



Nikolaus Tauß BSc

Pervaporative Trennung von binären und ternären Gemischen aus der Estersynthese

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

im

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreut von:

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz, Infeldgasse 25C

Zweitbetreuerin:

Dipl.-Ing. Dr.techn. Daniela Painer

Graz, August 2018

Deutsche Fassung:

EIDESSTÄTTLICHE 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.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources. The uploaded text document to TUGRAZonline is identical with this master thesis.

Graz,

.....

date

(signature)

Danksagung

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

Ein herzlicher Dank ergeht an das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik unter der Leitung von Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Ermöglichung zur Durchführung dieser Masterarbeit.

Bei Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux sowie Dipl.-Ing. Dr.techn. Daniela Painer möchte ich mich recht herzlich für die hervorragende Betreuung und die fachliche Unterstützung bedanken. Darüber hinaus gilt mein Dank dem gesamten Team des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für die hervorragende Zusammenarbeit.

Kurzfassung

In der heutigen Zeit der globalen Klimaerwärmung und der hohen Anforderungen der Industrie ist es wichtig, umweltschonende und ökonomische Trennverfahren einzusetzen. Typische Trennverfahren, wie die Destillationsverfahren, sind oft sehr energieaufwendig und können nicht immer die gewünschten Produktqualitäten realisieren. Eine mögliche Alternative ist das Membrantrennverfahren Pervaporation. Dieses braucht nicht nur weniger Energie, sondern es ist damit auch möglich, azeotrope Mischungen aufzutrennen, da sich die Pervaporation im Gegensatz zur Destillation nicht die Unterschiede der relativen Flüchtigkeit zur Nutze macht, sondern das Lösungs- und Diffusionsverhalten der einzelnen Komponenten in der Membran ausnutzt.

Diese Arbeit untersucht die pervaporative Trennung der binären Gemische Methanol/Methylacetat, Methanol/Methylformiat, Methanol/Wasser und des ternären Gemisches Methanol/Wasser/Methylacetat. Es werden die binären Gemische untersucht um von deren Trennverhalten auf das Trennverhalten des ternären Gemisches zu schließen. Es wird die hydrophile Kompositmembran PERVAP™ 4155-70 der Delta-Mem AG verwendet. Aus den Ergebnissen für den Permeatfluss und der Zusammensetzung des Permeats wird das Trennverhalten der Membran in Abhängigkeit von der Feedkonzentration bestimmt. Die Versuchsparameter betragen 40 [°C] Feedtemperatur, 2 [bar] Feeddruck, 50 [mbar] Permeatdruck und 15 [ml/min] Feedstrom.

Die Resultate zeigen, dass die vorliegenden Tiefsiedeazeotrope zwischen Methanol/Methylacetat und Wasser/Methylacetat überwunden werden können und dass Rückschlüsse auf das Verhalten des ternären Gemisches aufgrund der Ergebnisse der binären Versuche getätigt werden können. Methylacetat lässt sich im ternären Gemisch in allen untersuchten Punkten im Retentat anreichern und es werden Trennfaktoren von bis zu 14,63 bei einem gleichzeitigen Gesamtpermeatfluss von 109 [mol*m⁻²*h⁻¹] erreicht.

Abstract

In today's times of global warming and the high-quality demands of industry, it is important to use environmentally friendly and economical separation processes. Typical processes, such as distillation processes, are often very energy-intensive and cannot always achieve the desired product qualities. A viable alternative is the membrane separation process pervaporation. Not only does pervaporation require less energy, but it is also possible to separate azeotropic mixtures, since, unlike distillation, pervaporation does not take advantage of the differences in relative volatility, but exploits the solution and diffusion properties of the individual components in the membrane.

This master thesis examines the binary mixtures methanol/methyl acetate, methanol/methyl formate, methanol/water and the ternary mixture methanol/water/methyl acetate. From the results of the binary experiments, statements on the behavior of the ternary mixture are to be made and then checked. The hydrophilic composite membrane PERVAP™ 4155-70 from DeltaMem AG is used. From the results for the permeate flow and the composition of the permeate, the separation behavior of the membrane is determined as a function of the feed concentration. The test parameters are constant and amount to 40 [°C] feed temperature, 2 [bar] feed pressure, 50 [mbar] permeate pressure and 15 [ml/min] feed flow.

The results show that the present deep boiling azeotropes can be overcome and that partial predictions on the behavior of the ternary mixture can be made based on the results of the binary experiments. Methyl acetate can be enriched in the ternary mixture in all investigated points in the retentate and separation factors of up to 14.63 with a total permeate flow of 109 [mol·m⁻²·h⁻¹] are achieved.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen.....	3
2.1	Membrantrennverfahren	3
2.1.1	Die Pervaporation	3
2.1.2	Kenngößen	6
2.2	Verwendete Chemikalien.....	9
2.2.1	Methanol	10
2.2.2	Methylacetat.....	10
2.2.3	Methylformiat.....	11
2.2.4	Wasser.....	12
2.2.5	Besonderheiten der Gemische.....	12
3	Experimenteller Teil	19
3.1	Versuchsaufbau.....	19
3.2	Membranmodul.....	22
3.2.1	Membranauswahl.....	23
3.2.2	Versuchsvorbereitung	24
3.3	Versuchsdurchführung.....	24
3.3.1	Anfahren der Anlage	25
3.3.2	Stationäre Phase und Probenahme	25
3.3.3	Abschalten der Versuchsanlage.....	26
3.4	Analytik	26
4	Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.1	Quellungseinfluss	28
4.2	Binäres Gemisch Methanol/Methylacetat	29
4.2.1	Permeatfluss	30
4.2.2	Trennfaktor und Permeatzusammensetzung	32
4.2.3	Modellierung der Permeanz und mittleren Permselektivität	34
4.3	Binäres Gemisch Methanol/Methylformiat	37
4.3.1	Permeatfluss	38
4.3.2	Trennfaktor und Permeatzusammensetzung	40
4.3.3	Modellierung der Permeanz und mittleren Permselektivität	42
4.4	Binäres Gemisch Methanol/Wasser.....	44
4.4.1	Permeatfluss	45
4.4.2	Trennfaktor und Permeatzusammensetzung	46
4.4.3	Modellierung der Permeanz und mittleren Permselektivität	47

4.4.4	Vergleich der binären Gemische	48
4.5	Ternäres Stoffgemisch Methanol/Wasser/Methylacetat.....	50
4.5.1	Permeatfluss	52
4.5.2	Permeatzusammensetzung.....	53
4.5.3	Trennfaktor.....	55
5	Zusammenfassung.....	57
6	Verzeichnisse	59
6.1	Literaturverzeichnis.....	59
6.2	Symbole, Abkürzungen und Indizes	61
6.3	Abbildungsverzeichnis	63
6.4	Tabellenverzeichnis	66
7	Anhang.....	67
7.1	Modellierung	67
7.2	Versuchsplan	68
7.3	Methanol/Methylacetat.....	72
7.4	Methanol/Methylformiat	73
7.5	Methanol/Wasser.....	74
7.6	Methanol/Wasser/Methylacetat.....	75

1 Einleitung

Die Optimierung von technischen Prozessen, sei es in Bezug auf Kosteneffizienz, Energieeffizienz, Ressourcenschonung oder der Verringerung von Umwelteinflüssen, ist für die IngenieurInnen und WissenschaftlerInnen der heutigen Zeit ein wichtiges Thema ihrer Arbeit.

Die TU Graz beschäftigt sich seit mehreren Jahren mit der Prozessintensivierung rund um die Veresterung von Ameisensäure sowie Essigsäure und besonders mit der weiterfolgenden Trennung der Produkte [1] [2] [3]. Wird als Reaktionspartner für die Veresterung der Alkohol Methanol gewählt, folgen die Reaktionen folgenden Gleichungen:



Ein effizientes Verfahren zur Trennung der entstehenden nicht idealen Gemische ist die Pervaporation. Gerade beim Auftreten von Azeotropen, die eine Trennung mittels einfacher Destillation erheblich erschweren, hat die Pervaporation gezeigt, dass mit ihr eine effiziente Trennung möglich ist [4] [5] [6].

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, die binären Gemische Methanol/Methylacetat, Methanol/Methylformiat und Methanol/Wasser sowie das ternäre Gemisch Methanol/Wasser/Methylacetat zu untersuchen. Dies geschieht mittels pervaporativer Trennung unter Verwendung der hydrophilen Kompositmembran PERAVP™ 4155-70 (ident mit PERVAP™ 2255-70) der DeltaMem AG.

Molina et al. zeigten, dass mit organophilen Membranen Methanol/Wasser-Gemische erfolgreich mittels Pervaporation getrennt werden können [7].

Methanol/Methylacetat-Gemische wurden bereits erfolgreich vom Steinigeweg und Gmehling mittels PERVAP™ 2255 Membranen der DeltaMem AG getrennt [8]. Bessere Trennergebnisse erzielten H. Abdallah et al. mit Polyamid-6 Membranen [9].

Das Ziel dieser Arbeit war es, aus den erhaltenen Ergebnissen für Permeatflüsse und Permeatzusammensetzung das Trennverhalten in Abhängigkeit von der Feedkonzentration zu bestimmen und die Beobachtungen bei den Ergebnissen der binären Gemische auf das ternäre Gemisch anzuwenden und zu überprüfen. Multikomponentengemische übernehmen nicht automatisch das Verhalten der binären Gemische der einzelnen Komponenten, wie Koch und Górak bei Untersuchungen der binären und des ternären Gemisches Aceton, Isopropanol und Wasser mit der hydrophilen Polymermembran PERVAP™ 1210 der DeltaMem AG festgestellt haben [10].

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen der Pervaporation sowie ihren Kenngrößen. Es werden die verwendeten Chemikalien aufgelistet und die besonderen Eigenschaften der untersuchten Gemische erläutert.

2.1 Membrantrennverfahren

Membrantrennverfahren trennen Stoffgemische mithilfe einer Membran. Abbildung 2-1 zeigt schematisch das Trennverhalten. Die Membran selbst ist teildurchlässig, lässt also mindestens eine der Substanzen, das Permeat, durch und hält dabei die andere Substanz, das Retentat, auf. Ein bekanntes druckgetriebenes Verfahren ist die Umkehrosmose welche oft zur Meerwasserentsalzung genutzt wird. Ein spezielles Membrantrennverfahren, dessen Trennleistung zusätzlich zum Druck auch von der Temperatur und Stoffkonzentration abhängig ist, ist die Pervaporation. [11]

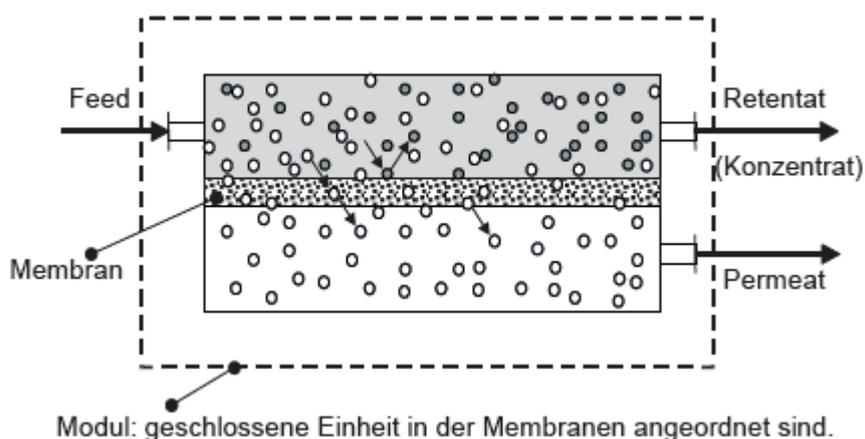


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranverfahren [11]

2.1.1 Die Pervaporation

Der Name Pervaporation ergibt sich aus dem Funktionsprinzip: Eine Komponente durchdringt (lateinisch: permeare) die Membran und verdampft (englisch: evaporate) danach. Abbildung 2-2 zeigt das Prinzip der Pervaporation. Der Feed wird flüssig und mit einem Druck p_{Feed} , der höher als der Sättigungsdampfdruck p_{Satt} ist, in das Membranmodul eingebracht. Auf der anderen Seite der Membran herrscht ein Permeatdruck p_{P} , der den Umgebungsdruck p_{U} und den Sättigungsdampfdruck p_{Satt} unterschreitet und dadurch direkt das treibendes Gefälle beeinflusst. Durch das Durchschreiten der

Membran wird das Permeat einer starken Druckdifferenz ausgesetzt und es findet ein Phasenübergang statt. Bei diesem Phasenübergang von flüssig auf gasförmig wird Energie in der Höhe der Verdampfungsenergie benötigt. Dies erfordert ein kontinuierliches Beheizen des Membranmoduls um ein Auskühlen des Moduls zu verhindern (siehe Kapitel 3.2). Das in dieser Arbeit verwendete Membranmodul wird direkt mittels eines Heizmediums beheizt. [11]

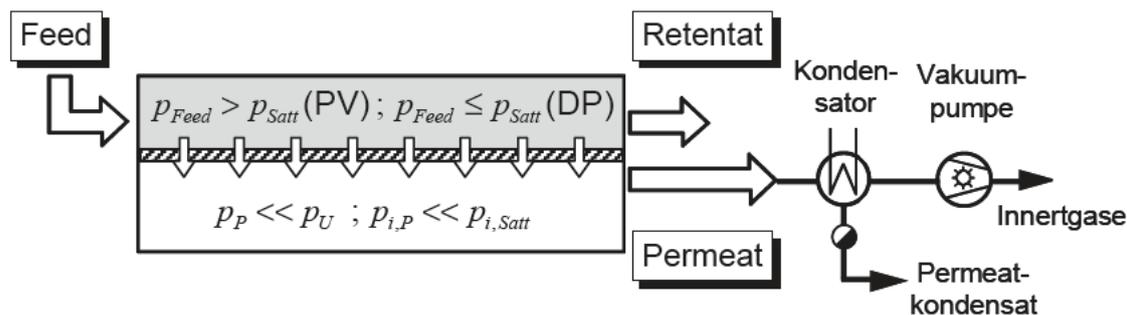


Abbildung 2-2: Prinzip der Pervaporation [11]

Je nach gewünschter Beschaffenheit der Membran kann man zwischen einer Vielzahl an Membranarten wählen. Technisch von Bedeutung sind synthetische Membranen. Abbildung 2-3 zeigt die allgemeine Klassifizierung von Membranen. Die Auswahl der

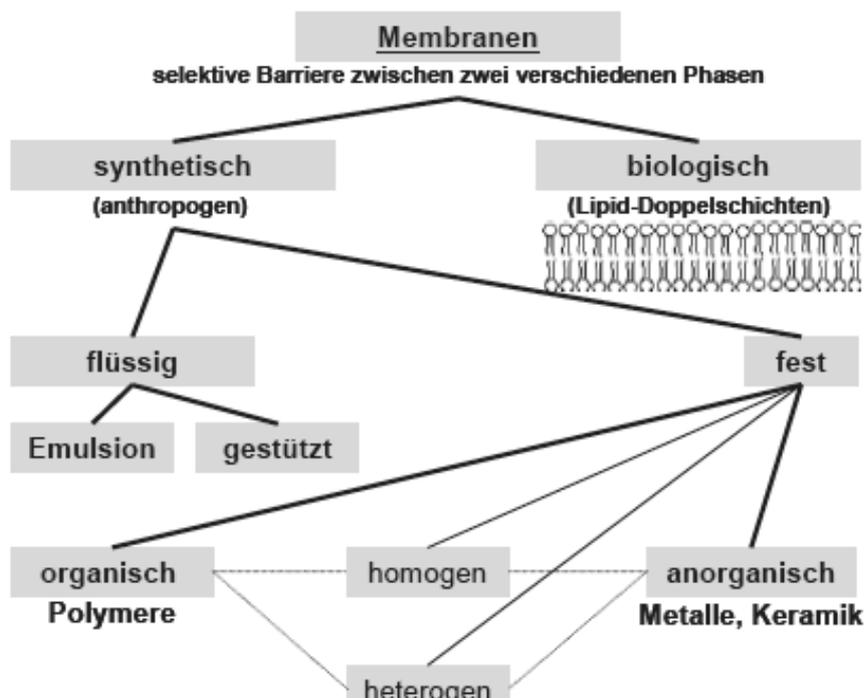


Abbildung 2-3: Allgemeine Klassifizierung von Membranen nach Herkunft und Werkstoffen [11]

Membran muss dem Trennproblem entsprechen und ist abhängig von Stoffgemisch und Verfahren. Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung von Membranen ist ihr Aufbau. Dieser kann symmetrisch (die ganze Membran besitzt die gleichen Eigenschaften) oder asymmetrisch (die Membran besitzt Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften) sein. Weitere Unterscheidungsmöglichkeiten sind die Struktur (Morphologie) der Membran, welche porös oder dicht sein kann und die elektrische Leitfähigkeit. Die Auswahl der korrekten Membran für das Trennproblem ist von erheblicher Wichtigkeit da sich die Eigenschaften in Bezug auf chemische, thermische und mechanische Stabilität, Selektivität und Permeatfluss stark unterscheiden. Die Auswahl der für diese Arbeit verwendeten polymeren, dichten, asymmetrischen Membran wird in Kapitel 3.2.1 genauer erläutert. [11]

Die für diese Arbeit verwendete Membran ist eine Kompositmembran und besteht aus drei unterschiedlichen Schichten. Abbildung 2-4 zeigt den Aufbau der Membran. Grundlage bildet eine, im Verhältnis zu den anderen Schichten, dicke Trägerschicht aus Polyestervlies. Auf dieser befindet sich eine Stützschiicht aus Polyacrylnitril. Diese beiden Schichten sorgen für die mechanische Stabilität der sehr dünnen aktiven Schicht aus 0,5 bis 5 [μm] dickem Polyvinylalkohol. Die Stütz- und Trägerschicht haben trotz ihrer Dicke aufgrund ihrer Porosität keinen maßgeblichen Einfluss auf den Permeatfluss. Die semipermeable, aktive Schicht hingegen hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Permeatfluss und muss deswegen möglichst dünn sein. Die aktive Schicht der verwendeten Membran hat eine Dicke zwischen 2 und 3 [μm].

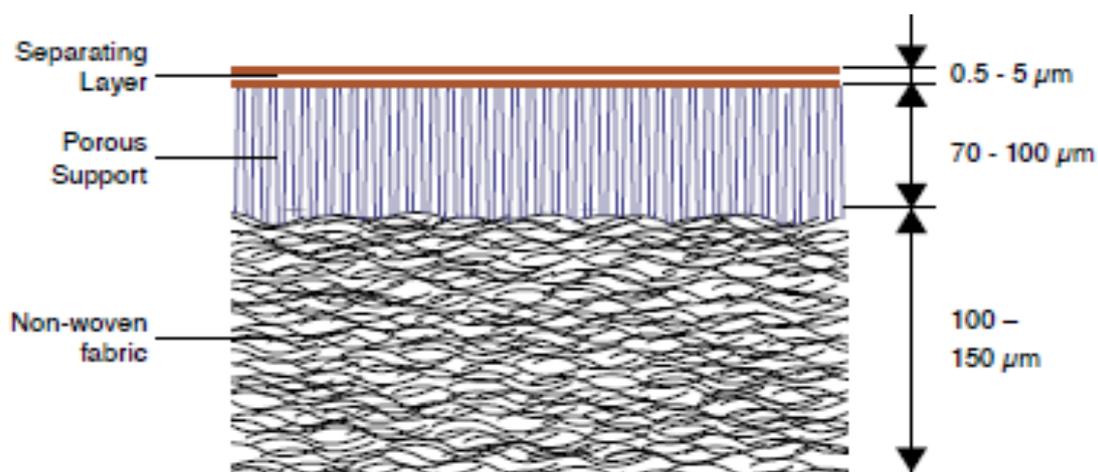


Abbildung 2-4: Aufbau der Kompositmembran Sulzer PERVAP™ [11]

2.1.2 Kenngrößen

Zur Bewertung der Trennleistung, zum Vergleich von Pervaporationsversuchen und zur Modellierung von Permeatflüssen werden mehrere Kenngrößen verwendet, die in diesem Kapitel erklärt werden.

