
				MEOH									
				MF									
				MA									
ab V24 über Nacht in Versuchslösung für nächsten Tag gequollen													
→													
Versuche		V8	V9	V10	V11	V22	V23	V26	V27	V30	V31	V46	V47
Versuchszeit h		1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Permeat g		2,09	2,03	6,89	6,78	2,09	2,07	5,49	5,54	1,41	1,38	5,58	5,61
Permeat/h g/h		1,39	1,35	4,59	4,52	1,39	1,38	3,66	3,69	0,94	0,92	3,72	3,74
Feedzus.setzung woher		aus V5,V6,V7		aus V8,V9		aus V18,V19		aus V22,23		aus V5,6,7		aus V44,45	
idente Anfangszus.setz.		V30,V31								V8,9,12,13			
Zus.setzung Feed	MeOH	16,7	16,7	50,8	50,8	19,0	19,0	54,0	54,0	17,0	17,0	53,0	53,0
Gew.% eingewogen	MF	36,7	36,7	24,9	24,9	48,0	48,0	30,0	30,0	37,0	37,0	21,0	21,0
	MA	46,6	46,6	24,3	24,3	33,0	33,0	16,0	16,0	46,0	46,0	26,0	26,0
Zus.setzung Feed	MeOH	17,2	17,1	51,5	51,6	19,0	19,0	54,4	54,4	17,0	17,0	52,6	52,8
Gew.% gemessen	MF	36,1	36,1	24,4	24,2	47,4	47,4	29,7	29,6	36,7	36,7	20,9	20,8
	MA	46,8	46,8	24,2	24,1	33,6	33,6	15,9	15,9	46,3	46,3	26,4	26,4
Zus.setzung Perm	MeOH	50,3	52,0	72,0	72,2	53,3	56,9	74,7	74,7	44,6	46,2	75,5	76,3
Gew.% gemessen	MF	25,5	24,5	17,6	17,6	31,1	28,8	19,6	19,7	26,7	25,1	14,4	13,8
	MA	24,1	23,5	10,4	10,4	15,5	14,2	5,7	5,6	28,6	28,6	10,1	9,9
Einlegen		13. Dez	13. Dez	13. Jan	13. Jan	17. Jan	17. Jan	24. Jan	24. Jan	31. Jan	31. Jan	28. Feb	28. Feb
Versuchstag		18. Dez	18. Dez	19. Jan	19. Jan	23. Jan	23. Jan	28. Jan	28. Jan	06. Feb	06. Feb	05. Mrz	05. Mrz
Quelltage+ Qu. in Anlage		3+2	3+2	3+3	3+3	3+3	3+3	3+1	3+1	3+3	3+3	3+2	3+2
Einlegemischung	MeOH												
	MF												
	MA												
Über Nacht in Lösung	MeOH	6,0		16,7		9,0		54,0		17,0		53,0	
	MF	49,0		36,7		13,0		30,0		37,0		21,0	
	MA	45,0		46,6		78,0		16,0		46,0		26,0	
Kalibration		Cal. 7.1.	Cal. 7.1.	Cal. 7.1.	Cal. 7.1.	Cal. 7.1.	Cal. 7.1.	Cal. 27.1	Cal. 27.1	Cal. 27.1	Cal. 27.1	Cal. 4.3	Cal. 4.3
Selektivität MeOH		4,89	5,25	2,43	2,44	4,87	5,65	2,48	2,47	3,94	4,21	2,77	2,89
Molenstrom Permeat		11,9	11,7	45,1	44,4	12,2	12,4	37,0	37,3	7,7	7,6	37,1	37,5
Mittel Ret.temp. °C		40,06	39,73	40,82	39,92	40,00	40,06	40,10	40,06	40,41	40,18	39,96	40,00
Minimum Ret.temp		38,9	37,2	39,5	38,7	38,1	38,8	39,5	39,6	38,3	39,0	39,6	39,5
Maximum Ret.temp.		40,54	40,31	42,19	40,44	40,81	40,41	40,35	40,28	41,00	40,47	40,30	40,35

**Tabelle 13: Versuchsdaten der relevanten Versuche Teil 2, 40 °C, Permeat 50 mbar, Feed 2 bar**

Versuche		V61	V62	V72	V73	V74	V75	V77	V78	V79	V80	V81	V82	V83	V84
Versuchszeit h		1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,39	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Permeat g		1,50	1,43	3,86	3,78	5,08	4,98	3,16	3,40	4,91	4,75	4,32	4,16	5,07	4,99
Permeat/h g/h		1,00	0,95	2,57	2,52	3,39	3,32	2,28	2,27	3,27	3,17	2,88	2,77	3,38	3,33
Feedzus.setzung woher						aus V61,62		aus V20,21		aus V61,V62		aus V20,21		aus V61,V62	
identie Anfangszus.setz.				V24,V25		V63,V64									
Zus.setzung Feed	MeOH	15,0	15,0	35,0	35,0	41,0	41,0	35,0	35,0	41,0	41,0	35,0	35,0	41,0	41,0
Gew.% eingewogen	MF	25,0	25,0	5,0	5,0	18,0	18,0	5,0	5,0	18,0	18,0	5,0	5,0	18,0	18,0
	MA	60,0	60,0	60,0	60,0	41,0	41,0	60,0	60,0	41,0	41,0	60,0	60,0	41,0	41,0
Zus.setzung Feed	MeOH	15,2	15,2	34,5	34,5	39,4	39,4	34,5	34,6	41,1	41,2	34,6	34,5	41,1	41,1
Gew.% gemessen	MF	25,1	25,1	5,2	5,2	18,6	18,6	4,7	4,7	17,4	17,4	4,7	4,7	17,4	17,4
	MA	59,7	59,7	60,3	60,3	41,9	41,9	60,8	60,7	41,5	41,4	60,8	60,8	41,5	41,5