2.1.2.1 Trennfaktor oder Selektivität

Die wichtigste Größe der Pervaporation ist die Selektivität $S_{i,j}$, auch Trennfaktor $\alpha_{i,j}$ genannt. Diese Größe gibt an, wie gut die Membran einen Stoff von einem anderen trennen kann. Die Trennung ist umso besser, je größer $\alpha_{i,j}$ ist; bei $\alpha_{i,j} = 1$ findet keine Trennung statt. Formel (2-1) und (2-2) zeigen die Berechnung für ein binäres Stoffgemisch. Es werden die Molen- oder Massenanteile im Permeat dem Feed gegenübergestellt.

$$S_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{y_i/1 - y_j}{x_i/1 - x_j} = \alpha_{i,j} \quad (2-1)$$

$$S_{i,j} = \frac{w_{i,P}/w_{j,P}}{w_{i,F}/w_{j,F}} = \frac{w_{i,P}/1 - w_{j,P}}{w_{i,F}/1 - w_{j,F}} = \alpha_{i,j} \quad (2-2)$$

Die verwendete Membran unterscheidet zwischen polaren und unpolaren Stoffen. Daher werden für die Berechnung der Selektivität beim Dreistoffgemisch (Methanol, Wasser, Methylacetat), die Molen- oder Massenanteile von Wasser und Methanol (polar) addiert und der Menge an Methylacetat (unpolar) gegenübergestellt. Formeln (2-3) und (2-4) verändern sich im Gegensatz zu (2-1) und (2-2) insoweit, dass der Dividend durch die Summe der Anteile ersetzt wird. [11]

$$S_{i,j} = \frac{\sum y_i/y_j}{\sum x_i/x_j} = \alpha_{i,j} \quad (2-3)$$

$$S_{i,j} = \frac{\sum w_{i,P}/w_{j,P}}{\sum w_{i,F}/w_{j,F}} = \alpha_{i,j} \quad (2-4)$$

2.1.2.2 Modellierung des Permeatflusses

Der Stofftransport durch polymere, dichte Membranen kann mit dem Lösungs-Diffusions-Modell (LDM) beschrieben werden. Die Membran wird dafür in zwei Zonen aufgeteilt, nämlich in die polymere, porenfreie Lösungs-Diffusionsschicht und die poröse Stütz- und Trägerschicht. Weitere Annahmen sind, dass sich die Polymermembran wie eine reale Flüssigkeit verhält, in der sich die Permeanden, Wasser und Methanol, lösen und in Richtung der treibenden Kraft transportiert werden. Die Membran muss als Kontinuum aufgefasst werden, an deren Phasengrenzen ein chemisches Gleichgewicht herrscht und die Kopplung zwischen den Partialflüssen der Permeanden vernachlässigt wird. [11]

Mit diesen Annahmen bildet man die zweite wichtige Kenngröße, den Permeatfluss \dot{j}_i , (2-5). Der Permeatfluss beschreibt die Leistung der Membran und gibt an, wieviel Permeat pro Zeiteinheit bezogen auf die Membranfläche durch die Membran permeiert. Sie lässt sich auch als Quotient der Triebkraft Δp_i zur Widerstandskraft beschreiben. Der Reziprokwert der Widerstandskraft kann weiters als Permeanz Q_i ausgedrückt werden.

$$\dot{j}_i = \frac{\dot{m}_i}{A_{Membran}} = \frac{\Delta p_i}{Widerstand} = Q_i * \Delta p_i \quad (2-5)$$

Die Triebkraft Δp_i wird nach (2-6) berechnet. Der Molenanteil der Komponente im Feed $x_{i,F}$ wird mit dem Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{i,F}$ der Komponente und dem Sättigungsdampfdruck $p_{i,F}^S$ multipliziert. Davon wird der Permeatdruck p_p multipliziert mit dem Molenanteil der Komponente $y_{i,P}$ im Permeat subtrahiert. Der Aktivitätskoeffizient wird nach dem NRTL-Ansatz (Non-Random-Two-Liquid, Aktivitätskoeffizientenmodell, siehe Anhang) berechnet und gibt an, wie stark das Verhalten der Mischung vom ideale Verhalten ($\gamma_i = 1$) abweicht. Der Sättigungsdampfdruck wird mit der Antoinegleichung berechnet, siehe Anhang. Für die Permeatseite wird aufgrund des geringen Drucks von 50 [mbar] angenommen, dass sich das Gas ideal verhält und deshalb der Aktivitätskoeffizient nicht benötigt wird. [4]

$$\Delta p_i = x_{i,F} * \gamma_{i,F} * p_{i,F}^S - y_{i,P} * p_p \quad (2-6)$$

Der Stofftransport und das Trennverhalten durch die Membran kann durch verschiedene Effekte negativ beeinflusst werden. Es kann zu einem Druckverlust im Feed oder Permeat kommen, was zu einem Triebkraftverlust führt. Die poröse Stützschiicht kann einen zu hohen Widerstand verursachen. Es kann zu einer Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente an der Membranoberfläche kommen die eine Diffusion der permeierenden Komponente erschwert. Dieser Effekt nennt sich Konzentrationspolarisation. Sinkt aufgrund der benötigten Verdampfungsenthalpie auf der Feedseite der Membran die Temperatur, erhöhen sich die Wärmetransportwiderstände und der Permeatfluss kann sich erheblich verringern. Man spricht dabei auch von Temperaturpolarisation, die durch ein kontinuierliches Beheizen des Feeds, zum Beispiel über das Membranmodul, verringert werden kann. Erhöht sich der Widerstand oder verringert sich die Triebkraft, führt das zu einer Verringerung des Permeatflusses. [11]

2.1.2.3 Quellungsfaktor, mittlere Permeanz und mittlere Permeabilität

In Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad des Polymers der aktiven Schicht der Membran kommt es zu einer Aufquellung dieser, wenn sie mit dem Feed in Berührung kommt. Um einen stationären Betrieb zu gewährleisten, ist es notwendig die Membran vor den Versuchen aufzuquellen, siehe 3.2.2. Um die Quellung in der Modellierung von Permeatflüssen zu berücksichtigen hat Winkler [4] den Quellungsfaktor S_M als Kenngröße eingeführt. Er berechnet für Membranen des Typs PERVAP™ 4155-70 nach Formel (2-7), wobei a ein Parameter für die Grundquellung der Membran und n ihr Vernetzungsgrad ist. Die Parameter werden nach Forstinger [5] mit $a = 0,1$ und $n = 1$ gewählt und gegebenenfalls angepasst. Da die Quellung der Membran einen Einfluss auf deren Trennwirkung hat, ist es wichtig diesen Einfluss bei der Berechnung des Permeatflusses zu beachten. Formel (2-5) für die Berechnung des Permeatflusses wird dafür mit dem Quellungsfaktor erweitert, siehe (2-8).

$$S_M = a + x_{i,F}^n \quad (2-7)$$

$$\dot{J}_i = Q_i * \Delta p_i * S_M \quad (2-8)$$

Die Permeanz Q_i wird für die Modellierung mit der mittleren membranspezifischen Permeanz \bar{Q}_i ersetzt und es folgt (2-9). Die mittlere Permeanz kann mit Hilfe der erweiterten Permeatflussgleichung und der Quellungstherme für die Komponenten berechnet werden. Aus dem experimentell ermittelten Permeatfluss und einem berechneten Permeatfluss wird die Summe der Fehlerquadrate gebildet. Die mittlere Permeanz der angepassten Permeatflussgleichung wird dabei unter Verwendung eines Startwertes von einem Excel Solver solange verändert, bis das Minimum der Summe der Fehlerquadrate gefunden wird. [4]

$$\dot{J}_i = \bar{Q}_i * \Delta p_i * S_M \quad (2-9)$$

Aus den berechneten mittleren Permeanzen \bar{Q}_i und \bar{Q}_j kann die mittlere Permselectivität $\bar{S}_{i/j}$, (2-10), berechnet werden. Sie dient dem Vergleich von Membranen untereinander und ist annähernd unabhängig von den Betriebsbedingungen. [4]

$$\bar{S}_{i/j} = \frac{\bar{Q}_i}{\bar{Q}_j} \quad (2-10)$$

2.2 Verwendete Chemikalien

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Chemikalien aufgelistet. Die untersuchten binären Mischungen und die untersuchte ternäre Mischung weisen besondere Eigenschaften auf, auf die ebenfalls eingegangen wird.

2.2.1 Methanol

Methanol (MeOH, Methylalkohol oder Holzgeist) mit der Summenformel CH_4O ist eine farblose, giftige, leicht entzündbare, polare Flüssigkeit mit angenehmem bis stechendem Geruch. Als der einfachste Alkohol zählt es zu den wichtigsten und am meisten produzierten organischen Chemikalien. Methanol dient als Ausgangsstoff oder Lösungsmittel für eine Reihe von Prozessen in der chemischen Industrie. Hinlänglich bekannt ist es vor allem durch sein Auftreten in der Produktion von alkoholischen Getränken. Hergestellt wird es ausschließlich aus Synthesegas (Mischung aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid). Tabelle 2-1 fasst die wichtigsten Eigenschaften von Methanol zusammen. [12] [13]

Tabelle 2-1: Stoffeigenschaften von Methanol bei 1 [atm] [13]

Molmasse	32,042	[g/mol]
CAS-Nummer	67-56-1	
Schmelzpunkt	-97,68	[°C]
Siedepunkt	64,7	[°C]
Dichte bei 20 °C	0,7915	[g/cm ³]
Dampfdruck bei 20°C	129	[mbar]
Flammpunkt	9	[°C]
Verdampfungsenthalpie	37,6	[kJ/mol]

2.2.2 Methylacetat

Methylacetat (MeOAc, Essigsäuremethylester oder Methyl ethanoat) mit der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ist eine farblose, leicht entzündbare, schwach polare bis unpolare Flüssigkeit mit fruchtigem Geruch. Es entsteht bei der Veresterung von Essigsäure mit Methanol. Eingesetzt wird es größtenteils als Lösungsmittel in Farben, Lacken und Klebstoffen. Hinlänglich bekannt sind Methylacetat und sein Geruch vor allem durch den Einsatz als Lösungsmittel in Klebstoffen, zum Beispiel UHU. Tabelle 2-2 fasst die wichtigsten Eigenschaften von Methylacetat zusammen. [13] [14]

Tabelle 2-2: Stoffeigenschaften von Methylacetat bei 1 [atm] [13]

Molmasse	74,08	[g/mol]
CAS-Nummer	79-20-9	
Schmelzpunkt	-98,1	[°C]
Siedepunkt	57	[°C]
Dichte bei 20 °C	0,933	[g/cm ³]
Dampfdruck bei 20°C	228	[mbar]
Flammpunkt	-13	[°C]
Verdampfungsenthalpie	32,31	[kJ/mol]

2.2.3 Methylformiat

Methylformiat (MeFo, Ameisensäuremethylester oder Methansäuremethylester) mit der Summenformel $C_2H_4O_2$ ist eine farblose, extrem entzündbare, unpolare Flüssigkeit mit angenehmem Geruch. Es entsteht bei der Veresterung von Ameisensäure mit Methanol, wird industriell aber aus Kohlenstoffmonoxid und Methanol hergestellt. Eingesetzt wird es als Lösungs- und Extraktionsmittel sowie als Riechstoff in der Parfümerie. Tabelle 2-3 fasst die wichtigsten Eigenschaften von Methylformiat zusammen. [13] [15]

Tabelle 2-3: Stoffeigenschaften von Methylformiat bei 1 [atm] [13]

Molmasse	60,05	[g/mol]
CAS-Nummer	107-31-3	
Schmelzpunkt	-100	[°C]
Siedepunkt	32	[°C]
Dichte bei 20 °C	0,97	[g/cm ³]
Dampfdruck bei 20°C	638	[mbar]
Flammpunkt	-27	[°C]
Verdampfungsenthalpie	27,92	[kJ/mol]

2.2.4 Wasser

Wasser, mit der Summenformel H_2O , ist die Grundlage des Lebens und eine der wichtigsten Chemikalien der Erde. Es ist eine farblose, geruch- und geschmacklose, polare Flüssigkeit und für den Menschen ungefährlich und lebensnotwendig. Es findet in fast allen Zweigen der Industrie Anwendung, zum Beispiel als Heiz- oder Kühlmedium, Reinigungsmittel oder Lösungsmittel. Tabelle 2-4 fasst die wichtigsten Eigenschaften von Wasser zusammen. [13]

Tabelle 2-4: Stoffeigenschaften von Wasser bei 1 [atm] [13]

Molmasse	18,02	[g/mol]
CAS-Nummer	7732-18-5	
Schmelzpunkt	0,0	[°C]
Siedepunkt	100	[°C]
Dichte bei 25 °C	0,99705	[g/cm ³]
Dampfdruck bei 20°C	23	[mbar]
Flammpunkt	-	[°C]
Verdampfungsenthalpie	40,08	[kJ/mol]

2.2.5 Besonderheiten der Gemische

Teilweise weisen die untersuchten Gemische der einzelnen Komponenten besondere Eigenschaften auf, die eine Trennung mittels eines üblichen Trennverfahrens schwierig machen. Gerade das Auftreten von Azeotropen erfordert es, alternative Trennverfahren zu untersuchen. Azeotrope treten bei Mischungen auf, die vom idealen Verhalten des Raoult'schen Gesetzes abweichen. Das Raoult'sche Gesetz sagt aus, dass der Partialdruck der Gasphase direkt proportional dem Molenbruch der entsprechenden Komponente in der Flüssigkeit ist. Bei einer idealen Mischung tritt das dann auf, wenn die Wechselwirkungen zwischen zwei gleichen und zwei unterschiedlichen Molekülen annähernd gleich groß sind ($A-A = B-B = A-B$). Kommt es zu einer negativen Abweichung vom Raoult'schen Gesetz, die Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Molekü-

len ist kleiner als bei zwei unterschiedlichen ($A-A / B-B \ll A-B$), entsteht ein Hochsiedeazeotrop. Der Siedepunkt der Mischung liegt über den Siedepunkten der Reinstoffe. Kommt es zu einer positiven Abweichung, die Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Molekülen ist größer als bei unterschiedlichen ($A-A / B-B \gg A-B$), entsteht ein Tiefsiedeazeotrop. Der Siedepunkt der Mischung ist dabei niedriger als die Siedepunkte der Reinstoffe. In azeotropen Punkten entspricht bei Gemischen die Konzentration der Dampfphase der Konzentration der Flüssigphase. In einem xy -Diagramm liegt dort ein azeotroper Punkt, wo die Gleichgewichtskurve die Linie gleicher Konzentration (Diagonale) schneidet. In einem T_{xy} - oder P_{xy} - Diagramm liegt dort ein azeotroper Punkt wo sich die Tau- und Siedelinie berühren. Das führt dazu, dass die Mischung mit einer einfachen Destillation nicht mehr trennbar ist, da die Zusammensetzung der Flüssigphase der Zusammensetzung der Dampfphase entspricht. Zusätzlich unterscheidet man homogene von heterogenen Azeotropen. In einem homogenen Azeotrop sind die Komponenten vollständig mischbar. Bei einem heterogenen Azeotrop sind die Komponenten nicht vollständig mischbar und der azeotrope Punkt befindet sich innerhalb der Mischungslücke. Ob eine Mischungslücke überhaupt entstehen kann, ist abhängig von der Temperatur. Nur wenn sich die Gemischtemperatur zwischen der oberen und unteren kritischen Lösungstemperatur, wenn für dieses Gemisch überhaupt vorhanden, befindet, kann überhaupt eine Mischungslücke auftreten. In der Mischungslücke entmischt sich das Gemisch, da die Wechselwirkungskräfte der Reinstoffmoleküle größer sind als die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der verschiedenen Stoffe und es entstehen zwei Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. [16] [17] [18]

2.2.5.1 Methanol und Methylacetat

Methanol bildet mit Methylacetat ein homogenes Tiefsiedeazeotrop. Bei einem homogenen Tiefsiedeazeotrop hat die Dampfphase dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigphase, ist in diesem Punkt völlig mischbar und die Siedetemperatur liegt unter der Siedetemperatur der Reinstoffe. Der azeotrope Punkt liegt dabei bei einem Methylacetatanteil von etwa 70 [mol%] und einer Siedetemperatur von etwa 54 [°C] (bei $p=1$ [atm]). Abbildung 2-5 zeigt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht und Abbildung 2-6 das T_{xy} -Diagramm dieser Mischung und wurde mittels NRTL-Modell angenähert. [19]

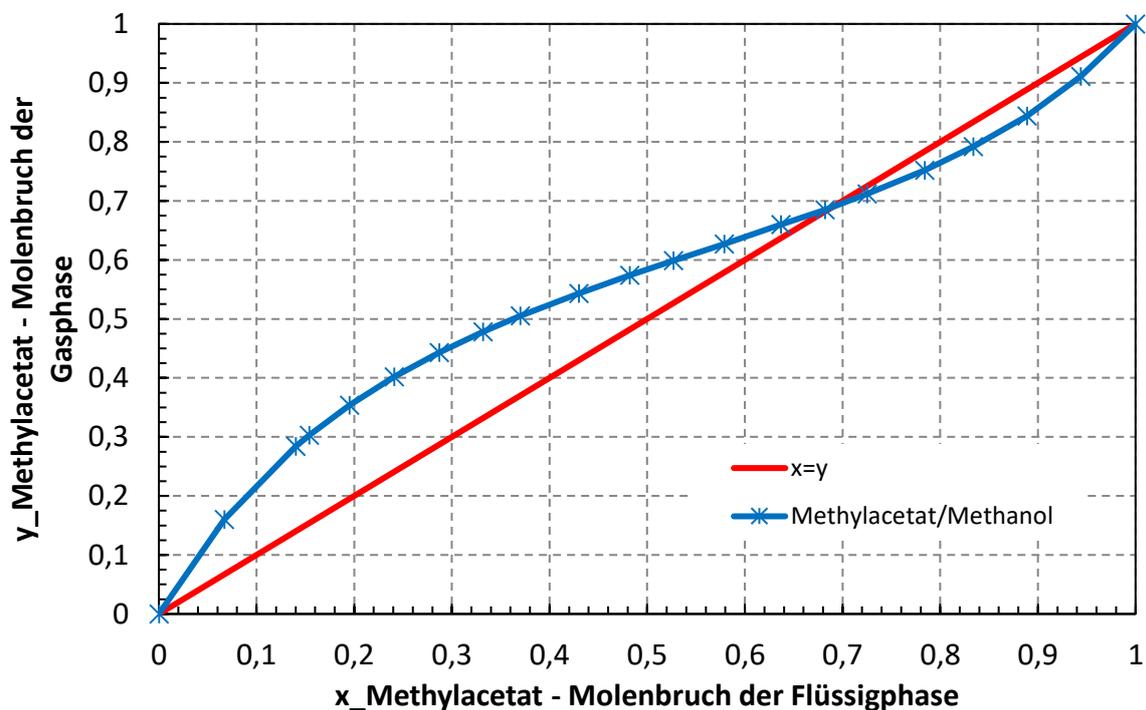


Abbildung 2-5: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches Methanol/Methylacetat bei 1 [atm] mit NRTL [19]

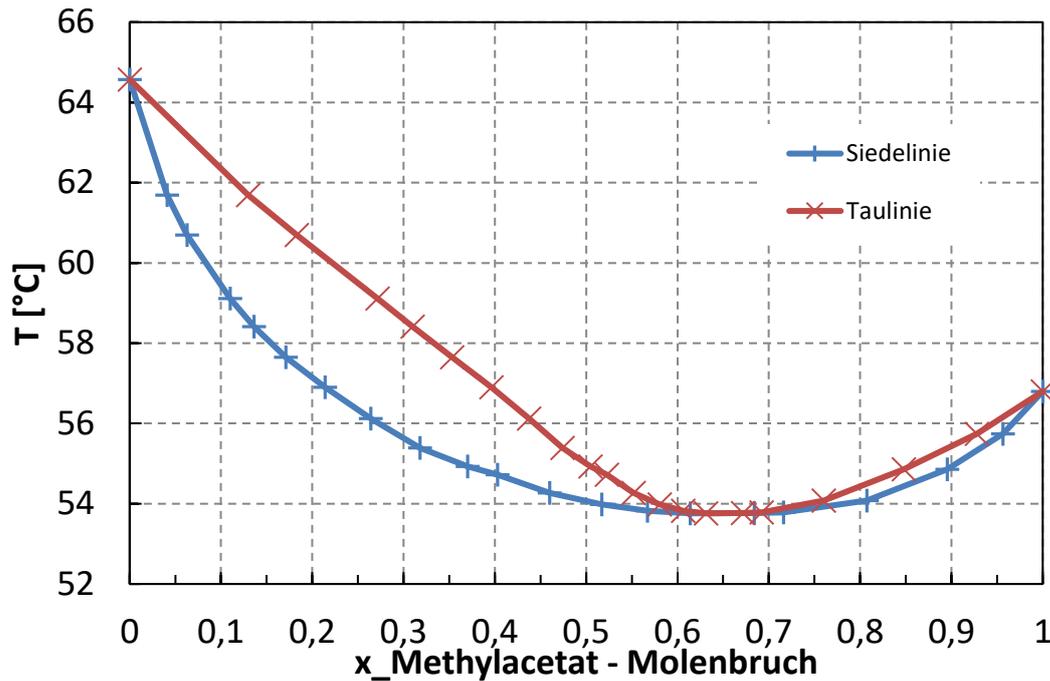


Abbildung 2-6: Txy-Diagramm des Gemisches Methylacetat/Methanol bei 1 [atm] mit NRTL [19]

2.2.5.2 Methanol und Methylformiat

Das homogene Gemisch Methanol/Methylformiat weist keine besonderen Eigenschaften auf. Abbildung 2-7 zeigt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches, bei dem sich kein Azeotrop bildet. Ab 90 [mol%] MeFo nähert sich die Gleichgewichtslinie der Linie gleicher Zusammensetzung an und eine Trennung mittels Destillation funktioniert in diesem Gebiet nur mehr schlecht.

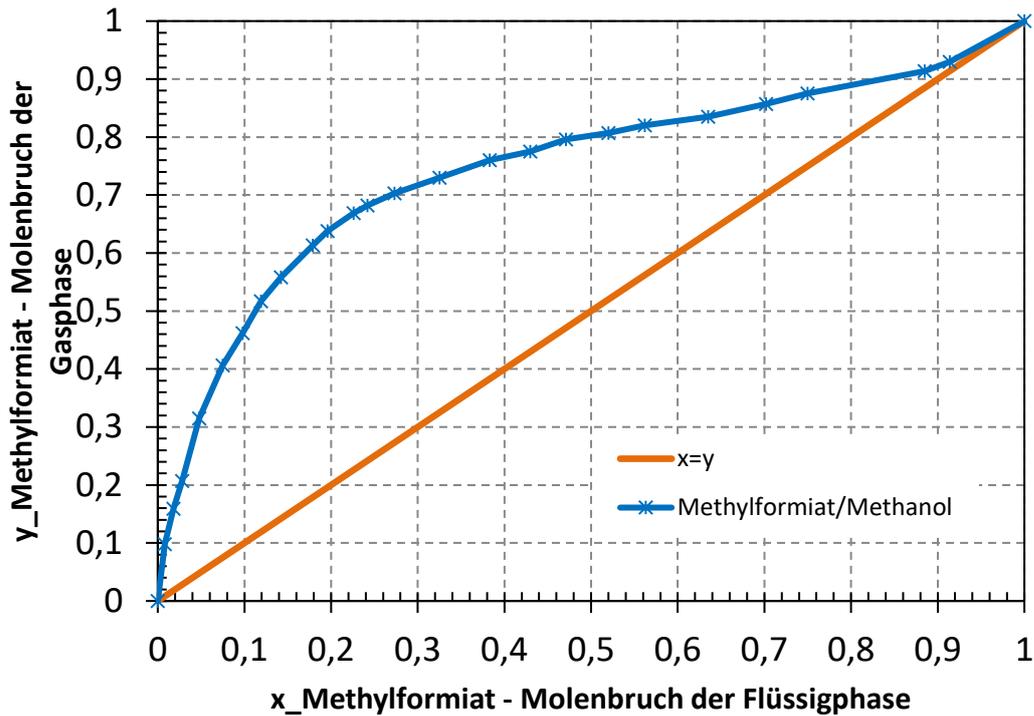


Abbildung 2-7: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches Methanol/Methylformiat bei 1 [atm] mit NRTL [19]

2.2.5.3 Methanol und Wasser

Das homogene Gemisch Methanol/Wasser weist keine besonderen Eigenschaften auf. Abbildung 2-8 zeigt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches, bei dem sich kein Azeotrop bildet. Vergleicht man die Gleichgewichtslinie von MeOH/H₂O mit der des Gemisches MeOH/MeFo so zeigt sich, dass sich das MeOH/H₂O-Gemisch bei hohen H₂O-Konzentrationen besser trennen lässt.