Zus.setzung Perm	MeOH	41,7	41,6	59,0	60,1	62,9	63,3	61,2	61,9	64,7	64,9	61,0	60,9	63,3	63,5
Gew.% gemessen	MF	17,4	16,7	4,4	4,3	15,1	15,0	3,6	3,6	14,0	13,7	4,0	4,0	14,6	14,4
	MA	40,9	41,6	36,0	35,6	22,0	21,6	35,2	34,5	21,4	21,4	35,0	35,1	22,2	22,1
Einlegen		04. Apr	04. Apr	14. Nov	14. Nov	14. Nov	14. Nov	09. Jan	09. Jan	09. Jan	09. Jan	09. Jan	09. Jan	09. Jan	09. Jan
Versuchstag		08. Apr	08. Apr	17. Nov	17. Nov	18. Nov	18. Nov	12. Jan	12. Jan	13. Jan	13. Jan	14. Jan	14. Jan	15. Jan	15. Jan
Quelltage+ Qu. in Anlage		4	4	3	3	3+1	3+1	3	3	3+1	3+1	3+2	3+2	3+3	3+3
Einlegemischung	MeOH	15,0		35,0				35,0							
	MF	25,0		5,0				5,0							
	MA	60,0		60,0				60,0							
Über Nacht in Lösung	MeOH					41,0				41,0		35,0		41,0	
	MF					18,0				18,0		5,0		18,0	
	MA					41,0				41,0		60,0		41,0	
Kalibration		Cal. 31.3	Cal. 31.3	Cal 30.10	Cal 30.10	Cal 30.10	Cal 30.10	Cal 12.1	Cal 12.1	Cal 12.1	Cal 12.1	Cal 12.1	Cal 12.1	Cal 12.1	Cal 12.1
Selektivität MeOH		3,99	3,98	2,77	2,86	2,60	2,66	3,00	3,07	2,62	2,64	2,96	2,95	2,47	2,49
Molenstrom Permeat		7,9	7,5	22,8	22,5	31,3	30,7	20,5	20,5	30,6	29,6	25,9	24,9	31,3	30,8
Mittel Ret.temp. °C		39,77	39,86	40,03	40,00	39,99	39,96	40,15	40,11	40,24	39,99	40,29	40,12	39,80	39,99
Minimum Ret.temp		38,2	39,3	39,19	39,1	38,7	39,1	39,3	39,1	39,4	39,3	39,6	39,3	39,2	39,2
Maximum Ret.temp.		41,21	40,41	40,666	40,51	40,78	40,81	40,91	40,63	41,10	40,43	41,52	40,86	40,46	40,75

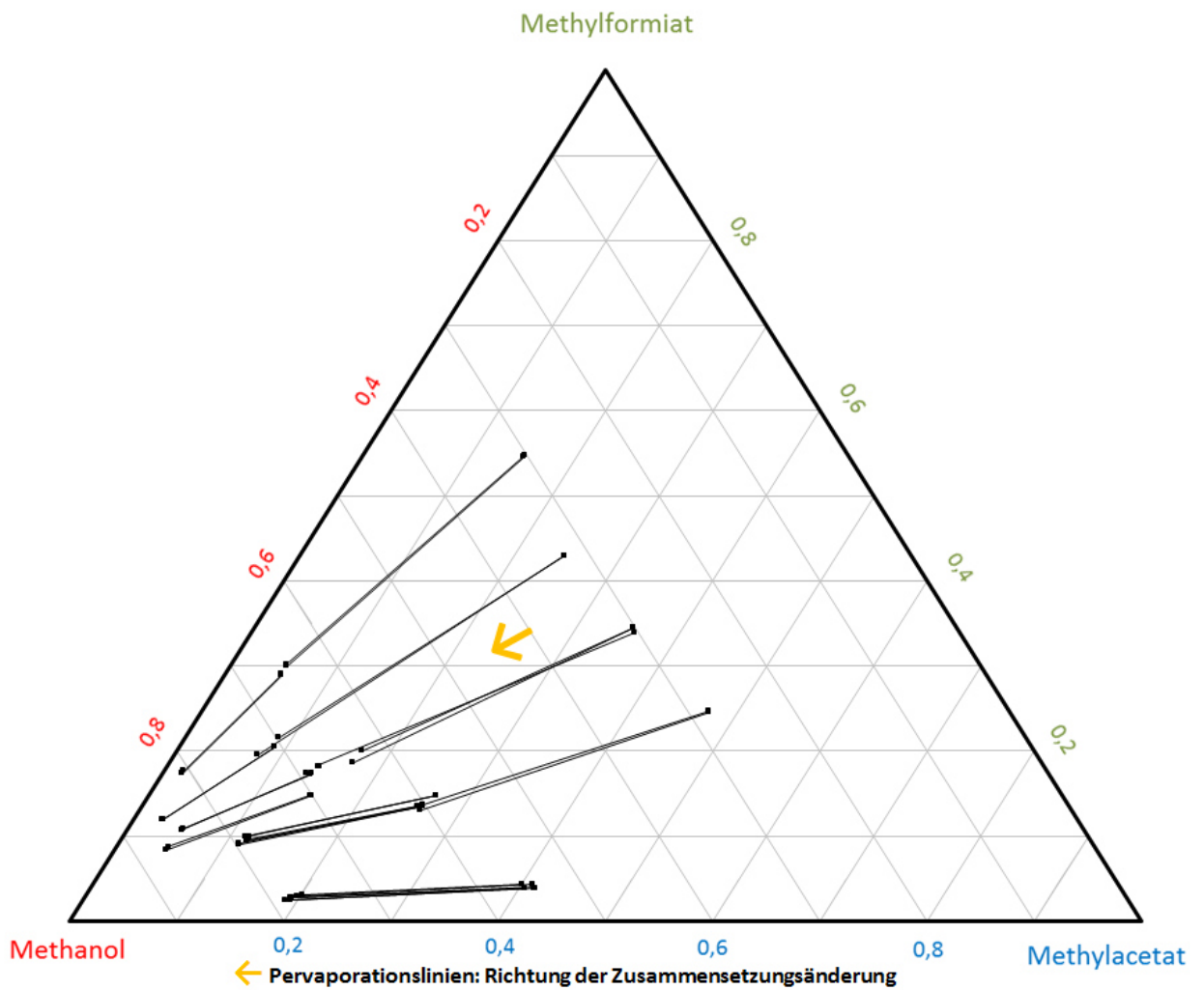
**Tabelle 14: Ergebnisse aller Versuche, V1 bis V3 Versuchstemperatur von 50 °C, Permeat 50 mbar, Feed 2 bar, restliche Versuche Bedingungen Temperatur 40 °C, Permeat 50 mbar, Feed 2 bar**

Versuche	Versuchszeit h	Permeat/h g/h	Zusammensetzung Feed			Zusammensetzung Permeat			Selektivität Methanol Gew.