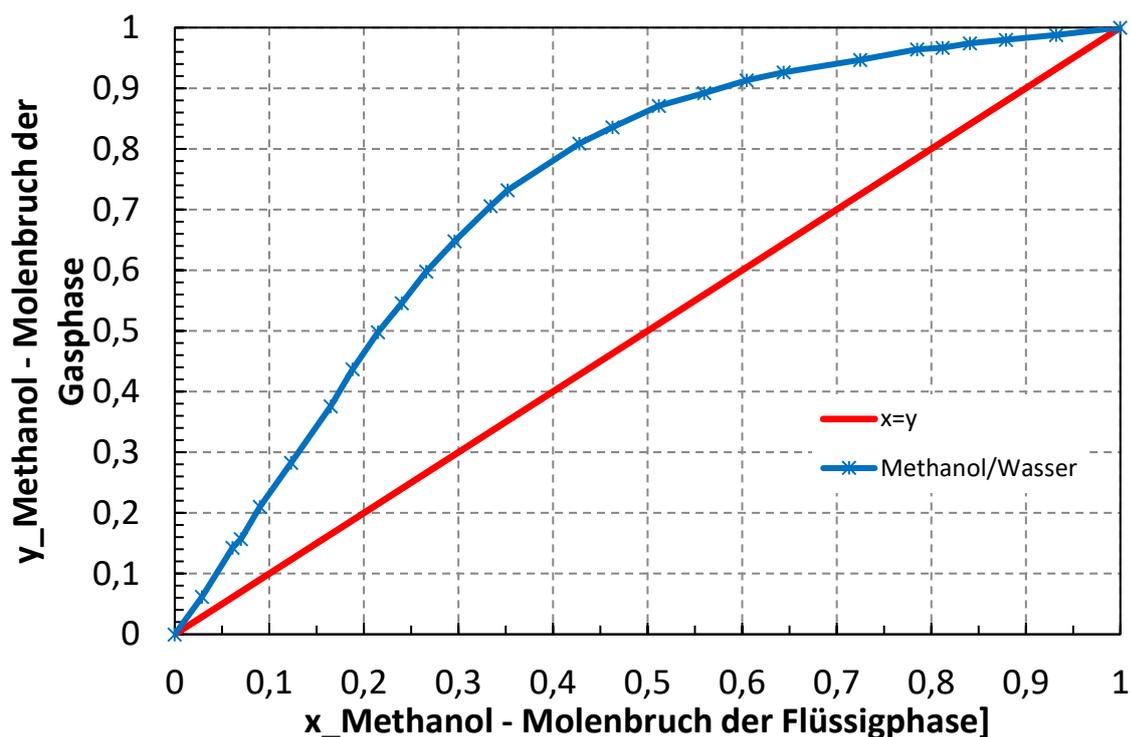


Abbildung 2-8: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches Methanol/Wasser bei 1 [atm] mit NRTL [20]

2.2.5.4 Methanol, Wasser und Methylacetat

Das untersuchte Dreistoffgemisch besitzt zwei binäre Tiefsiedeazeotrope. Beim ersten handelt es sich um das im Kapitel 2.2.5.1 erwähnte homogene Tiefsiedeazeotrop von Methanol und Methylacetat und beim zweiten um ein Tiefsiedeazeotrop, das sich aus der Mischung von Methylacetat mit Wasser bildet. Abbildung 2-10 zeigt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des binären Gemisches Methylacetat/Wasser. Der azeotrope Punkt liegt bei einem Methylacetatanteil von 90 [mol%] und einer Siedetemperatur von 57 [°C], wobei zwischen 8,7 und 75,9 [mol%] eine Mischungslücke auftritt. Der azeotrope Punkt liegt also außerhalb der Mischungslücke und daher besitzt die Mischung ein homogenes Azeotrop. [19] [20]

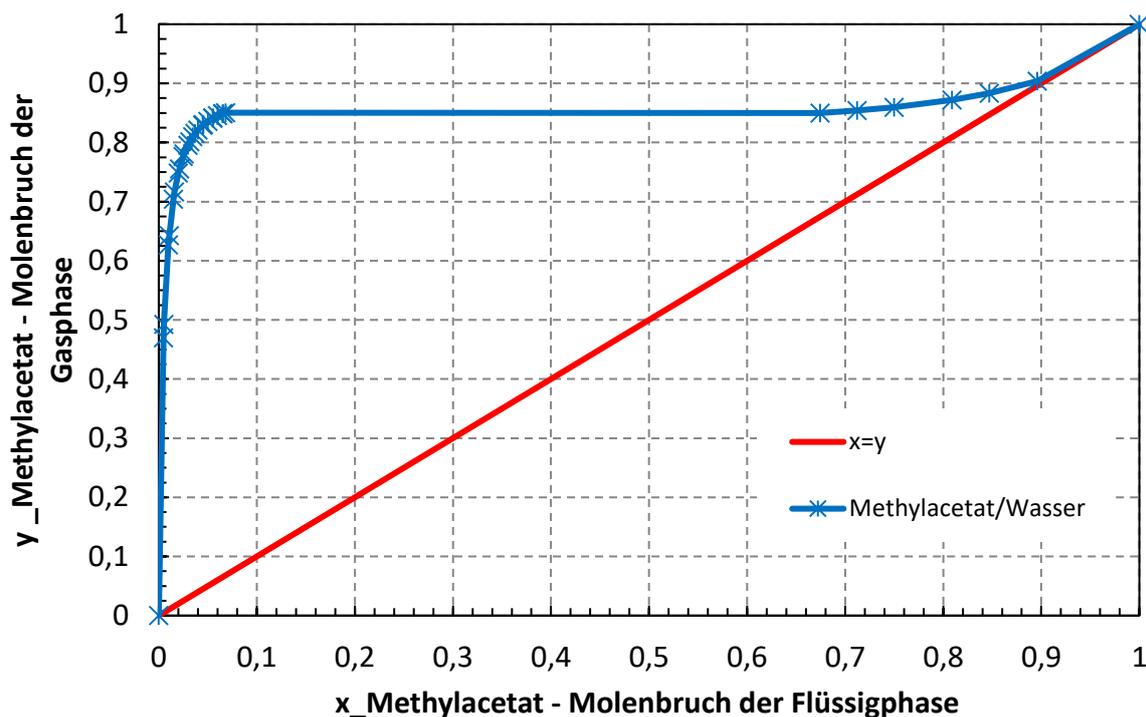


Abbildung 2-10: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches Methylacetat/Wasser bei 1 [atm] mit NRTL [20]

Die Mischungslücke von H_2O und MeOAc ist auch im Dreiecksdiagramm erkennbar. Der schraffierte Bereich des Dreiecksdiagramms in Abbildung 2-9 markiert diese. Bei 25 [°C] und 0 [mol%] MeOH sind 0 bis 24,1 [mol%] MeOAc in H_2O und 0 bis 8,7 [mol%] H_2O in MeOAc lösbar. Erreicht der Anteil von MeOH 10 [mol%] verschwindet die Mischungslücke im Dreistoffgemisch. [21]

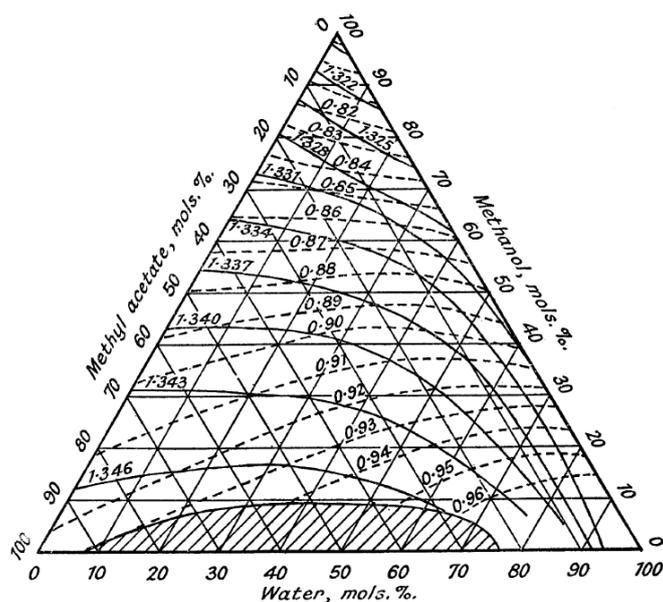


Abbildung 2-9: Dreiecksdiagramm mit Mischungslücke des Gemisches Methanol/Wasser/Methylacetat bei 25 [°C] [21]

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird auf die verwendete Pervaporationsanlage mit Membran und Modul, die Versuchsdurchführung sowie die Analytik der Proben eingegangen.

3.1 Versuchsaufbau

Abbildung 3-1 zeigt die verwendete Pervaporationsanlage und Abbildung 3-2 das Fließbild jener. Die Beschriftungen ① bis ⑩ gelten für beide Abbildungen.



Abbildung 3-1: Verwendete Pervaporationsanlage mit Beschriftung der einzelnen Komponenten [22]

In Punkt ① wird in einem Dreihalskolben der Feed vorgelegt. Die Mikrozahnpumpe (mzr®-7255) ② befördert den Feed über PTFE-Schläuche in den Plattenwärmetauscher ③. Der Wärmetauscher erwärmt den Feed auf die geforderte Versuchstemperatur von 40 [°C]. Als Heizmedium dient für diesen Kreislauf Ethylenglykol. Die Feedpumpe sowie die Pumpe des Heizkreislaufes werden über ein LabVIEW-Programm gesteuert. Nach dem Plattenwärmetauscher tritt der Feed in das Membranmodul ④ ein. Durch den vorliegenden Druckunterschied auf den beiden Membranseiten

kommt es zu einer Auftrennung des Gemisches in ein dampfförmiges Permeat ⑤ und ein flüssiges Retentat ⑥. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, benötigt dieser Phasenübergang Energie. Diese wird durch einen zweiten Heizkreislauf, der das Membranmodul beheizt, bereitgestellt. Als Heizmedium dient in diesem Kreislauf entionisiertes Wasser. Kapitel 3.2 beschäftigt sich mit dem detaillierten Aufbau und der Funktionsweise des Membranmoduls.

Das nun dampfförmige Permeat ⑤ wird in den Kühlfallen ⑦ kondensiert. Je nach Feedzusammensetzung kann die erste Kühlfalle übergangen werden. Sie wird mit Eiswasser gekühlt und nur dann benötigt, wenn der Feed Wasser enthält. Die zweite Kühlfalle befindet sich in einem Kryostaten (LAUDA ECO SILVER RE 1050), der mit dem Kühlmittel Polydimethylphenylsiloxan auf $-45\text{ [}^{\circ}\text{C]}$ gekühlt wird. Wasser würde bei dieser Temperatur trotz des Unterdrucks in den Kühlfallen gefrieren und durch die Ausdehnung die Kühlfallen zerstören und so den Versuchsablauf gefährden. Daher ist es notwendig bei Versuchen mit Wasser zusätzlich die mit Eiswasser gekühlten Kühlfallen zu benutzen. Der Unterdruck wird permeatseitig mit Hilfe eines Nadelventils ⑧ reguliert. Eine Membranvakuumpumpe ⑨ (ILMVAC) erzeugt den benötigten Unterdruck.

Das flüssige Retentat passiert einen 4-Wege-Verteiler, an dem sich eine Druck- und Temperaturmessung befinden. Es wird durch einen weiteren, mit Wasser gekühlten, Wärmetauscher zurück in den Dreihalskolben transportiert. Der Druck der Permeatseite wird hier mittels eines Druckhalteventils ⑩ gehalten. Die Prozessführung als Kreisprozess ist möglich, da die abgeführte Permeatmenge im Vergleich zur Feedmenge vernachlässigbar klein ist. Zusätzlich wird die Feedzusammensetzung vor und nach jedem Versuch überprüft. [22]

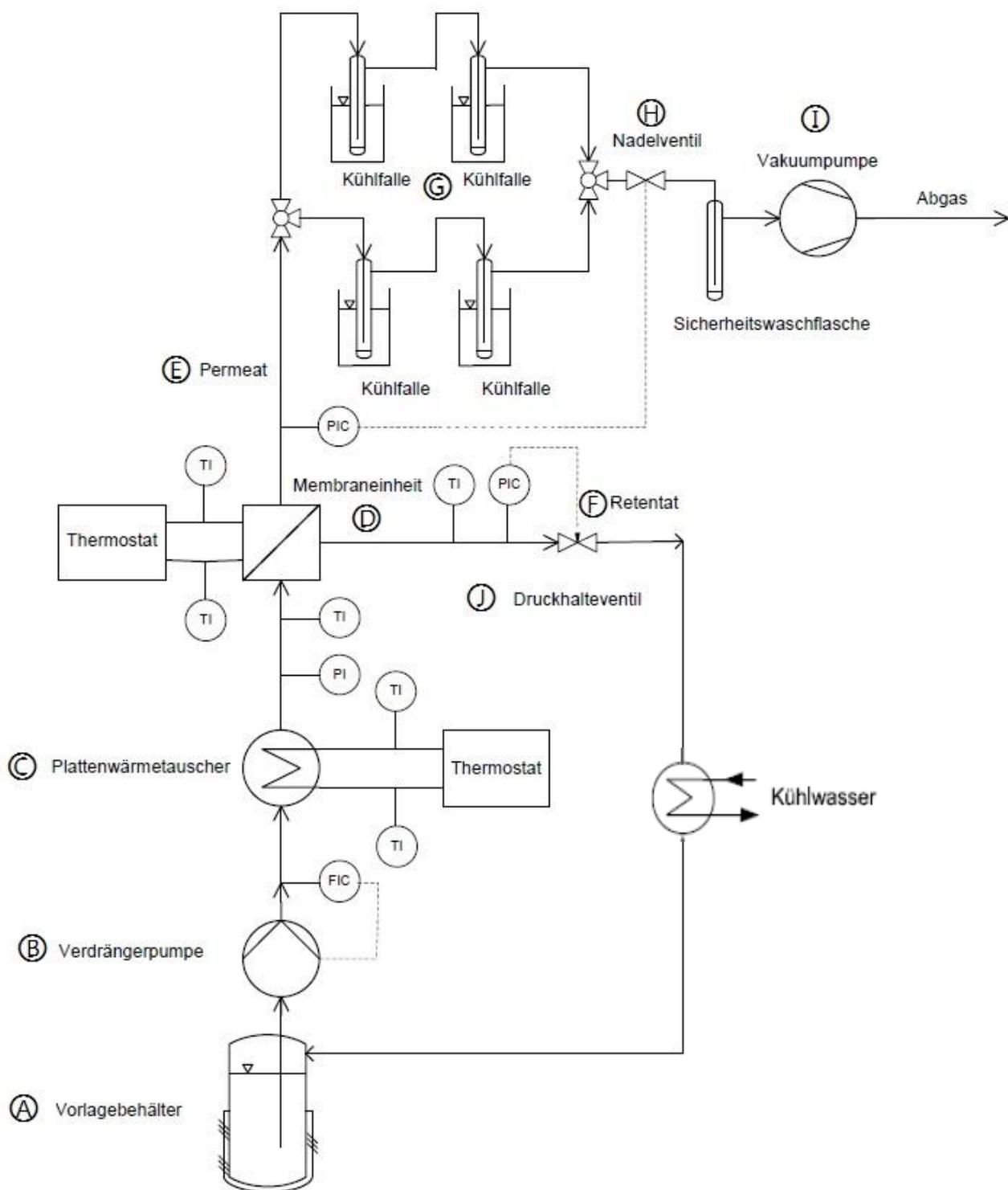


Abbildung 3-2: Fließbild der Pervaporationsanlage [22]

3.2 Membranmodul

Abbildung 3-3 zeigt die einzelnen Bauteile des Membranmoduls.

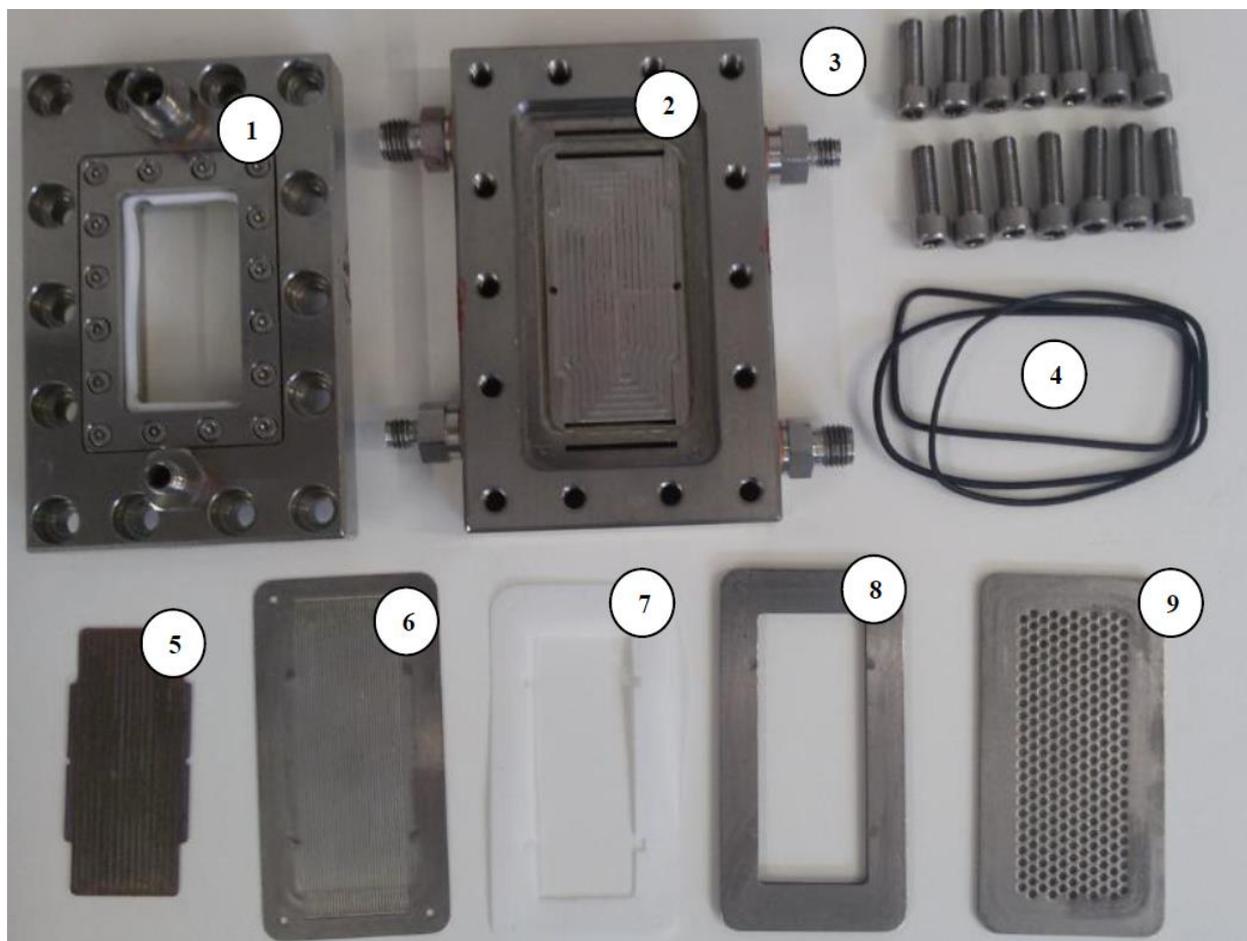


Abbildung 3-3: Einzelne Bauteile des Membranmoduls [24]

Den Grundstein für das Modul bildet eine massive Edelstahlplatte ②. Diese besitzt die Anschlüsse für den Feed, das Retentat und das Heizmedium. Die gefrästen Kanäle der Grundplatte ②, in Kombination mit der ebenso gefrästen Kupferplatte ⑤, bieten eine Möglichkeit für das Heizmedium das Modul im Gegenstrom zum Feed zu durchströmen. Dies ermöglicht eine effiziente Wärmeübertragung.