			Gew.% gemessen			Gew.% gemessen			
			MeOH	MF	MA	MeOH	MF	MA	
V1	1,5	4,0	51,2	0,0	48,8	82,9	0,0	17,1	4,60
V2	1,5	5,0	51,3	0,0	48,7	80,8	0,0	19,2	4,01
V3	1,5	5,9	51,2	0,0	48,8	80,2	0,0	19,8	3,88
V4	1,0	0,7	6,0	40,6	53,4	15,3	37,4	47,3	2,84
V5	1,5	0,6	6,0	47,6	46,4	16,8	36,6	46,5	3,16
V6	1,5	0,5	6,0	45,4	48,6	17,0	37,0	45,9	3,22
V7	1,5	0,5	6,0	48,3	45,8	16,9	37,6	45,5	3,20
V8	1,5	1,4	17,2	36,1	46,8	50,3	25,5	24,1	4,89
V9	1,5	1,4	17,1	36,1	46,8	52,0	24,5	23,5	5,25
V10	1,5	4,6	51,5	24,4	24,2	72,0	17,6	10,4	2,43
V11	1,5	4,5	51,6	24,2	24,1	72,2	17,4	10,3	2,44
V12	1,5	2,5	16,7	36,6	46,7	34,1	30,5	35,4	2,57
V13	1,5	2,1	16,8	36,4	46,8	35,9	30,9	33,1	2,78
V14	1,5	8,3	51,6	24,3	24,1	60,4	20,3	19,3	1,43
V15	1,5	8,8	51,7	24,3	24,1	61,0	20,0	19,0	1,46
V16	1,5	0,6	4,6	20,1	75,3	8,7	15,8	75,5	1,95
V17	1,5	0,5	4,6	20,0	75,3	9,2	13,8	77,0	2,09
V19	1,5	0,2	3,9	74,8	21,3	18,6	48,1	33,3	5,70
V20	1,5	0,3	9,0	13,1	77,9	34,5	6,0	59,5	5,32
V21	1,5	0,2	9,0	13,0	77,9	36,9	5,4	57,6	5,91
V22	1,5	1,4	19,0	47,4	33,6	53,3	31,1	15,5	4,87
V23	1,5	1,4	19,0	47,4	33,6	56,9	28,8	14,2	5,65
V24	1,5	1,5	35,6	5,1	59,3	72,1	3,3	24,6	4,68
V25	1,5	1,6	35,7	5,0	59,3	72,6	3,3	24,2	4,76
V26	1,5	3,7	54,4	29,7	15,9	74,7	19,6	5,7	2,48
V27	1,5	3,7	54,4	29,6	15,9	74,7	19,7	5,6	2,47
V28	1,5	0,8	5,3	46,8	47,8	9,9	41,9	48,3	1,94
V29	1,5	0,7	5,3	48,5	46,2	10,4	42,4	47,2	2,07
V30	1,5	0,9	17,0	36,7	46,3	44,6	26,7	28,6	3,94
V31	1,5	0,9	17,0	36,7	46,3	46,2	25,1	28,6	4,21
V32	1,5	0,7	5,9	47,8	46,3	11,5	42,5	45,9	2,08
V33	1,5	0,7	5,9	47,8	46,3	12,3	40,6	47,1	2,24
V34	1,5	0,4	5,9	47,9	46,2	15,6	36,4	47,9	2,95
V36	1,5	0,5	12,2	40,1	47,7	42,1	26,8	31,1	5,23
V37	1,5	0,5	12,2	40,0	47,8	45,3	25,4	29,2	5,95
V38	1,5	3,3	42,3	27,7	30,0	69,4	18,9	11,7	3,09
V39	1,5	3,3	41,5	27,6	31,0	69,1	19,0	11,8	3,16
V42	1,5	0,3	5,3	48,4	46,3	12,8	38,6	48,6	2,61
V44	1,5	0,4	13,5	38,6	47,9	52,2	21,1	26,7	6,98
V45	1,5	0,4	13,6	38,1	48,3	56,4	17,2	26,4	8,21
V46	1,5	3,7	52,6	20,9	26,4	75,5	14,4	10,1	2,77
V47	1,5	3,7	52,8	20,8	26,4	76,3	13,8	9,9	2,89
V48	5,0	0,5	5,1	73,4	21,5	17,1	62,2	20,7	3,82
V49	5,0	0,3	5,1	73,5	21,4	22,5	55,7	21,8	5,43
V50	1,5	2,0	18,0	61,2	20,9	48,4	42,5	9,1	4,28
V51	1,5	2,0	18,0	61,1	20,9	48,5	42,3	9,1	4,29
V52	1,5	6,8	49,6	41,1	9,3	68,2	28,2	3,6	2,18
V53	1,5	6,9	49,7	41,0	9,3	68,6	27,7	3,7	2,21
V54	5,0	1,0	5,2	21,3	73,5	5,5	16,5	78,0	1,05
V55	5,0	0,9	4,8	20,5	74,7	5,4	16,5	78,1	1,13
V56	5,0	0,4	5,4	48,9	45,7	10,4	41,5	48,1	2,02
V57	5,0	0,4	5,4	48,8	45,7	11,0	40,8	48,2	2,14
V58	5,0	0,1	4,3	73,3	22,4	24,8	43,7	31,5	7,32
V59	5,0	0,1	4,9	20,5	74,6	14,4	11,0	74,6	3,24
V61	1,5	1,0	15,2	25,1	59,7	41,7	17,4	40,9	3,99
V62	1,5	1,0	15,2	25,1	59,7	41,6	16,7	41,6	3,98
V63	1,5	3,4	40,8	18,1	41,1	68,5	12,8	18,8	3,14
V64	1,5	3,3	40,8	18,1	41,1	68,4	13,0	18,6	3,14
V72	1,5	2,6	34,5	5,2	60,3	59,0	4,4	36,0	2,73
V73	1,5	2,5	34,5	5,2	60,3	60,1	4,3	35,6	2,87
V74	1,5	3,4	39,4	18,6	41,9	62,9	15,1	22,0	2,60
V75	1,5	3,3	39,4	18,6	41,9	63,3	15,0	21,6	2,65
V77	1,4	2,3	34,5	4,7	60,8	61,2	3,6	35,2	3,00
V78	1,5	2,3	34,6	4,7	60,7	61,9	3,6	34,5	3,07
V79	1,5	3,3	41,1	17,4	41,5	64,7	14,0	21,4	2,62
V80	1,5	3,2	41,2	17,4	41,4	64,9	13,7	21,4	2,64
V81	1,5	2,9	34,6	4,7	60,8	61,0	4,0	35,0	2,96
V82	1,5	2,8	34,5	4,7	60,8	60,9	4,0	35,1	2,95
V83	1,5	3,4	41,1	17,4	41,5	63,3	14,6	22,2	2,47
V84	1,5	3,3	41,1	17,4	41,5	63,5	14,4	22,1	2,49