Mit Hilfe der Rückplatte ⑥, eine dünne Edelstahlplatte mit Kanälen, zusammen mit einer O-Ring-Dichtung ④ wird der Feed vom Heizmedium getrennt. Um den Gemischraum zu vergrößern, wird zuerst ein Teflon-Dichtungsblatt ⑦ und danach ein mit einer O-Ring-Dichtung ④ versehener Edelstahlring ⑧ eingesetzt. Auf diesen Ring mitsamt Dichtung wird die zugeschnittene (4,4 x 8,7 [cm]) Membran gelegt. Die gequollene Membran, siehe Kapitel 243.2.2, muss vorsichtig mit einer Pinzette aus

dem Quellbehälter entnommen werden, um das Risiko einer Beschädigung der nun aufgequollenen, empfindlichen aktiven Schicht der Membran zu minimieren. Die benetzte Membranfläche beträgt $27,5 \text{ cm}^2$. Die Seite mit der aktiven Schicht zeigt dabei in Richtung des Feeds. Auf die Membran wird die Lochplatte ⑨ gelegt. Diese dient als Stütze für die Membran gegen den auftretenden Unterdruck. Auf die Lochplatte wird nun der mit einer weiteren O-Ring-Dichtung ④ versehene Deckel ① gesetzt. Die Platten werden mit 14 Stück M16 Schrauben ⑧ kraftschlüssig verbunden. Abbildung 3-4 zeigt das eingebaute Membranmodul mit dem Auslass für das Permeat ① sowie der Öffnung für die permeatseitige Druckmessung ②. [4]

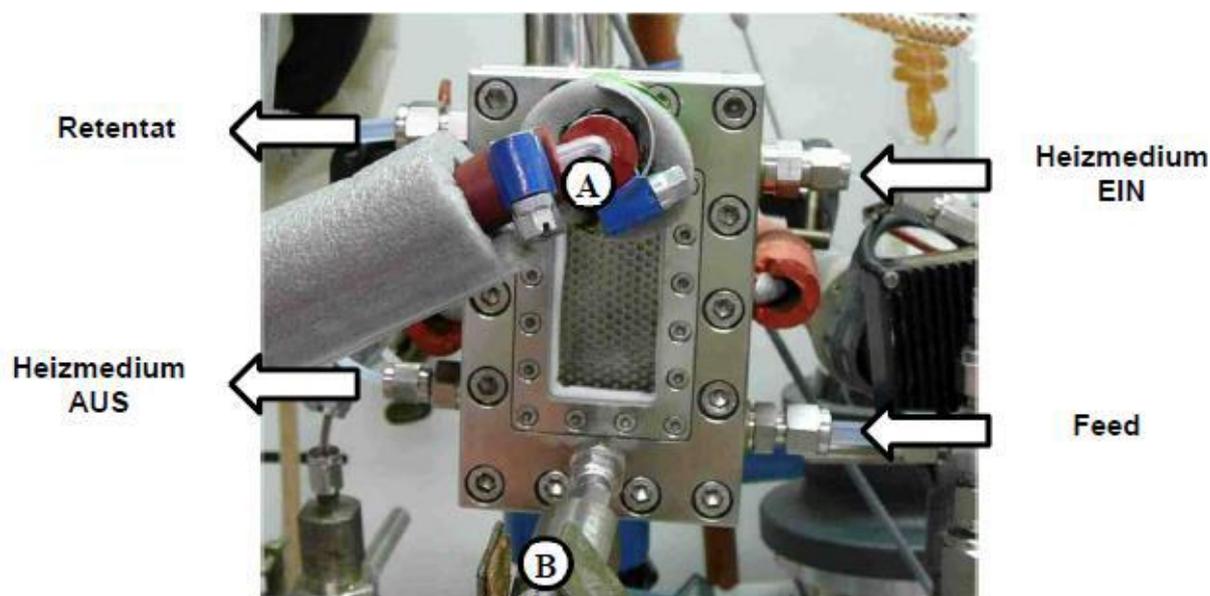


Abbildung 3-4: In der Anlage eingebautes Membranmodul [6]

3.2.1 Membranauswahl

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 ausgeführt, muss die ausgewählte Membran dem Trennproblem entsprechen. Forstinger [5] führte Membranscreenings mit unterschiedlichen Membranen durch und kam zum Entschluss, dass für die Trennprobleme der Chemikalien Methanol und Methylacetat die Membran PERVAP™ 4155-70 (ident mit PERVAP™ 2255-70 der Firma Sulzer Chemtech) am besten geeignet ist. Die aktive Schicht der Membran zeichnet sich dadurch aus, dass durch ihre hydrophile Oberfläche Methylacetat zurückgehalten wird. Bei dieser Membran stehen die zwei wichtigen Kenngrößen, Permeatfluss und Trennleistung, in einem guten Verhältnis zueinander. [11] [23]

3.2.2 Versuchsvorbereitung

Kommt die trockene Membran mit Flüssigkeit in Berührung, dringt diese Flüssigkeit in die Membran ein und es kommt zu einer Volumsvergrößerung. Dieser Vorgang wird Membranquellung genannt. Würde man eine nicht aufgequollene Membran in das Modul einbauen und damit Versuche durchführen, besteht die Gefahr, dass die Membran zu schnell quillt und durch den auftretenden Druckunterschied einreißt und so den Versuch gefährdet. Weiters ist der Permeatfluss bei nicht gequollenen Membranen geringer und nicht konstant. Friesenbichler [6] hat festgestellt, dass eine Membran 72 Stunden lang quellen muss, bevor konstante Betriebsbedingungen gewährleistet werden können. Im Laufe dieser Arbeit wurden auch Quellungsdauern von bis zu 240 Stunden ausgetestet, siehe Kapitel 4.1. Die Membranen wurden dabei immer in Lösungen eingelegt, die dem ersten Versuch jener Membranversuchsreihe entsprachen. Die Membranen waren unterschiedlich lang im Einsatz, maximal aber solange, bis die untersuchten Komponenten in der jeweiligen Versuchsreihe verändert wurden.

Für den Quellungsvorgang wird die zugeschnittene Membran (4,4 x 8,7 [cm]) in einen luftdichten Behälter gelegt und mit Quellungslösung vollständig bedeckt. Dies ist wichtig, da nur so eine gleichmäßige Aufquellung zu erzielen ist. Wird die Membran ins Modul eingebaut, ist darauf zu achten, dass diese währenddessen nicht austrocknet. Trocknet eine Membran nach einer erfolgreichen Quellung aus, entstehen Schäden an der aktiven Schicht und reproduzierbare Versuche sind nicht mehr möglich. Es ist daher auch notwendig die Membran in der Zeit, in der keine Versuche durchgeführt werden, benetzt zu halten.

3.3 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird die Versuchsdurchführung erklärt. Alle durchgeführten Versuche wurden mit einer Feedtemperatur von 40 [°C], einem Feedstrom von 15 [ml/min], einem Feeddruck von 2 [bar] und einem Permeatdruck von 50 [mbar] durchgeführt. Jeder Versuchspunkt wurde, zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit, mindestens zweimal vermessen.

3.3.1 Anfahren der Anlage

Als erstes werden die Hauptschalter der Stromversorgung eingeschalten und der Abzug gestartet. Es wird der Kryostat eingeschaltet, die Heizplatten der Heizkreisläufe auf die gewünschte Temperatur gestellt und das Kühlwasser der Rückflusskühler aufgedreht. Auch wird der Hauptschalter der Vakuumpumpe umgelegt und der Computer mit dem LabVIEW® Steuerungsprogramm hochgefahren.

Während die Heiz- und Kühlmedien die benötigten Temperaturen erreichen, wird das Leergewicht der Kühlfallen bestimmt und in den Kryostaten eingesetzt. Wird ein Versuch mit Wasser durchgeführt, wird das Dewargefäß mit Eis befüllt und eine zweite Kühlfalle vorgeschaltet. Startet eine neue Versuchsreihe, wird das Membranmodul wie in Kapitel 3.2 zusammengesetzt und in die Versuchsanlage eingebaut. Ist das Modul eingebaut, wird der Dreihalskolben – die Zusammensetzung der Lösung entspricht dabei dem durchzuführenden Versuch – eingespannt. Alle Ventile werden geöffnet, auf die Anfahrtskühlfallen gestellt und im LabVIEW® Programm können die Pumpen gestartet werden. Während diesem Aufheizvorgang wird mit Hilfe des Druckhalteventils der feedseitige Druck auf den gewünschten Wert eingestellt. Kurz vor Erreichen der Betriebstemperatur kann auch die Vakuumpumpe gestartet werden und der permeatseitige Druck mit dem Nadelventil eingestellt werden. Haben alle Parameter die gewünschten Werte erreicht, muss die Anlage für mindestens 30 Minuten, wenn eine neue Membran eingebaut wurde für mindestens 60 Minuten, konditioniert werden.

3.3.2 Stationäre Phase und Probenahme

Ist die benötigte Konditionierzeit von 30 bzw. 60 Minuten vorüber, kann mit dem Versuch gestartet werden. Die Feedpumpe wird ausgeschaltet und der Dreihalskolben mit Konditionierlösung gegen einen Dreihalskolben mit der Versuchslösung (mindestens 200 [g]) ersetzt. Dieser Tausch muss zügig durchgeführt werden um die Parameter der Anlage nicht negativ zu beeinflussen. Taucht der Ansaugschlauch ordnungsgemäß in die Versuchslösung ein, kann die Feedpumpe wieder aktiviert werden. Möglichst simultan wird die Protokollierung der Versuchsparameter im LabVIEW® Programm gestartet und die Dreiwegehähne auf die Versuchskühlfallen gestellt. Während der 90-minütigen Versuchsdauer müssen alle Parameter im Auge behalten werden, da Ab-

weichungen die Ergebnisse beeinflussen. Nach Ablauf der Versuchszeit wird die Protokollierung gestoppt und die Dreiwegehähne wieder auf die Anfahrkühlfallen umgestellt. Die Kühlfallen werden vorsichtig belüftet, indem man zuerst die Verbindungsschläuche in Richtung Membranmodul öffnet. Danach werden die Verbindungsschläuche der Versuchskühlfallen gelöst und die Kühlfallen werden sogleich verschlossen, um die Probenzusammensetzung nicht zu beeinflussen. Die Kühlfallen werden ausgebaut, von Kühlmittelrückständen befreit und verwogen. Pro Kühlfalle werden zwei Proben für den Gaschromatographen entnommen, wobei eine davon als Sicherung dient. Die Kühlfallen werden gereinigt und getrocknet und wieder in die Anlage eingebaut. Da jeder Versuchspunkt doppelt bestimmt wird, kann im Anschluss an den ersten Versuch der zweite analog durchgeführt werden.

3.3.3 Abschalten der Versuchsanlage

Nach erfolgreicher Durchführung der beiden Versuche eines Versuchspunktes muss die Anlage korrekt abgeschaltet werden. Hier ist es besonders wichtig, ein Austrocknen der Membran zu verhindern. Dafür wird ein Dreihalskolben mit einer Lösung eingesetzt, deren Zusammensetzung der des nächsten Versuchs entspricht. Die Anlage wird mit dieser Lösung solange gespült, bis sich die Temperatur wieder normalisiert hat. Ist dies geschehen, werden alle Pumpen, der Kryostat, die Vakuumpumpe und der Kühlwasserzulauf deaktiviert und abgedreht. Danach wird das Druckhalteventil geschlossen und über eine optische Kontrolle der Plastikschläuche sichergestellt, dass das Membranmodul mit Flüssigkeit gefüllt ist und durch den Ansaugschlauch keine Luft eindringen kann. Am Ende wird der Computer heruntergefahren, der Abzug ausgeschaltet und die Hauptschalter der Stromzufuhr umgelegt.

3.4 Analytik

Die Analyse der gezogenen Proben wird mit einem Gaschromatographen (SHIMADZU 2010 Plus) durchgeführt. Dieser besitzt zwei unterschiedliche Detektoren. Einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und einen Flammenionisationsdetektor (FID). Der WLD vergleicht die Wärmeleitfähigkeit der Probe mit einer Referenzgasphase. Der FID ionisiert die zu untersuchenden Proben und misst ihre elektrische Leitfähigkeit. Die Messgenauigkeit des FID ist genauer als die des WLD. Es ist jedoch nicht möglich die

Konzentration von Wasser mit dem FID zu bestimmen. Alle Proben ohne Wasser wurden deswegen mit dem FID ausgewertet, jene mit Wasser zusätzlich mit dem WLD. Tabelle 3-1 zeigt die wichtigsten Parameter des Gaschromatographen sowie den Temperaturzyklus der Trennsäule. Im Laufe der durchgeführten Versuche wurde der Gaschromatograph mehrmals neu kalibriert.

Tabelle 3-1: Betriebsbedingungen des verwendeten Gaschromatographen

Säule	ZB-WAXplus (ID: 588825) Länge 60 [m] Innerer Durchmesser 0,32 [mm] Schichtdicke 50 [µm]		
Trägergas	Helium		
Detektoren	FID bei 250 [°C] WLD bei 250 [°C], 70 [mA]		
Probentemperatur	5 [°C]		
Injektionsmenge	0,3 [µl]		
Injektionstemperatur	250 [°C]		
Temperaturprogramm im Ofen	Aufheizrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
	-	50	3
	8	200	4

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche diskutiert. Es wird der Einfluss der Quellungsdauer auf den Permeatfluss, die binären Stoffsysteme Methanol/Wasser, Methanol/Methylacetat und Methanol/Methylformiat sowie das ternäre Stoffgemisch Methanol/Wasser/Methylacetat präsentiert. Alle Versuche wurden mit einer konstanten Feedtemperatur von 40 [°C], einem konstanten Feeddruck von 2 [bar], einem konstanten Feedvolumenstrom von 15 [ml/min] und einem konstanten Permeatdruck von 50 [mbar] durchgeführt. Die Versuchsdauer belief sich pro Versuch auf 90 Minuten. Es wurde die Membran PERVAP™ 4155-70 der Firma DeltaMem AG (ident mit PERVAP™ 2255-70 der Firma Sulzer Chemtech) verwendet. Jede untersuchte Feedzusammensetzung wurde mindestens doppelt bestimmt. Für die binären Stoffgemische wurden Zusammensetzungen von 0 bis 100 [w%] in 10% Schritten untersucht. Für das ternäre Stoffgemisch wurden ausgewählte Punkte untersucht, siehe Kapitel 4.5. Zur vereinfachten Vergleichbarkeit sind die folgenden Diagramme der binären und ternären Versuche auf molare Größen bezogen. Die massenbezogenen Diagramme befinden sich im Anhang.

4.1 Quellungseinfluss

Wie bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnt, werden die Membranen für 72 Stunden in eine Quellung eingelegt, um einen konstanten Permeatfluss zu gewährleisten. Friesenbichler [6] testete geringere Einlegedauern und kam zum Ergebnis, dass mindestens 72 Stunden notwendig sind, um konstante Permeatflüsse zu gewährleisten. In dieser Arbeit wurden auch Einlegedauern von 72 bis 240 Stunden ausgetestet. Längere Einlegedauern ermöglichen es Membranen vorzubereiten und im Falle eines Ausfalls der eingebauten Membran eine Reservemembran bereitzustellen, die aber je nach Versuchsstand eine längere Einlegedauer als 72 Stunden aufweist. Außerdem waren die Membranen auch nach dem Einbau in das Membranmodul immer mit Flüssigkeit in Berührung um ein Austrocknen der Membran zu verhindern. Die Membranen wurden für unterschiedliche Zeitintervalle in eine Mischung aus 50 [w%] MeOH und 50 [w%] MeOAc eingelegt und mit den für diese Arbeit typischen Anlagenparametern untersucht. Die maximale Quellung der Membran wird nach 3 Tagen erreicht und eine weitere Aufweitung der Quervernetzung der aktiven Schicht kann nicht beobachtet werden. Abbildung 4-1 zeigt den Gesamtpermeatfluss sowie den MeOH-Permeatflusses in [g/h]

für Membranen, die einer unterschiedlichen Quellungsdauer ausgesetzt waren. Die Gesamtpermeatflüsse schwanken dabei um etwa 5 % um einen Mittelwert von 63,4 $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]$ und um 5% um einen Mittelwert von 53,3 $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]$ für den MeOH-Permeatfluss. Diese Schwankungsbreite ist für die durchgeführten Versuche akzeptabel. Es können also Quellungsdauern bis 240 Stunden realisiert werden.

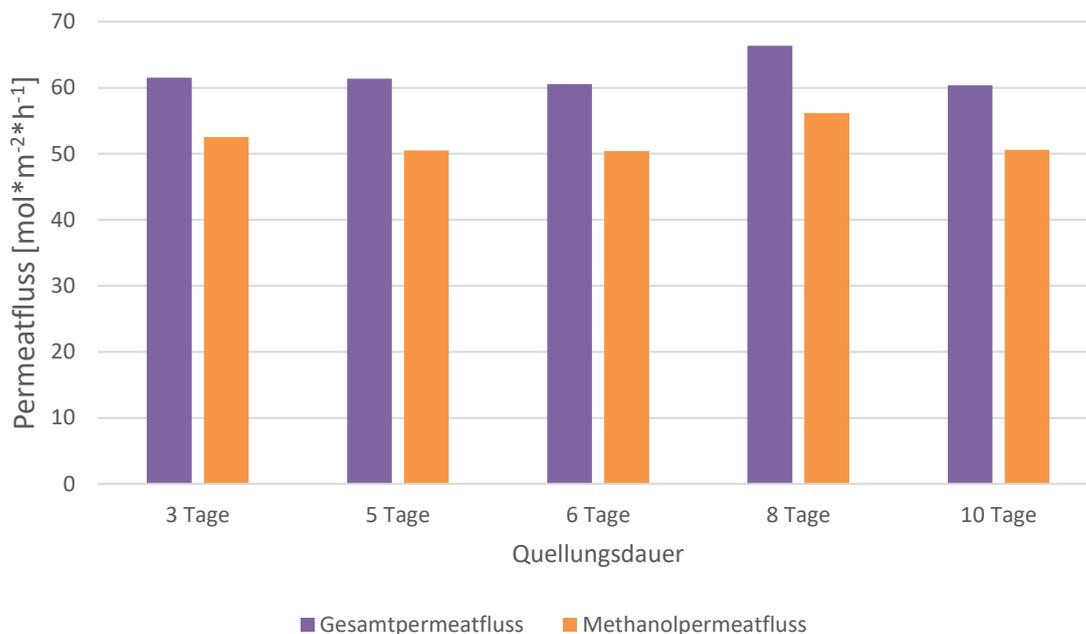


Abbildung 4-1: Einfluss der Membranquellungsdauer auf den Gesamtpermeatfluss und Methanolpermeatfluss bei $T=40$ $[\text{°C}]$, $p_F=2$ $[\text{bar}]$, $p_P=50$ $[\text{mbar}]$ Feedstrom= 15 $[\text{ml}/\text{min}]$; Membran PERVAP™ 4155-70; Feed mit 50 $[\text{w}\%]$ MeOH und 50 $[\text{w}\%]$ MeOAc

4.2 Binäres Gemisch Methanol/Methylacetat

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem binären Stoffgemisch Methanol/Methylacetat. Die Versuche für dieses Stoffgemisch wurden nach Tabelle 4-1 durchgeführt. Es wurde eine Membran (M1) für alle Versuche verwendet. Diese wurde vor Beginn der Versuchsreihe für 240 Stunden in eine Mischung aus 50 $[\text{w}\%]$ MeOH und 50 $[\text{w}\%]$ MeOAc eingelegt. Für den Versuch mit reinem MeOH wurden die Daten der Membran M5 verwendet.

Tabelle 4-1: Reihenfolge und Feedzusammensetzung der Versuche für das binäre Gemisch MeOH/MeOAc

Versuchsnummer	[w%]		[mol%]		
	MeOH	MeOAc	MeOH	MeOAc	
V35	50	50	70	30	M1
V36	40	60	61	39	
V37	30	70	50	50	
V38	20	80	37	63	
V39	10	90	20	80	
V40	0	100	0	100	
V41	60	40	78	22	
V42	70	30	84	16	
V43	80	20	90	10	
V44	90	10	95	5	
V59	100	0	100	0	

4.2.1 Permeatfluss

Abbildung 4-2 zeigt den Verlauf des Gesamt-, MeOH- und MeOAc-Permeatflusses in Abhängigkeit von der MeOH-Feedkonzentration. Im Bereich einer MeOH-Feedkonzentration zwischen 0 und 50 [mol%] steigt die Menge von MeOH im Permeat von 0 auf 32,88 [mol*m⁻²*h⁻¹]. Ab einer MeOH-Feedkonzentration von 50 [mol%] kommt es durch das stärkere Aufquellen der Membran zu einer Erhöhung des MeOH-Permeatflusses von rund 340% auf einen Wert von 111,65 [mol*m⁻²*h⁻¹] bei einer MeOH-Feedkonzentration von 100 [mol%]. Die Menge an MeOAc im Permeat erhöht sich trotz der stärkeren Quellung nicht mit steigender MeOH-Feedkonzentration. Die Barrierewirkung der aktiven Schicht gegenüber dem unpolaren MeOAc bleibt über den gesamten untersuchten Konzentrationsverlauf bestehen. Selbst bei einem reinen MeOAc Feed kommt es lediglich zu einer Permeatmenge von 18,85 [mol*m⁻²*h⁻¹] an reinem MeOAc. Dieser Wert sinkt mit steigender MeOH-Konzentration auf einen Wert von 1,95 [mol*m⁻²*h⁻¹] bei einer MeOH-Feedkonzentration von 90 [mol%], während dabei der Anteil von MeOH im Permeat stetig steigt. Die Menge an MeOAc im Permeat verringert sich zwischen einer MeOH-Feedkonzentration von 0 bis 50 [mol%] nur gering und annähernd

linear von 18,85 auf 16,1 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]. Das entspricht einer Reduktion um 15%. Der maximale Gesamtpermeatfluss beträgt 111,65 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] bei einer MeOH-Feedkonzentration von 100 [mol%]

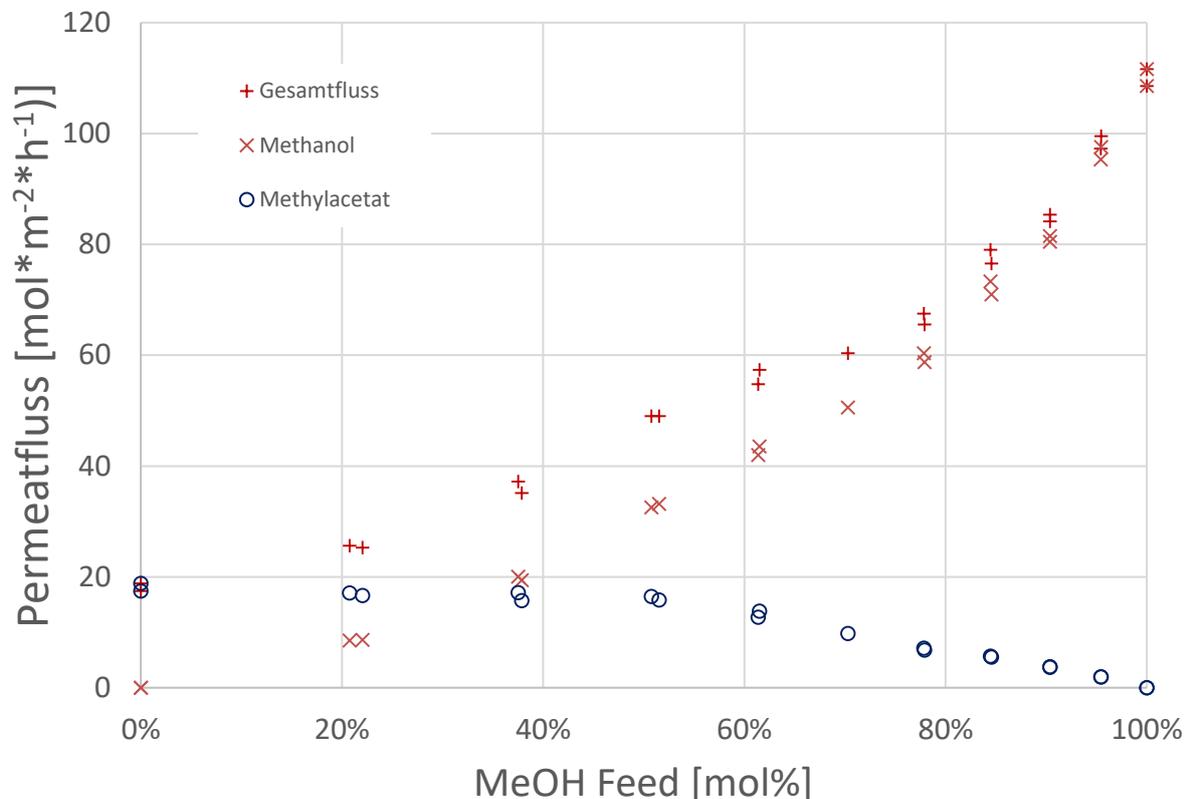


Abbildung 4-2: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei $T=40$ [$^{\circ}\text{C}$], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAPTM 4155-70

Scharf [24] führte Versuche bei einer MeOH-Feedkonzentration von 50 [w%] und einer Feedtemperatur von 50 [$^{\circ}\text{C}$] mit demselben Membrantyp bei sonst gleichen Versuchsbedingungen durch. Durch die um 10 [$^{\circ}\text{C}$] höhere Feedtemperatur und die daraus resultierende höhere Triebkraft erreicht Scharf bei dieser Feedkonzentration einen Gesamtpermeatfluss von maximal 2,61 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$], wohingegen in dieser Arbeit ein maximaler Gesamtpermeatfluss von 2,34 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] erreicht wird.