**Tabelle 15: Permeatflüsse der Einzelkomponenten und Gesamtfluss, Molanteil im Feed, relevante Versuche**

<b>Versuch</b>	<b>Permeat</b>	<b>J<sub>MeOH</sub></b>	<b>J<sub>MA</sub></b>	<b>J<sub>MF</sub></b>	<b>J<sub>Ges</sub></b>	<b>x<sub>MeOH,F</sub></b>	<b>x<sub>MA,F</sub></b>	<b>x<sub>MF,F</sub></b>
	<b>g/h</b>	<b>mol/h·m<sup>2</sup></b>	<b>mol/h·m<sup>2</sup></b>	<b>mol/h·m<sup>2</sup></b>	<b>mol/h·m<sup>2</sup></b>			
V8	1,39	8,05	1,67	2,18	11,89	0,30	0,36	0,34
V9	1,35	8,06	1,57	2,02	11,66	0,30	0,36	0,34
V10	4,59	37,79	2,36	4,92	45,08	0,69	0,14	0,17
V11	4,52	37,30	2,31	4,80	44,41	0,69	0,14	0,17
V22	1,39	8,46	1,07	2,64	12,17	0,32	0,25	0,43
V23	1,38	8,97	0,97	2,42	12,37	0,32	0,25	0,43
V26	3,66	31,52	1,04	4,42	36,98	0,71	0,09	0,21
V27	3,69	31,79	1,04	4,46	37,29	0,71	0,09	0,21
V30	0,94	4,82	1,34	1,54	7,69	0,30	0,35	0,35
V31	0,92	4,89	1,31	1,42	7,61	0,30	0,35	0,35
V46	3,72	31,99	1,86	3,26	37,10	0,70	0,15	0,15
V47	3,74	32,52	1,82	3,14	37,48	0,70	0,15	0,15
V61	1,00	4,81	2,04	1,07	7,92	0,28	0,47	0,25
V62	0,95	4,55	1,97	0,97	7,50	0,28	0,47	0,25
V72	2,57	17,39	4,67	0,69	22,75	0,54	0,41	0,04
V73	2,52	17,39	4,45	0,66	22,50	0,54	0,41	0,04
V74	3,39	24,46	3,70	3,14	31,30	0,58	0,27	0,15
V75	3,32	24,13	3,56	3,06	30,75	0,58	0,27	0,15
V77	2,28	16,01	3,98	0,50	20,49	0,54	0,42	0,04
V78	2,27	16,10	3,88	0,50	20,48	0,55	0,41	0,04
V79	3,27	24,29	3,47	2,80	30,56	0,60	0,26	0,14
V80	3,17	23,59	3,36	2,66	29,60	0,60	0,26	0,14
V81	2,88	20,16	5,00	0,70	25,87	0,55	0,41	0,04
V82	2,77	19,37	4,83	0,68	24,88	0,55	0,42	0,04
V83	3,38	24,53	3,72	3,02	31,27	0,60	0,26	0,14
V84	3,33	24,25	3,65	2,93	30,82	0,60	0,26	0,14



**Abbildung 40: Dreiecksdiagramm in Mol% des MeOH/MF/MA-Gemisches, Pervaporationslinien; Betriebsbedingungen: Temperatur 40 °C, Feddruck 2 bar, Permeatdruck 50 mbar; Versuchsnummern wie in Tabelle 12 und Tabelle 13**