4.2.2 Trennfaktor und Permeatzusammensetzung

Wie bereits in Kapitel 2.2.5.1 erwähnt, bildet MeOH mit MeOAc ein homogenes Tiefsiedeazeotrop. Abbildung 4-3 zeigt das Trennverhalten des Gemisches MeOH/MeOAc. Die Darstellung des Diagramms ähnelt der eines McCabe-Thiele-Diagramms. Zusätzlich zum Dampf-Flüssig-Gleichgewicht und der Linie gleicher Zusammensetzung wird die Konzentration von MeOH im Permeat über der Konzentration im Feed aufgetragen. Befindet sich ein Punkt auf der 45°-Linie, dann ist die Konzentration von MeOH im Permeat gleich hoch wie im Feed. Es hat also keine Trennung stattgefunden. Umso weiter ein Punkt von der 45°-Linie entfernt ist, umso besser hat die Trennung stattgefunden. Für eine zugänglichere Darstellung wird durch die experimentell bestimmten Punkte eine Trendlinie gelegt. Die Konzentration von MeOH im Permeat ist für jeden untersuchten Messpunkt größer als die MeOH-Feedkonzentration. Es findet also bei

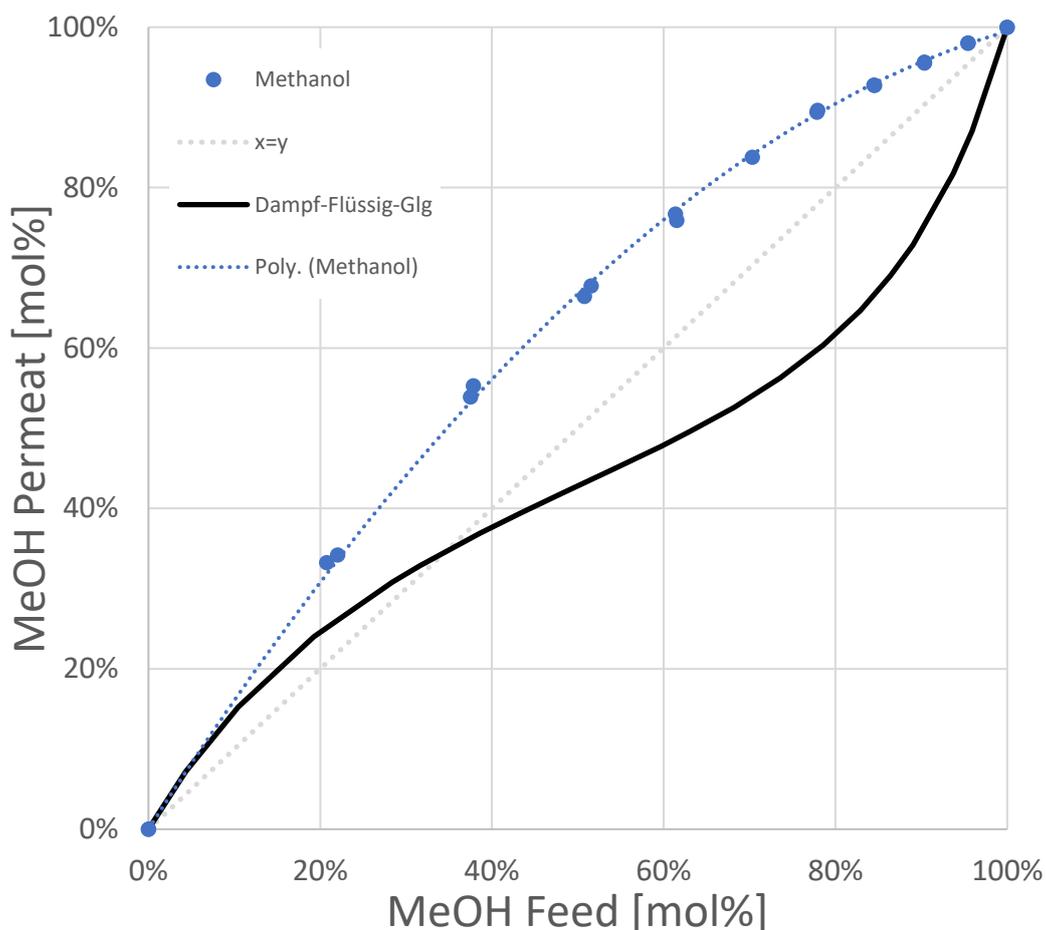


Abbildung 4-3: Trennverhalten des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70, Berechnung des VLE mittels NRTL bei $p=1$ [atm]

jeder MeOH-Feedkonzentration eine Anreicherung von MeOH im Permeat statt und so ist es auch möglich, den azeotropen Punkt bei ca. 35 [mol%] zu überwinden.

Abbildung 4-4 zeigt den Verlauf des Trennfaktors des binären Gemisches MeOH/MeOAc. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass eine Auftrennung des Gemisches über den gesamten Konzentrationsverlauf möglich ist, da der Trennfaktor immer größer als 1 ist. Für Konzentrationen zwischen 20 und 62 [mol%] bleibt der Trennfaktor annähernd konstant und es kommt nur zu einem geringen Anstieg des Trennfaktors von minimal 1,84 auf 2,07 bei 61 [mol%]. Der Trennfaktor steigt zwischen 61 [mol%] und 78 [mol%] von 2,07 auf sein Maximum von 2,45. Ab 78 [mol%], mit steigender Konzentration, verändert sich der Trennfaktor nur mehr gering und bleibt annähernd konstant. Er schwankt um 4% um den Wert 2,36. Mit steigender MeOH-Feedkonzentration, also auch stärkerer Aufquellung der Membran, nimmt der Trennfaktor zu. Die Barrierewirkung der Membran gegenüber MeOAc bleibt über den gesamten Konzentrationsverlauf bestehen und wird durch das Aufquellen der Membran nicht beeinträchtigt. Der Trennfaktor erhöht sich durch den größeren Permeatfluss und die bestehende Barrierewirkung sogar leicht. Ein höherer Trennfaktor bei geringerer MeOH-Feedkonzentra-

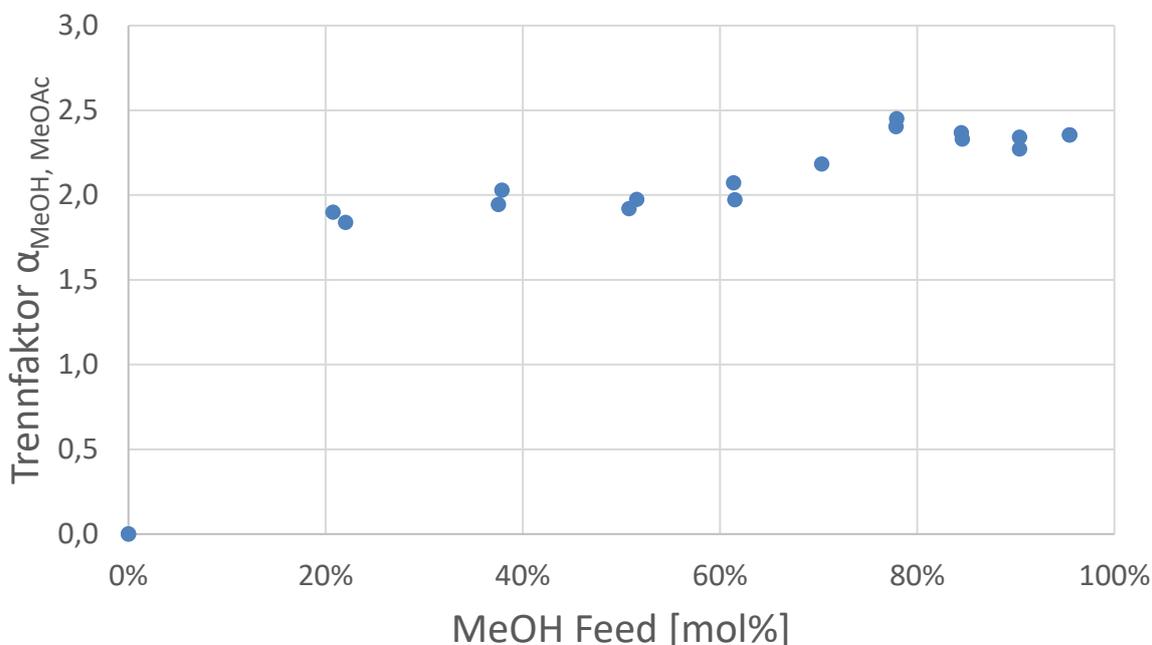


Abbildung 4-4: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar], Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

tion, wie Friesenbichler [6] ihn beobachtet hat, kann bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür könnte die bereits vorgequollene Membran sein. Wie bereits in Tabelle 4-1 dargestellt, wurde eine vorgequollene Membran für alle Versuche verwendet und die Reihenfolge der Versuche folgte nicht der steigenden MeOH-Feedkonzentration.

4.2.3 Modellierung der Permeanz und mittleren Permselektivität

Für die Modellierung der Permeanz und mittleren Permselektivität muss zuerst die Triebkraft nach Formel (2-6) berechnet werden. Der Verlauf der Triebkraft, Abbildung 4-5, deckt sich weitgehend mit dem Verlauf des Permeatflusses, siehe Abbildung 4-2. Die Triebkraft steigt für MeOH und sinkt für MeOAc mit steigender MeOH-Konzentration im Feed. Die Triebkraft von MeOAc sinkt im Bereich von 0 bis 60 [mol%] MeOH im Feed stärker als der Permeatfluss, siehe Abbildung 4-2. Dies hängt damit zusam-

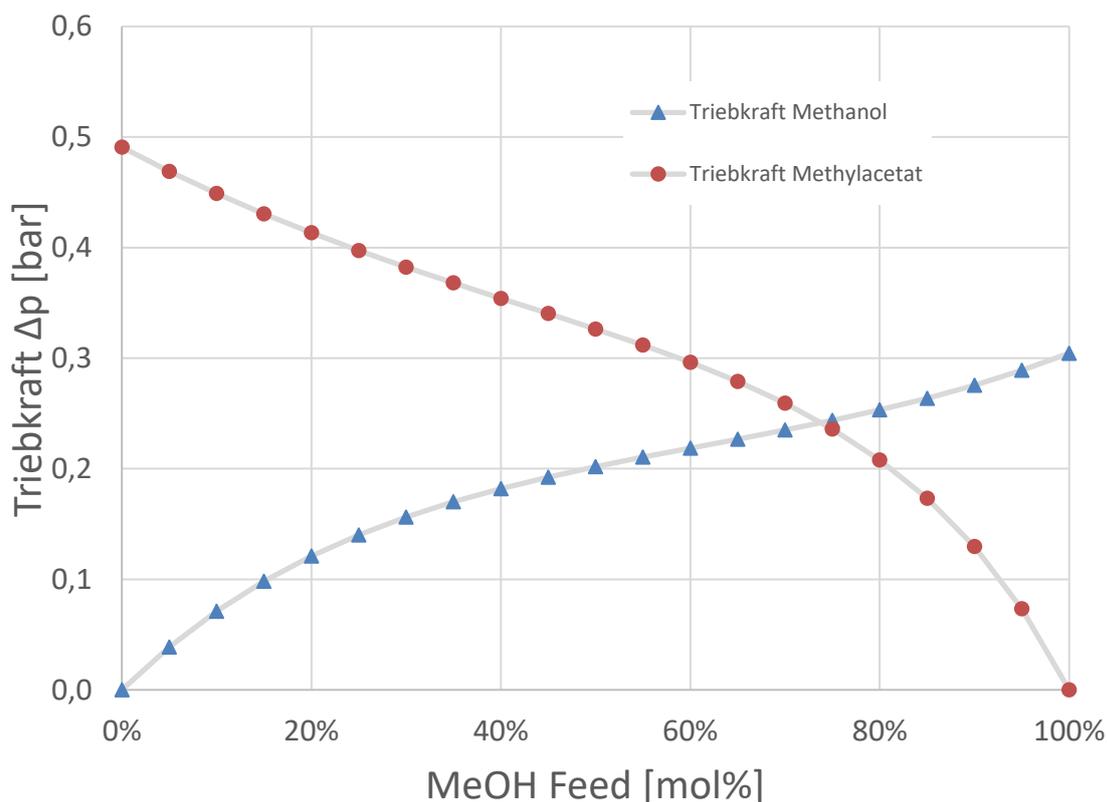


Abbildung 4-5: Verlauf der Triebkraft für die einzelnen Komponenten im binären Gemisch MeOH/MeOAc bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

men das bei hohen MeOAc-Konzentrationen die Barrierewirkung der Membran gegenüber dem MeOAc stärker ist als die durch eine hohe MeOAc-Konzentration auftretende Triebkraft. Für den MeOH-Permeatfluss ergibt sich durch die stärkere Quellung bei steigender MeOH-Feedkonzentration ein Permeatflussverlauf der stärker ansteigt als der Verlauf der Triebkraft.

Mit der Triebkraft und dem in Kapitel 2.1.2.3 beschriebenen Vorgehen können die mittleren membranspezifischen Permeanzen für die einzelnen Komponenten berechnet werden. Aus diesen kann wiederum die Permselectivität berechnet werden. Dies geschieht mit Hilfe der Formel (2-9). Forstinger [5] hat das Stoffgemisch, mit derselben Membran, bei $T=50$ [°C], $p_F=1,5$ [bar], $p_P=150$ [mbar] bei sonst identen Versuchsbedingungen untersucht und die Parameter für Grundquellung und Vernetzungsgrad mit $a=0,1$ und $n=1$ festgelegt. Abbildung 4-6 zeigt den Verlauf der modellierten und experimentell bestimmten Permeatflüsse der einzelnen Komponenten, wenn die Parameter nach Forstinger [5] mit $a=0,1$ und $n=1$ gewählt werden. Die Modellierung für MeOH ist zufriedenstellend und entspricht annähernd den experimentellen Werten. Die Modellierung des MeOAc-Permeatflusses ist für geringe MeOH-Konzentration zu hoch und

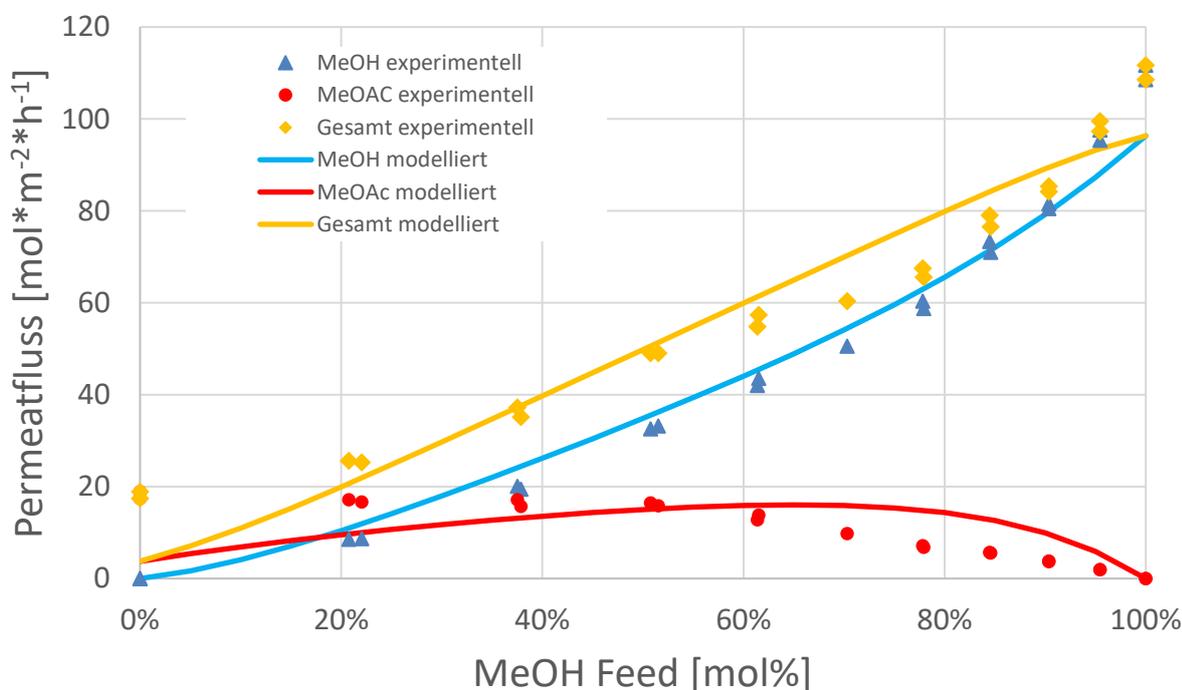


Abbildung 4-6: Modellierung der Permeatflüsse des MeOH/MeOAc Gemisches mit $a=0,1$ und $n=1$ bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

für MeOH-Konzentrationen zwischen 55 und 95 [mol%] zu niedrig. Es ist davon auszugehen, dass die Versuchsdurchführung mit einer vorgequollenen Membran bei einer sinkenden MeOH-Konzentration, siehe Tabelle 4-1, eine höhere Grundquellung verursacht und deswegen die Modellierung für MeOAc von den experimentellen Daten abweicht.

Abbildung 4-7 zeigt die Modellierung der Permeatflüsse mit iterativ angepassten Parametern a und n . Werden für $a=0,477$ und $n=2,457$ gewählt, werden die erhöhte Grundquellung und die veränderten Versuchsparameter in der Modellierung widerspiegelt und die Modellierung für MeOAc hat eine geringere Abweichung von den experimentellen Ergebnissen. Die Modellierung des Gesamtpermeatflusses weicht dadurch nur gering, maximal 7%, von den experimentell bestimmten Werten ab.

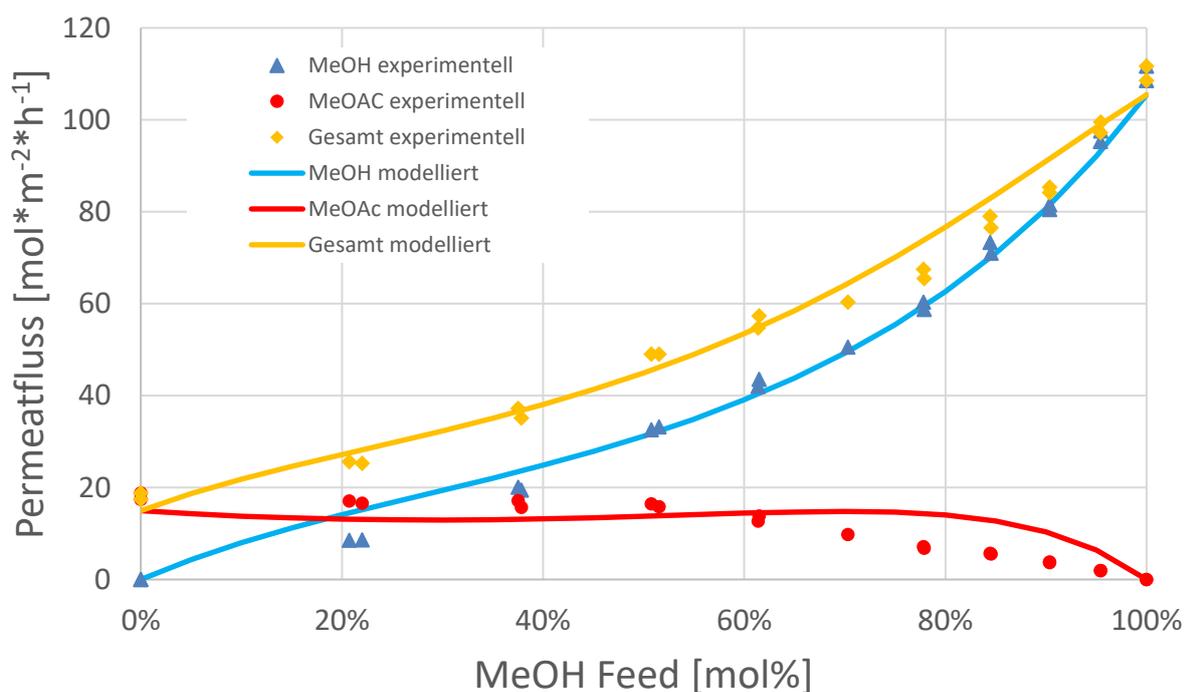


Abbildung 4-7: Modellierung der Permeatflüsse des MeOH/MeOAc Gemisches mit $a=0,478$ und $n=2,457$ bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

Die für den modellierten Permeatfluss zugrundeliegenden mittleren membranspezifischen Permeanzen und die daraus resultierende Permselectivität sind Tabelle 4-2 zu entnehmen.

Tabelle 4-2: Mittlere Permeanzen und Permselectivität des binären Gemisches MeOH/MeOAc mit $a=0,477$ und $n=2,457$

\bar{Q}_{MeOH}	\bar{Q}_{MeOAc}	$\bar{S}_{MeOH/MeOAc}$
[mol/(bar*h*m ²)]	[mol/(bar*h*m ²)]	[-]
234,42	63,86	3,67

4.3 Binäres Gemisch Methanol/Methylformiat

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem binären Stoffgemisch Methanol/Methylformiat. Die Versuche für dieses Stoffgemisch wurden nach Tabelle 4-3 durchgeführt. Es wurden mehrere Membranen für die Versuche verwendet. Jede Membran wurde für mindestens 72 Stunden in eine 50/50 [w%] MeOH/MeFo-Mischung eingelegt.

Tabelle 4-3: Reihenfolge und Feedzusammensetzung der Versuche für das binäre Gemisch MeOH/MeFo

Versuchsnummer	[w%]		[mol%]		
	MeOH	MeFo	MeOH	MeFo	
V47	43	57	58	42	M2
V49	33	67	47	53	M3
V50	23	77	36	64	
V51	14	86	22	88	
V52	53	47	68	32	M4
V53	0	100	0	100	
V55	62	38	75	25	M5
V56	71	29	82	18	
V57	82	18	86	14	
V58	90	10	95	5	
V59	100	0	100	0	

4.3.1 Permeatfluss

Abbildung 4-8 zeigt den Permeatfluss des binären Gemisches MeOH/MeFo in Abhängigkeit von der MeOH-Feedkonzentration. Der Gesamtpermeatfluss steigt linear zwischen 0 bis ca. 58 [mol%], bleibt dann annähernd konstant bis zu ca. 75 [mol%] und steigt dann wieder linear an, bis er ein Maximum von 112 [mol*m⁻²*h⁻¹] bei einem reinen MeOH Feed erreicht. Der MeOH-Permeatfluss zeigt ein ähnliches Verhalten und hat zwischen 58 und 75 [mol%] MeOH-Feed-Konzentration einen annähernd konstanten Wert von 66 [mol*m⁻²*h⁻¹]. Der maximale MeFo-Permeatfluss wird bei einer Feedkonzentration von 47 [mol%] MeOH erreicht und beträgt 16,66 [mol*m⁻²*h⁻¹]. Bei einem reinen MeFo Feed wird ein MeFo Permeatfluss von 4,2 [mol*m⁻²*h⁻¹] erreicht.

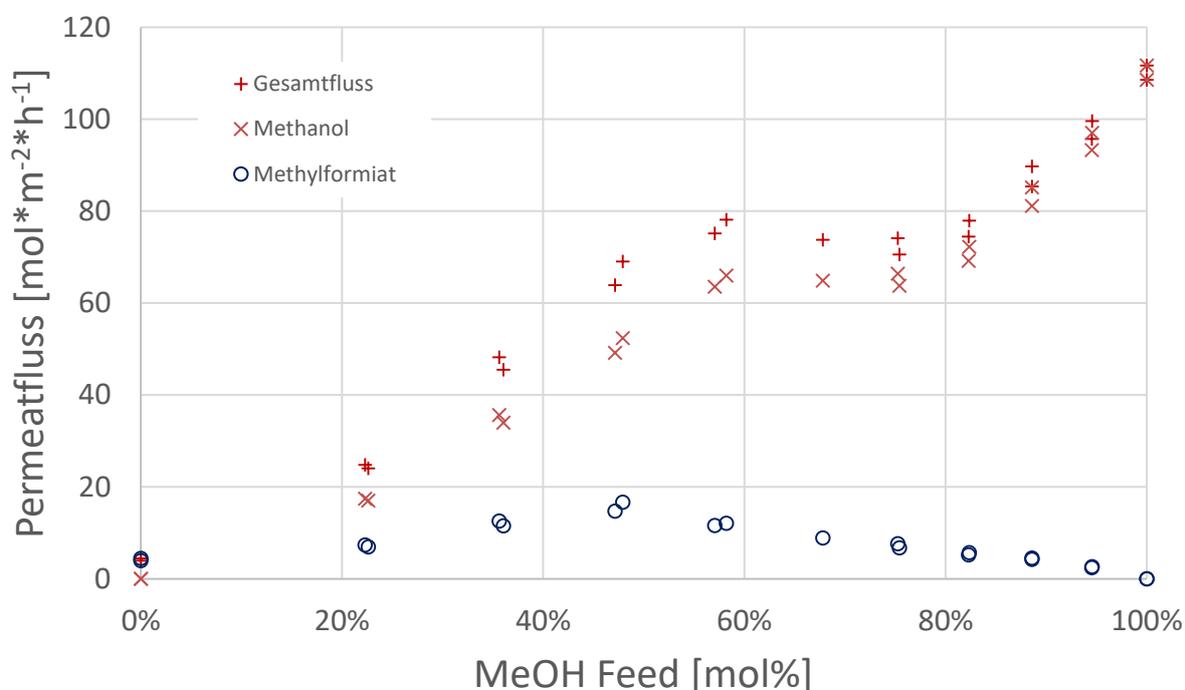


Abbildung 4-8: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeFo bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

In Abbildung 4-9 ist markiert, welcher Versuch mit welcher Membran (M2 bis M5) vermessen worden ist. Das plateauartige Verhalten der Permeatflüsse zwischen 58 [mol%] und 75 [mol%] entspricht weder den Erwartungen noch den Beobachtungen von Ruisz [25]. Eine wahrscheinliche Ursache für das Entstehen dieses Plateaus ist die Verwendung unterschiedlicher Membranen für diesen Konzentrationsbereich. Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, wird die aktive Schicht der Membran bei jedem Einbau in das Membranmodul mit einer Pinzette berührt und damit mechanischem Stress ausgesetzt, der die aktive Schicht beeinträchtigen kann.

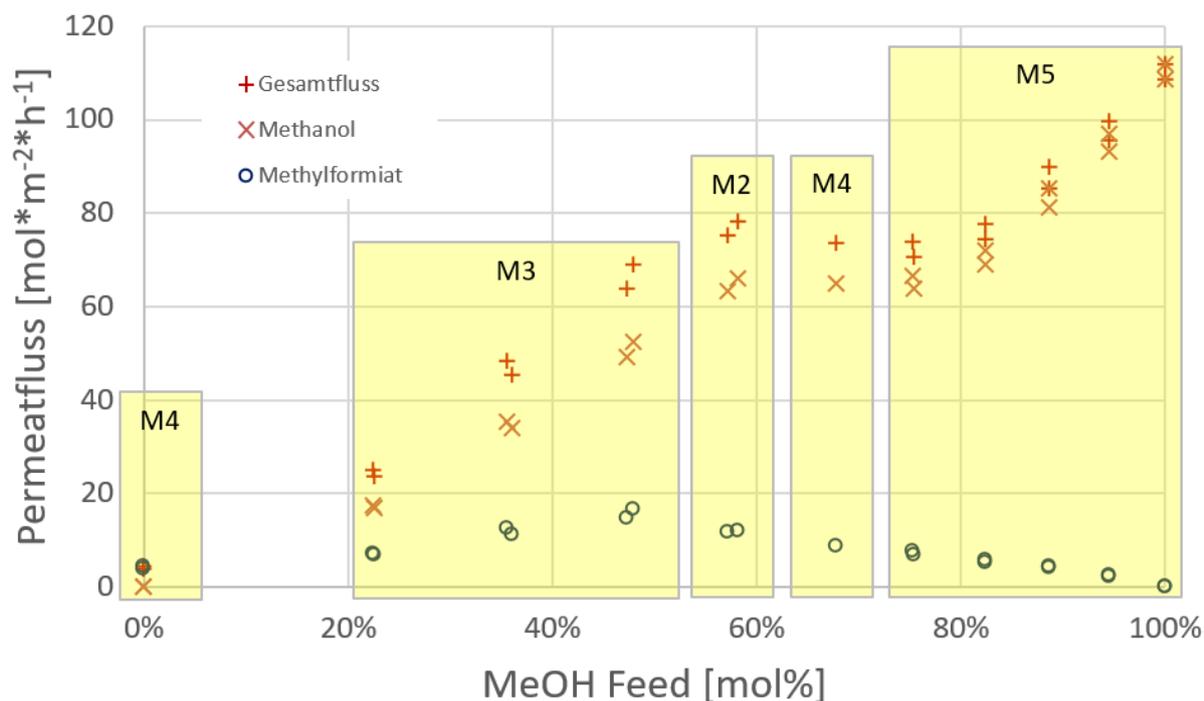


Abbildung 4-9: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeFo bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70; Versuche mit unterschiedlichen Membranen markiert

Ruisz [25] führte ähnliche Versuche mit einem Feedstrom von 23,5 [ml/min], demselben Membrantyp, bei sonst identen Versuchsbedingungen durch. Dieser erreicht einen maximalen Gesamtpermeatfluss von 81 [mol*m⁻²*h⁻¹] und einen maximalen MeFo-Permeatfluss von 17,77 [mol*m⁻²*h⁻¹] bei einer MeOH Feedkonzentration von 50 [mol%]. Das Maximum des MeFo-Permeatflusses tritt also fast an derselben Konzentration in derselben Höhe auf. Der MeOH-Permeatfluss ist aber über die gesamte MeOH-Feedkonzentration geringer. Der MeOH-Permeatfluss bei Ruisz steigt annähernd linear mit

steigender MeOH-Feedkonzentration. Der Verlauf des MeFo-Permeatflusses deckt sich mit den Beobachtungen in dieser Arbeit.

4.3.2 Trennfaktor und Permeatzusammensetzung

Abbildung 4-10 zeigt das Trennverhalten des binären Gemisches MeOH/MeFo. Unabhängig von der Feedkonzentration kommt es zu einer Anreicherung von MeOH im Permeat. Besonders bei niedrigen MeOH-Feedkonzentrationen zwischen 20 bis 40 [mol%] wird eine gute Trennwirkung erzielt. Dies deckt sich mit den Versuchen von Ruisz [25], der im gleichen Konzentrationsbereich die beste Trennwirkung erzielt. Die stärkste Anreicherung von 75 [mol%] MeOH im Permeat erzielt man bei einer MeOH-Feedkonzentration von 23 [mol%]. Im Vergleich zum Trennverhalten des MeOH/MeOAc-Gemisches hält die Membran MeFo wesentlich besser zurück und erzielt die beste Trennwirkung in einem geringeren Konzentrationsbereich zwischen 20 und 40 [mol%] MeOH

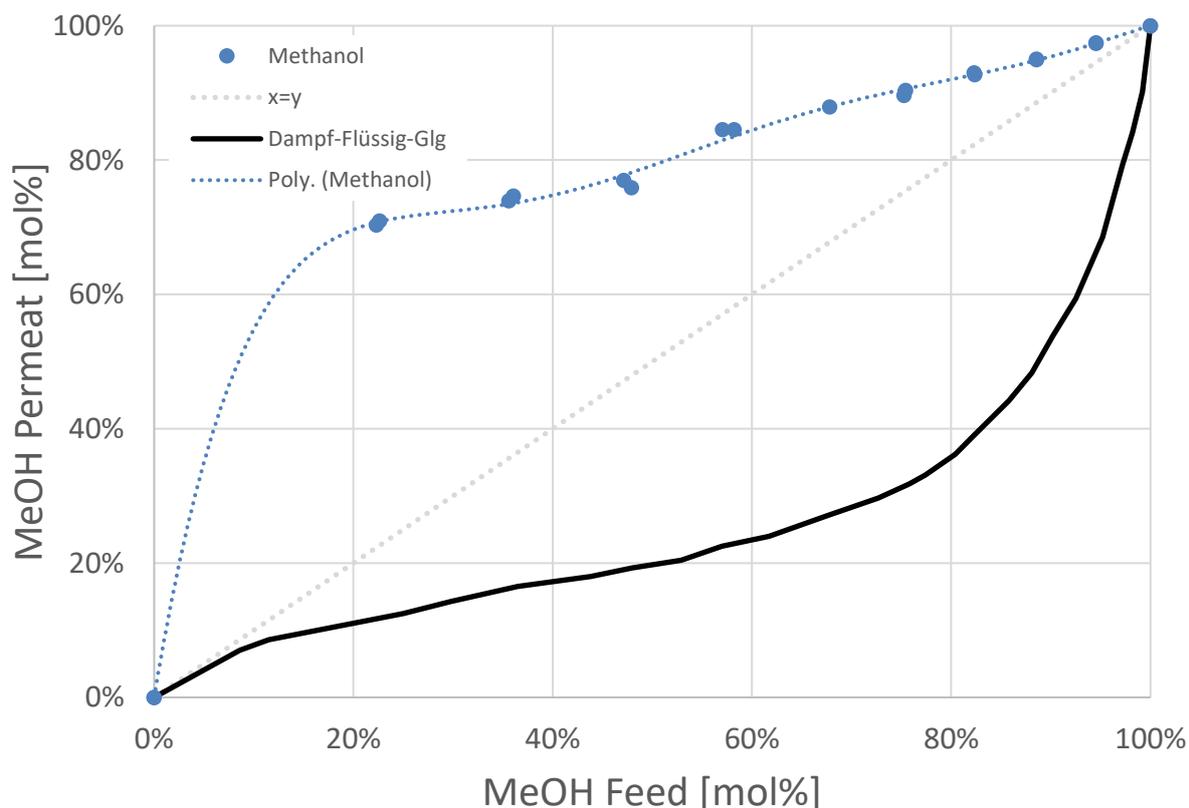


Abbildung 4-10: Trennverhalten des binären Gemisches MeOH/MeFo bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70, Berechnung des VLE mittels NRTL bei $p=1$ [atm]

im Feed. MeOAc hingegen wird über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich gleichmäßiger im Retentat angereichert.

Abbildung 4-11 zeigt den Verlauf des Trennfaktors des binären Gemisches MeOH/MeFo. Der größte Trennfaktor von 8,3 wird bei der niedrigsten MeOH-Feedkonzentration von 22,5 [mol%] erreicht. Der Trennfaktor sinkt dann mit steigender MeOH-Feedkonzentration und erreicht ein Minimum von 2,1 bei der höchsten MeOH-Feedkonzentration von 94,5 [mol%]. Über den gesamten untersuchten Konzentrationsverlauf ist also eine Trennung des Gemisches möglich. Vergleicht man den Trennfaktor des MeOH/MeFo-Gemisches mit dem Trennfaktor des MeOH/MeOAc-Gemisches, Abbildung 4-4, dann zeigt sich, dass die Barrierewirkung der aktiven Schicht gegenüber MeFo bis zu einer MeOH-Feedkonzentration von 94,5 [mol%] stärker ist. Bei niedrigen Konzentrationen ist der Trennfaktor von MeFo um ein Vielfaches (bis zu 444%) höher als bei MeOAc. Möglicher Grund für die bessere Abtrennung des MeFo ist die Annäherung der Versuchstemperatur an den Siedepunkt von MeFo.

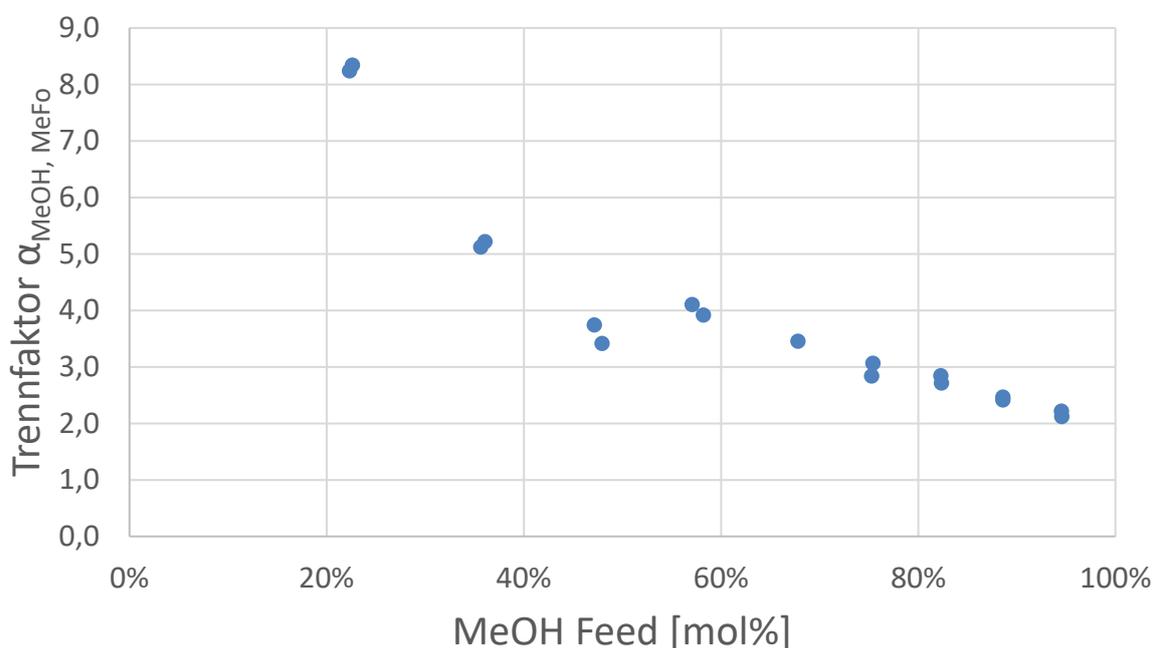


Abbildung 4-11: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/MeFo bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

Ruisz [25] erreichte einen maximalen Trennfaktor von 4,5 bei einer ähnlichen Feedkonzentration von ca. 22 [mol%]. Das Minimum von 1,37 erreicht Ruisz bei derselben

MeOH-Feedkonzentration von 94,5 [mol%]. Die Werte für den Trennfaktor in dieser Arbeit sind über den gesamten Verlauf der Versuche größer als jene von Ruisz, das Minimum und Maximum befinden sich aber an derselben Stelle und der Verlauf des Trennfaktors über die MeOH Feedkonzentration sind ebenso ähnlich.

4.3.3 Modellierung der Permeanz und mittleren Permselectivität

Abbildung 4-12 zeigt den Verlauf der Triebkräfte der Komponenten des binären Gemisches MeOH/MeFo. Der Verlauf der MeOH-Triebkraft ist dem Verlauf des MeOH-Permeatflusses ähnlich, Abbildung 4-8. Die Triebkraft steigt mit steigender MeOH-Feedkonzentration. Der Verlauf der MeFo-Triebkraft, eine sinkende Triebkraft bei steigender MeOH-Feedkonzentration, spiegelt nicht den Verlauf des MeFo-Permeatflusses wider. Trotz der großen Triebkraft von anfangs 1,3 [bar] ist im Konzentrationsbereich von 0 bis 50 [mol%] die Barrierewirkung der Membran gegenüber MeFo zu stark. Der Permeatfluss erreicht sein Maximum nicht wie erwartet bei 0 [mol%] MeOH, sondern erst durch eine starke Aufquellung verursacht bei einem MeOH Anteil von über 50 [mol%]. Werner [26] kommt mit einem Feedstrom von 23,5 [ml/min], demselben Membrantyp und sonst identen Versuchsbedingungen zum selben Ergebnis.

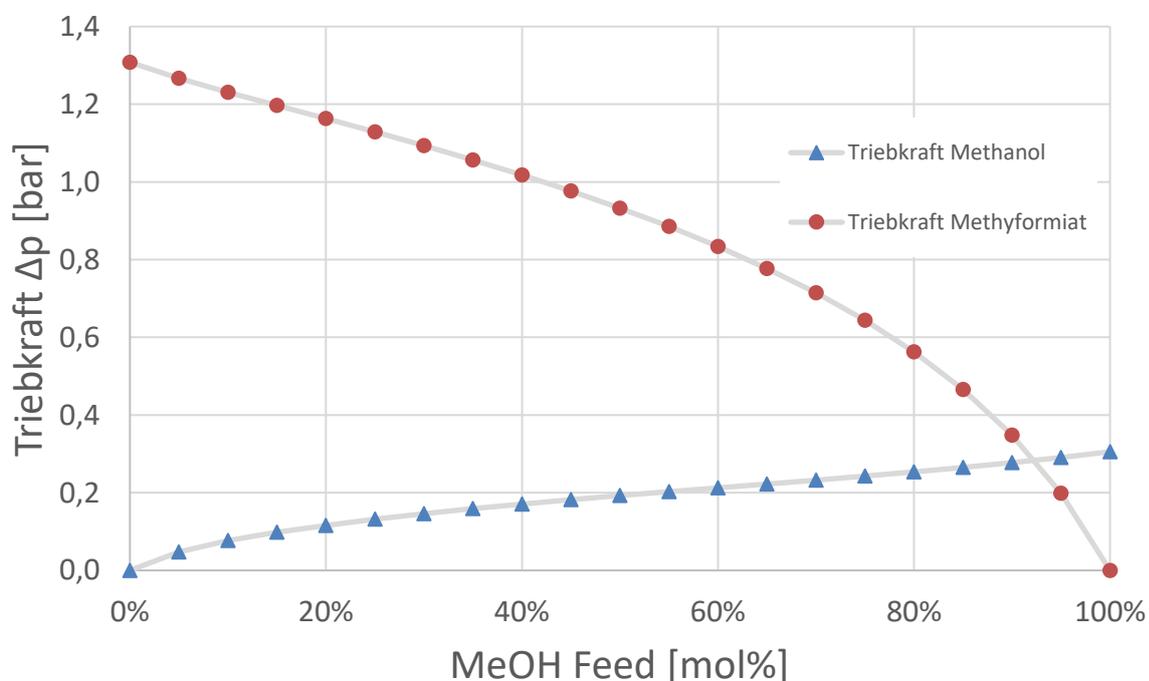


Abbildung 4-12: Verlauf der Triebkraft für die einzelnen Komponenten im binären Gemisch MeOH/MeFo bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

Abbildung 4-13 zeigt den Verlauf der modellierten und aus den experimentellen Daten (Tabelle 4-3) errechneten Permeatflüsse der einzelnen Komponenten. Die Modellierungen der Permeatflüsse wurden mit den von Werner [26] bestimmten Parametern $a=0,1$ und $n=0,5$ durchgeführt, da mit einer Veränderung der Parameter keine Verbesserung der Ergebnisse einhergingen. Die Modelle können den experimentellen Flüssen nicht ganz folgen und es kommt ab 50 [mol%] MeOH-Feedkonzentration zu einer maximalen Abweichung von $10,83$ [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$].

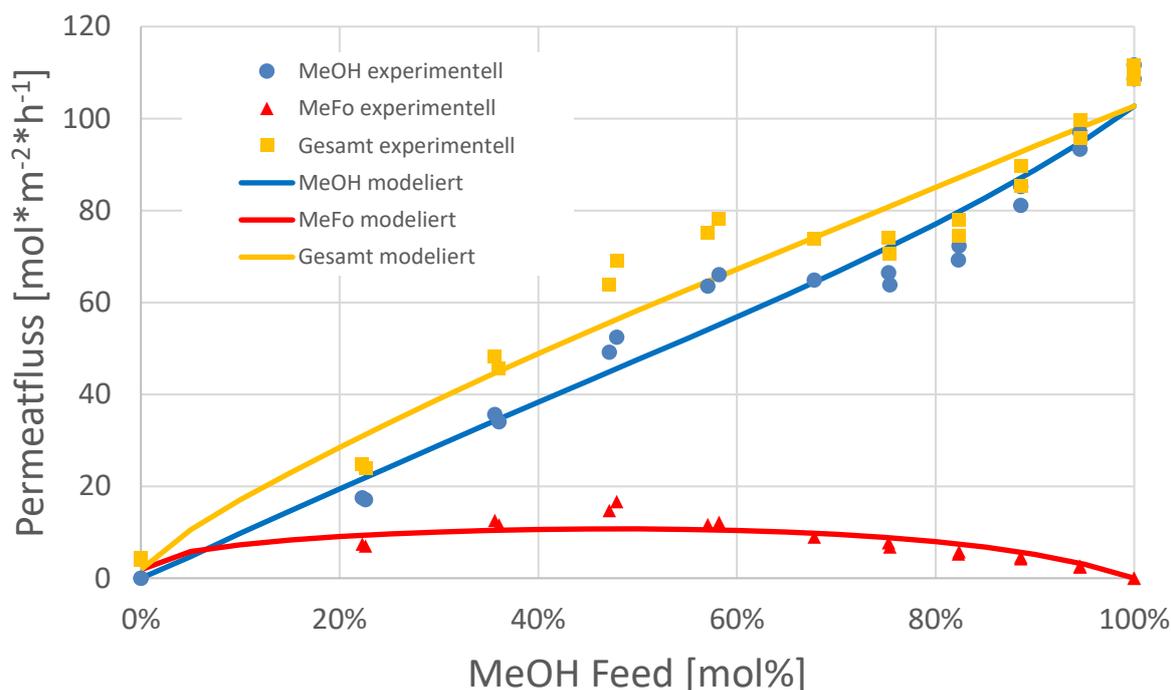


Abbildung 4-13: Modellierung der Permeatflüsse des MeOH/MeFo Gemisches mit $a=0,1$ und $n=0,5$ bei $T=40$ [$^{\circ}\text{C}$], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

Tabelle 4-4 beinhaltet die mittleren Permeanzen und die Permselectivität des binären Gemisches. Für MeOH wird eine mittlere Permeanz von $305,58$ [$\text{mol}/(\text{bar}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$] und für MeFo eine von $14,22$ [$\text{mol}/(\text{bar}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$] erreicht. Daraus resultiert eine Permselectivität von $21,49$. Werner [26] erreicht für MeOH eine geringere mittlere Permeanz von $239,19$ [$\text{mol}/(\text{bar}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$] und einen höheren Wert von $18,34$ [$\text{mol}/(\text{bar}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$] für MeFo und eine daraus resultierende Permselectivität von $13,8$. Diese Ergebnisse decken sich mit den Aussagen aus Kapitel 4.3.1. Der Permeatfluss von MeFo ist bei Werner ähnlich hoch wie in dieser Arbeit, die mittlere Permeanz für MeFo aber niedriger. Der Permeatfluss und die mittlere Permeanz für MeOH sind aber in dieser Arbeit höher als bei Werner.

Tabelle 4-4: Mittlere Permeanzen und Permselectivität des binären Gemisches MeOH/MeFo

\bar{Q}_{MeOH}	\bar{Q}_{MeFo}	$\bar{S}_{MeOH/MeFo}$
[mol/(bar*h*m ²)]	[mol/(bar*h*m ²)]	[-]
305,58	14,22	21,49

4.4 Binäres Gemisch Methanol/Wasser

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem binären Stoffgemisch Methanol/Wasser. Die Versuche für dieses Stoffgemisch wurden nach Tabelle 4-5 durchgeführt und erfordern nun den Einsatz weiterer Kühlfallen, siehe Kapitel 3.3. Es wurde eine Membran (M6) für die Versuche 60 bis 65 und eine weitere (M7) für die Versuche 66 bis 70 verwendet. Jede Membran wurde für mindestens 72 Stunden in eine 50/50 [w%] MeOH/H₂O-Mischung eingelegt. Es war aufgrund von starken Druckschwankungen nicht möglich einen Versuch mit reinem MeOH nach den Versuchen V66 bis V70 durchzuführen. Ebenso ist es nicht möglich einen Wert für den Permeatfluss aus vorhergehenden Versuchen zu übernehmen, da der quellende Einfluss von Wasser dabei nicht berücksichtigt werden würde.

Tabelle 4-5: Reihenfolge und Feedzusammensetzung der Versuche für das binäre Gemisch MeOH/H₂O

Versuchsnummer	[w%]		[mol%]		
	MeOH	H ₂ O	MeOH	H ₂ O	
V60	50	50	36	64	M6
V61	40	60	27	73	
V62	30	70	19	81	
V63	20	80	12	88	
V64	10	90	6	94	
V65	0	100	0	100	
V66	50	50	36	64	M7
V67	60	40	46	54	
V68	70	30	57	43	
V69	80	20	69	31	
V70	90	10	84	16	

4.4.1 Permeatfluss

Abbildung 4-14 zeigt den Verlauf der Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/H₂O in Abhängigkeit von der MeOH-Konzentration im Feed. Der Gesamtpermeatfluss schwankt um ca. 10% um den Mittelwert 136 [mol*m⁻²*h⁻¹] und ist damit unabhängig von der Feedkonzentration. Der MeOH- und H₂O-Permeatfluss verhalten sich annähernd linear zur MeOH-Feedkonzentration. Mit höherer MeOH-Konzentration steigt der MeOH-Permeatfluss und sinkt der H₂O-Permeatfluss und umgekehrt. Der maximale Gesamtpermeatfluss wird bei einem reinen H₂O-Feed erreicht und beträgt 149,9 [mol*m⁻²*h⁻¹]. Der Verlauf der Permeatflüsse lässt sich damit erklären, dass die Membran über den ganzen Konzentrationsverlauf vollkommen gequollen ist und für das stark polare H₂O keine Stoppwirkung besitzt. Friesenbichler [6] führte Versuche mit anderen Parametern (T=60 [°C], p_P=30[mbar]) durch und erhielt dadurch einen größeren maximalen Permeatfluss von 520 [mol*m⁻²*h⁻¹], beobachtete aber das gleiche Verhalten für die Permeatflussverläufe.

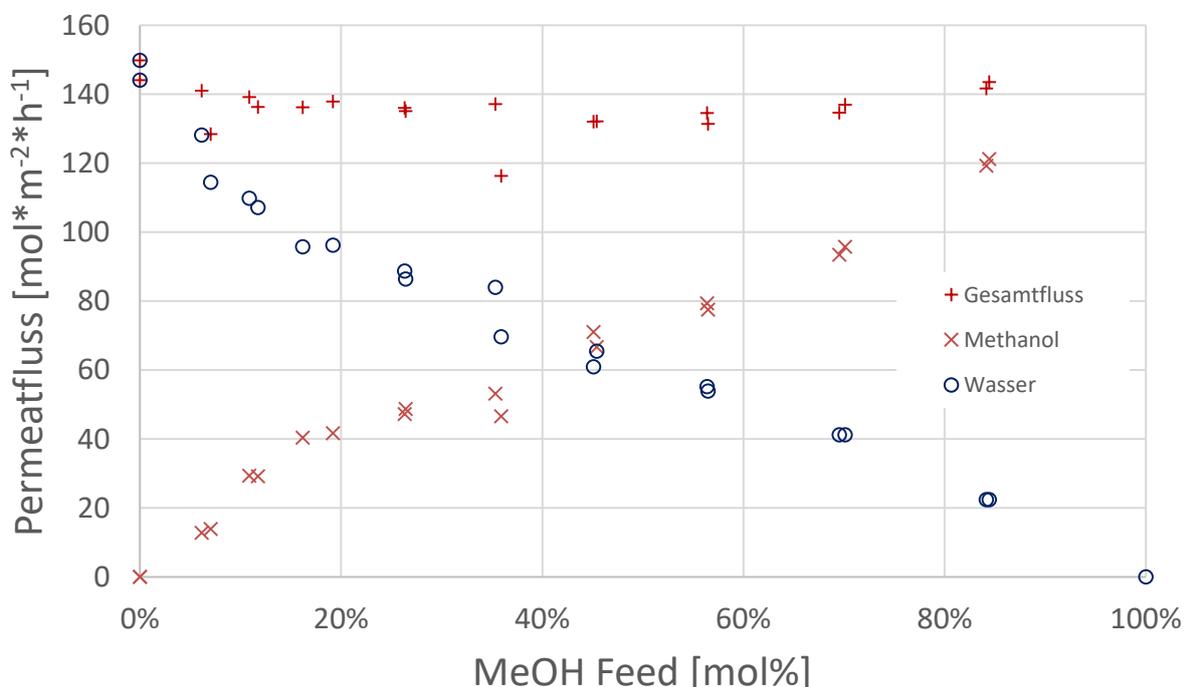


Abbildung 4-14: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/H₂O bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

4.4.2 Trennfaktor und Permeatzusammensetzung

Abbildung 4-15 zeigt das Trennverhalten des binären Gemisches MeOH/H₂O. Bei einer geringen MeOH-Feedkonzentrationen kommt es zu einer geringen Anreicherung, maximal 10 [mol%], von MeOH im Permeat. Diese Anreicherung geschieht trotz der kleineren Molekülgröße von H₂O, da die aktive Schicht der Membran MeOH aufgrund der größeren chemischen Ähnlichkeit weniger stark zurückhält. Ab einer MeOH-Feedkonzentration von ca. 60 [mol%] findet keine Trennung mehr statt. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Friesenbichler [6].

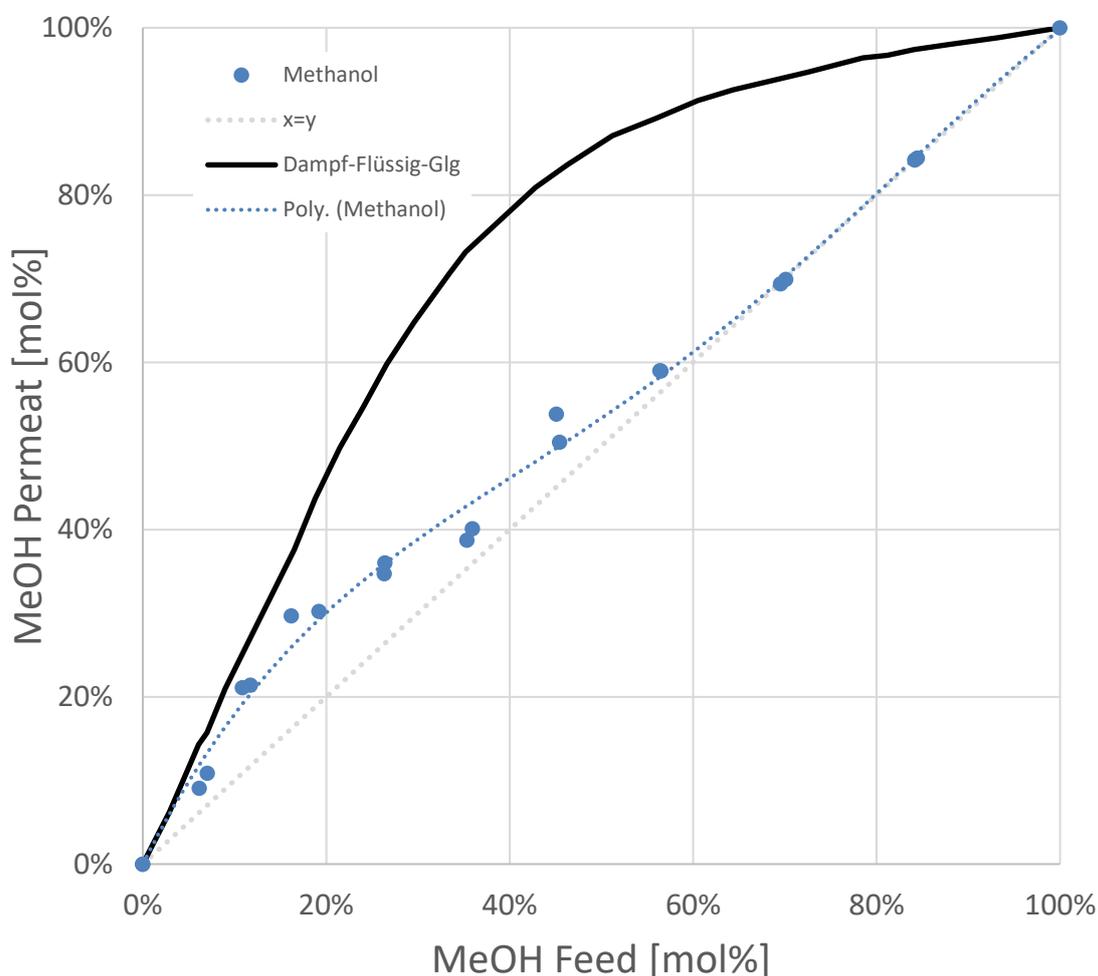


Abbildung 4-15: Trennverhalten des binären Gemisches MeOH/H₂O bei T=40 [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70, Berechnung des VLE mittels NRTL bei $p=1$ [atm]

Abbildung 4-16 zeigt den Verlauf des Trennfaktors des binären Gemisches MeOH/H₂O in Abhängigkeit von der MeOH-Feedkonzentration. Die beste Trennung mit einem Trennfaktor von 2,2 wird bei einer Feedkonzentration zwischen 10 und 15 [mol%] erreicht. Bei höheren Konzentrationen nimmt die Trennleistung ab, bis ab ca. 60 [mol%] der Trennfaktor den Wert 1 annimmt, was bedeutet dass keine Trennung mehr stattfindet. Friesenbichler [6] erreicht den größten Trennfaktor von 1,5 bei einer MeOH-Feedkonzentration von 20 [mol%] und ebenso einen Trennfaktor von 1 ab ca. 60 [mol%].

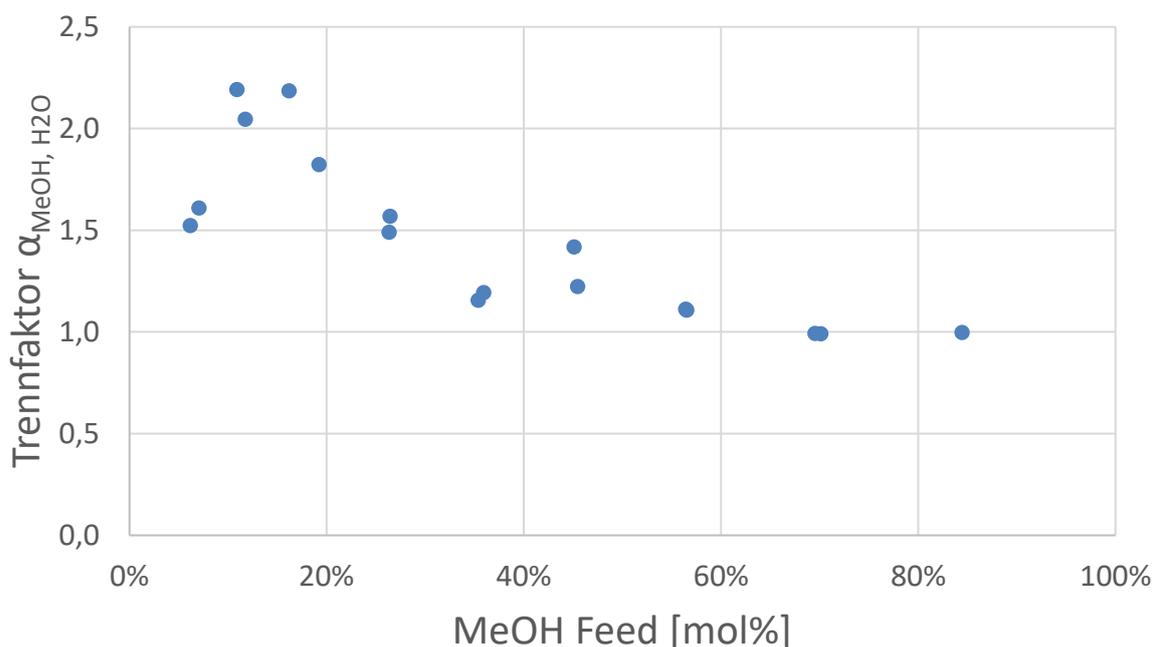


Abbildung 4-16: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/H₂O bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

4.4.3 Modellierung der Permeanz und mittleren Permselektivität

Abbildung 4-17 zeigt den Verlauf der Triebkraft der Komponenten des binären Gemisches MeOH/H₂O. Der Triebkraftverlauf für MeOH deckt sich mit dem MeOH-Permeatflussverlauf, Abbildung 4-14, weitgehend. Die Triebkraft von H₂O ist für MeOH-Konzentrationen von 0 bis 60 [mol%] gleichbleibend gering und geht dann gegen 0 [bar]. Die niedrige Triebkraft ist auf den geringen Dampfdruck des H₂O bei einer Temperatur von 40 [°C] zurückzuführen, siehe Formel (2-6). Trotz der geringen Triebkraft für H₂O werden durch die starke Quellung der Membran ähnliche Werte für den Wasserpermeatfluss erzielt wie für den MeOH-Permeatfluss.

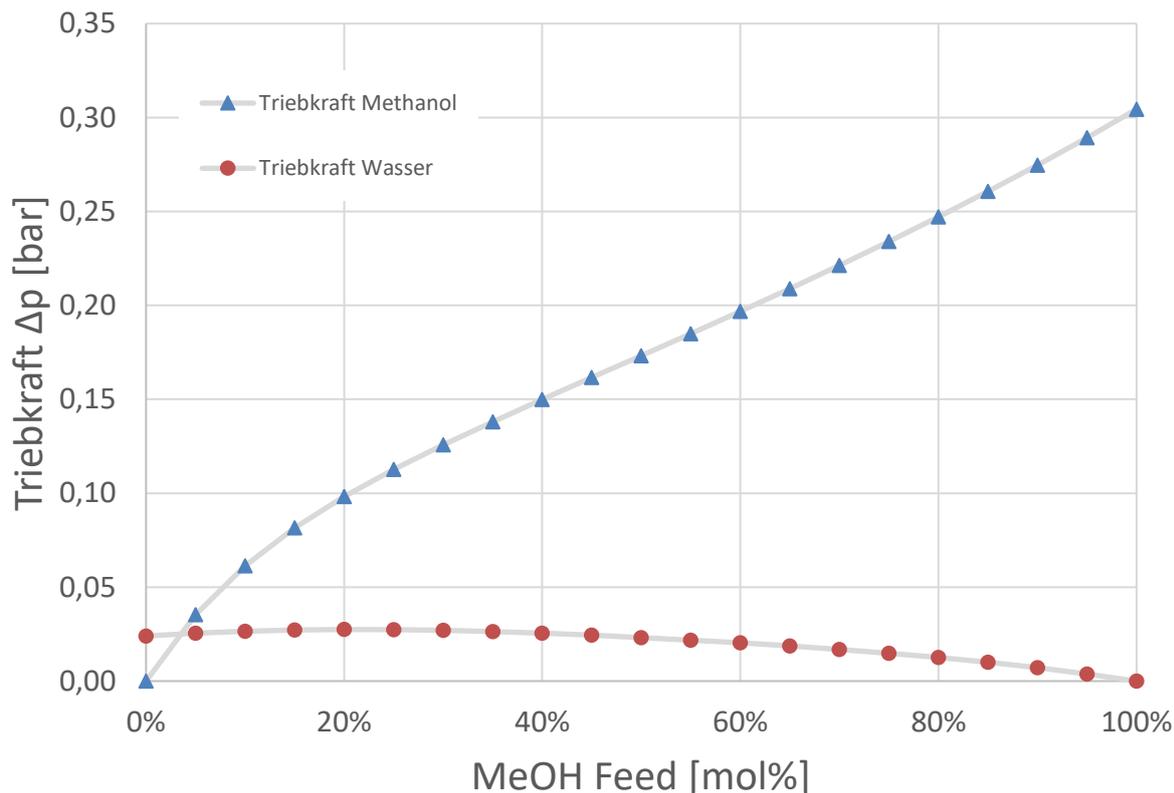


Abbildung 4-17: Verlauf der Triebkraft für die einzelnen Komponenten im binären Gemisch MeOH/H₂O bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

Wie bereits in Abbildung 4-14 zu sehen ist, ist der Gesamtpermeatfluss annähernd unabhängig von der Feedkonzentration. Dadurch ist es nicht möglich die mittlere membranspezifische Permeanz und weiters die Permselectivität mit den bisher verwendeten Formeln zu berechnen, da diese nicht für die Modellierung von zwei polaren Komponenten konzipiert sind.

4.4.4 Vergleich der binären Gemische

Abbildung 4-18 zeigt den Verlauf der Triebkräfte der Komponenten aller drei untersuchten binären Gemische. Die Triebkraftverläufe von Methanol mit den jeweiligen Partnern der binären Gemische decken sich annähernd. Dies ist auch in den maximalen MeOH-Permeatflüssen für die jeweiligen binären Gemische zu erkennen. Der maximale MeOH-Permeatfluss des MeOH/MeFo Gemisches mit 112 [mol*m⁻²*h⁻¹] weicht fast gar nicht vom maximalen Permeatfluss des MeOH/MeOAc-Gemisches mit 111,65

[$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] ab. Die MeOH-Permeatflussverläufe unterscheiden sich durch die aufgetretene Plateaubildung des MeOH/MeFo-Gemisches. Das Gemisch MeOH/H₂O weist gegenüber den anderen beiden Gemischen, durch die stark quellenden Eigenschaften des H₂O, einen über den gesamten MeOH-Konzentrationsverlauf höheren Permeatfluss auf. Die wesentlich stärkere Triebkraft von MeFo gegenüber MeOAc schlägt sich nicht im MeFo-Permeatfluss nieder. Der maximale MeFo-Permeatfluss beträgt 16,66 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] und ist damit sogar geringer als der maximale MeOAc-Permeatfluss mit 18,85 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]. Die niedrige Triebkraft von H₂O wird durch seine stark quellende Wirkung auf die Membran wettgemacht, was zu einem maximalen H₂O-Permeatfluss von 149,9 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] führt. Die Barrierewirkung der Membran gegenüber MeFo ist also stärker als die Barrierewirkung gegen MeOAc. Durch die stärkere Barrierewirkung ist, wie bereits in Kapitel 4.3.2 erwähnt, der Trennfaktor von MeFo mit einem Maximum von 8,3, höher als der Trennfaktor von MeOAc mit einem Maximum von 2,45.

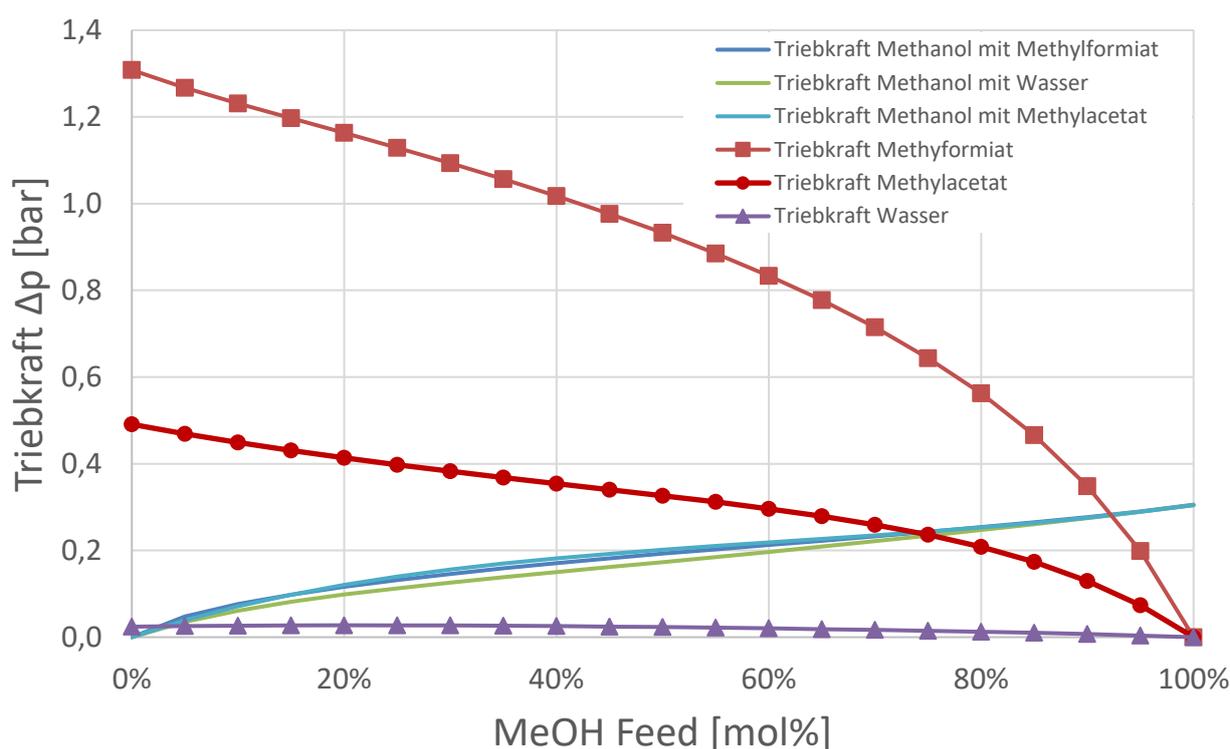


Abbildung 4-18: Verlauf der Triebkraft für die einzelnen Komponenten der binären Gemische MeOH/H₂O, MeOH/MeFo und MeOH/MeOAc bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

4.5 Ternäres Stoffgemisch Methanol/Wasser/Methylacetat

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem ternären Stoffgemisch Methanol/Wasser/Methylacetat. Die Versuche für dieses Stoffgemisch wurden nach Tabelle 4-6 durchgeführt. Es wurde eine Membran (M8) für alle Versuche verwendet. Die Membran wurde für mindestens 72 Stunden in eine Mischung aus 20 [w%] MeOH, 20 [w%] H₂O und 60 [w%] MeOAc eingelegt.

Aufgrund der Ergebnisse der binären Versuche ergeben sich folgende Erwartungen für das ternäre Gemisch:

- Ein maximaler Gesamtpermeatfluss von 125 bis 150 [mol*m⁻²*h⁻¹] aufgrund der Permeatflüsse des MeOH/H₂O-Gemisches bei einer voll gequollenen Membran, siehe Abbildung 4-14
- Eine Erhöhung der Permeatflüsse mit steigender MeOH-Feedkonzentration aufgrund der steigenden Permeatflüsse bei steigender MeOH-Feedkonzentration beim MeOH/MeOAc-Gemisch, siehe Abbildung 4-2
- Eine Anreicherung von MeOAc im Retentat über den gesamten untersuchten Konzentrationsverlauf und ein Trennfaktor größer als 2 aufgrund der Ergebnisse des Trennfaktors für das Gemisch MeOH/MeOAc, siehe Abbildung 4-4
- Ein hoher Trennfaktor trotz eines hohen Anteils an quellenden Komponenten aufgrund der funktionierenden Auftrennung des MeOH/MeOAc-Gemisches, siehe Abbildung 4-3 und der leichten Anreicherung von MeOH im Permeat beim MeOH/H₂O-Gemisch, siehe Abbildung 4-15
- Eine geringfügig größere Anreicherung von MeOH als H₂O im Permeat aufgrund der Ergebnisse der Versuche des MeOH/H₂O-Gemisches, siehe Abbildung 4-15

Tabelle 4-6: Reihenfolge und Feedzusammensetzung der Versuche für das ternäre Gemisch MeOH/H₂O/MeOAc

Versuchsnummer	[w%]			[mol%]		
	MeOH	H ₂ O	MeOAc	MeOH	H ₂ O	MeOAc
V72	20	60	20	25	44	31
V73	30	60	10	41	24	35
V74	10	60	30	11	60	29
V75	33,3	33,3	33,3	31	55	14
V76	50	30	20	51	36	13
V77	30	30	40	26	62	12
V78	20	30	50	16	73	11
V79	40	30	30	38	50	12

M8

4.5.1 Permeatfluss

Abbildung 4-19 zeigt die Permeatflüsse der untersuchten Feedzusammensetzungen des ternären Gemisches MeOH/H₂O/MeOAc im Dreiecksdiagramm. Den größten Gesamtpermeatfluss von 158 [mol*m⁻²*h⁻¹] erhält man bei einer MeOAc-Konzentration von 10 [mol%], 18 [mol%] MeOH und 72 [mol%] H₂O. Für geringe MeOAc-Konzentrationen, 9-13 [mol%] schwankt der Gesamtpermeatfluss zwischen 128 und 158 [mol*m⁻²*h⁻¹]. Für höhere MeOAc-Konzentrationen, 25-35 [mol%], steigt er von 71 auf 109 [mol*m⁻²*h⁻¹] mit steigender H₂O-Konzentration. Der maximale Fluss von fast 158 [mol*m⁻²*h⁻¹] ist dabei etwas größer als der maximale Fluss beim binären Gemisch H₂O/MeOH in der Höhe von 149,9 [mol*m⁻²*h⁻¹], siehe Kapitel 4.4.1. Er übertrifft damit etwas die Erwartungen. Die Ergebnisse der restlichen untersuchten Punkte mit einer geringen MeOAc-Feedkonzentration entsprechen den erwarteten Permeatflüssen. Die erwartete Erhöhung der Gesamtpermeatflüsse mit steigender MeOH-Feedkonzentration kann nicht beobachtet werden. Die Gesamtpermeatflüsse steigen mit steigender H₂O-Feedkonzentration. Der MeOAc-Permeatfluss hat einen Anteil von unter 6% am Gesamtpermeatfluss, unabhängig von der Konzentration an MeOAc im Feed. Die Barrierewirkung der aktiven Schicht gegenüber dem unpolaren MeOAc bleibt also auch

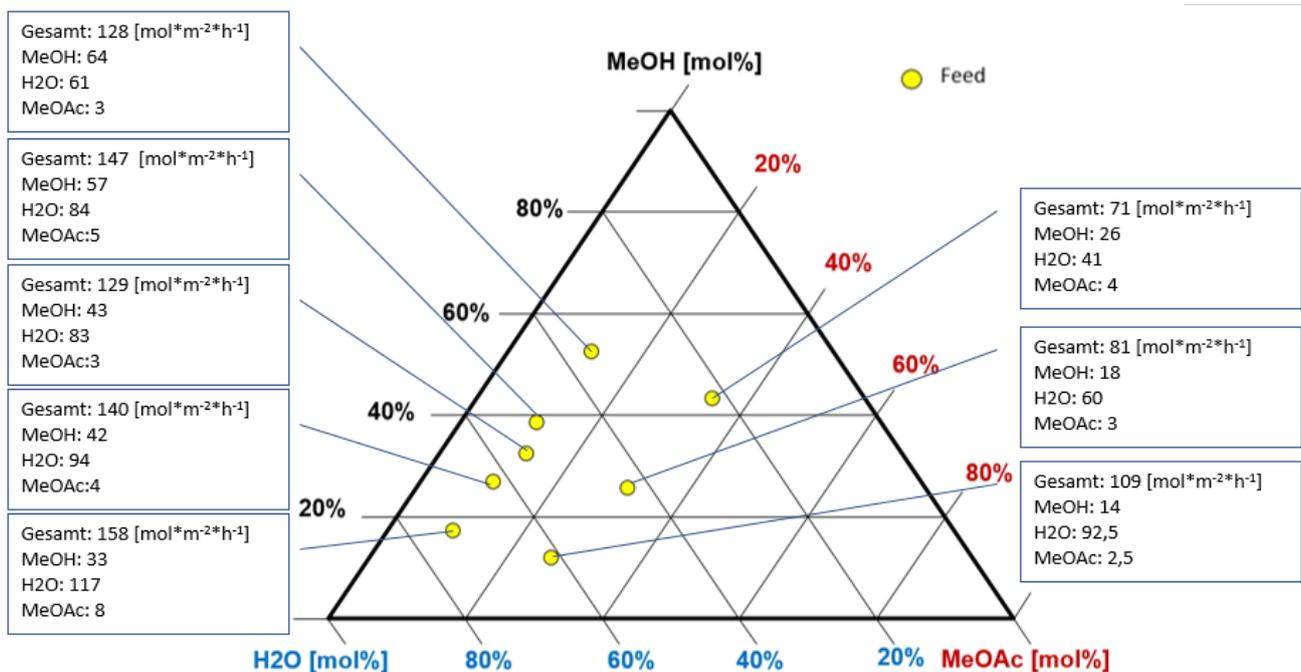


Abbildung 4-19: Permeatflüsse des ternären Gemisches MeOH/H₂O/MeOAc markiert im Dreiecksdiagramm bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

bei einem hohen Anteil an quellenden Komponenten bestehen. Wie schon in Kapitel 4.4.1 beschrieben, nimmt der MeOH-Permeatfluss mit steigender MeOH-Konzentration im Feed zu. Ebenso nimmt der H₂O-Permeatfluss mit steigender H₂O-Konzentration im Feed zu.

4.5.2 Permeatzusammensetzung

Abbildung 4-20 zeigt das Trennverhalten des Betriebspunktes V74 des ternären Gemisches MeOH/H₂O/MeOAc mit dem höchsten Trennfaktor von 14,63. In dieser Art der Darstellung erkennt man die Veränderung der Konzentrationen vom Feed zum Permeat. Befindet sich ein Balken genau auf der Linie gleicher Zusammensetzung, hat sich die Stoffkonzentration im Permeat gegenüber dem Feed nicht verändert. Umso höher sich der Balken über der Linie gleicher Konzentration befindet, umso stärker findet die Anreicherung im Permeat statt.

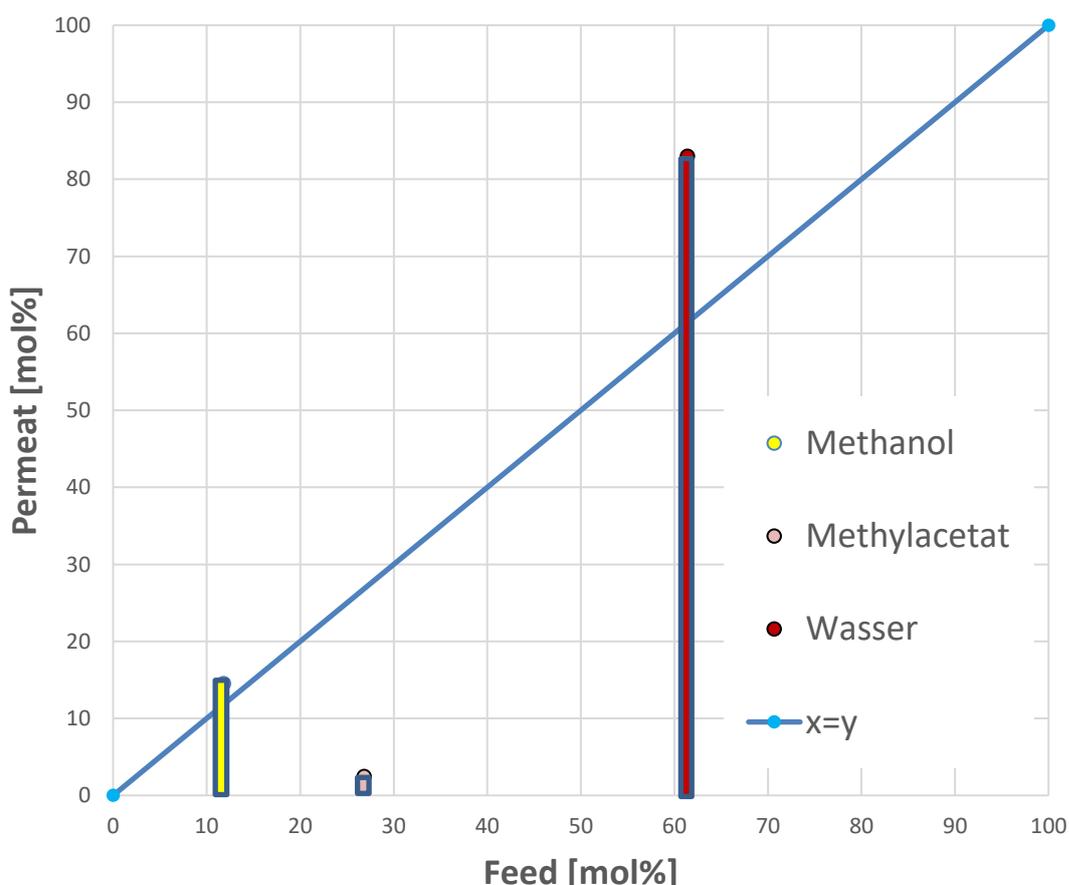


Abbildung 4-20: Trennverhalten für den Betriebspunkt V74 des ternären Gemisches MeOH/H₂O/MeOAc mit dem Trennfaktor 14,63 bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

Im Punkt V74 hat sich die Konzentration von MeOH nur leicht verändert, die Konzentrationen von MeOAc und H₂O aber sehr stark, was zum maximalen Trennfaktor der ternären Versuche von 14,63 führt. Die Abbildungen für die restlichen Betriebspunkte befinden sich im Anhang.

Abbildung 4-21 zeigt das Trennverhalten des ternären Gemisches MeOH/H₂O/MeOAc im Dreiecksdiagramm. Die Pfeile zeigen an, wie sich die Zusammensetzung der Feeds durch die Pervaporation hin zum Permeat verändert hat.

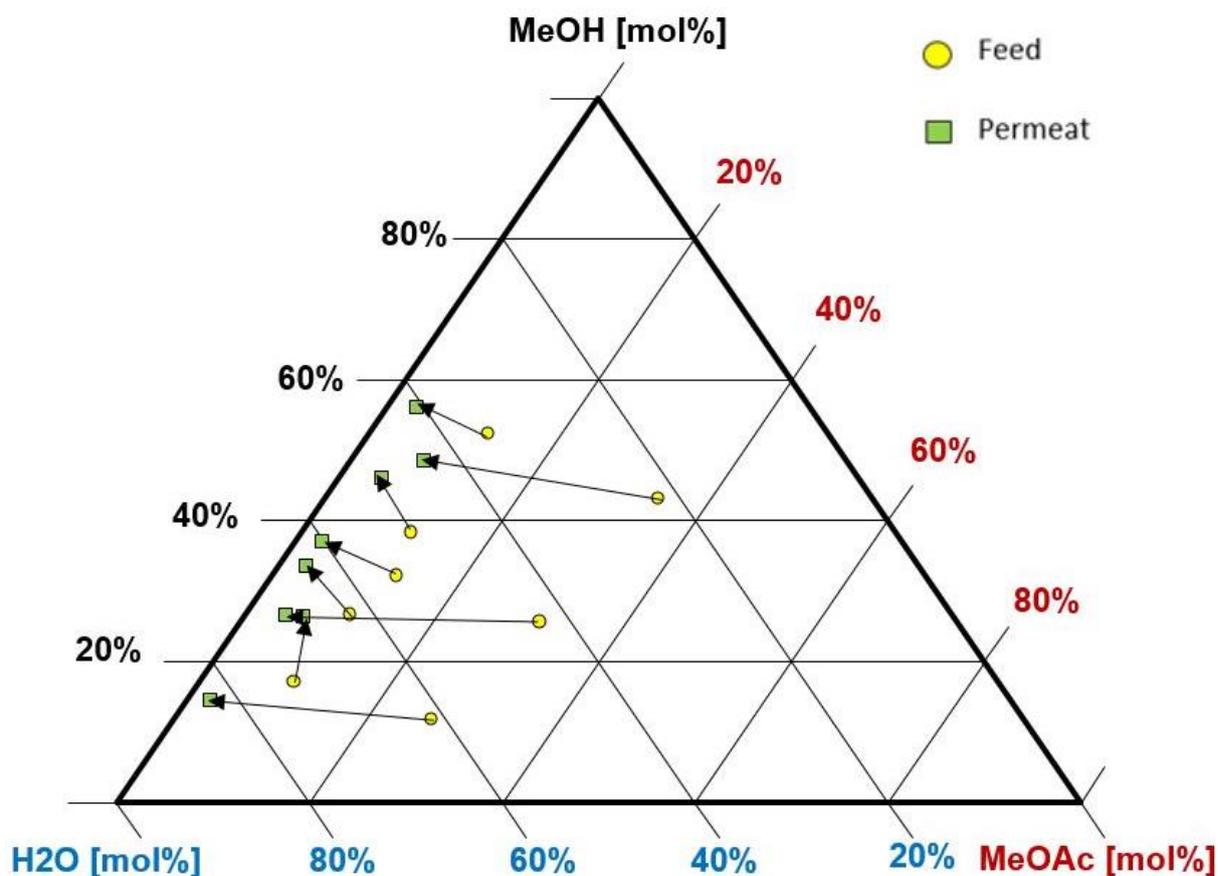


Abbildung 4-21: Trennverhalten des ternären Gemisches MeOH/H₂O/MeOAc im Dreiecksdiagramm bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

Die MeOH-Permeatkonzentration erhöht sich im Vergleich zur MeOH-Feedkonzentration für alle untersuchten Punkte leicht, um Werte zwischen 0,9 bis zu 9,2 [mol%]. Für alle untersuchten Punkte nimmt H₂O-Permeatkonzentration teilweise stark zu, wurde nur in einem Punkt, ein möglicher Ausreißer, geringer. Die maximale Erhöhung von H₂O von 44 auf 69 [mol%] findet bei einer Feedkonzentration von 44 [mol%] H₂O, 25

[mol%], MeOH 31 [mol%] MeOAc statt. Wie erwartet findet eine Abtrennung von MeOAc über den gesamten untersuchten Konzentrationsverlauf statt. Die Erwartung, dass sich MeOH geringfügig besser im Permeat anreichert als H₂O, kann nicht bestätigt werden.

4.5.3 Trennfaktor

Abbildung 4-22 zeigt den Trennfaktor, berechnet nach Formel (2-3), für MeOH und H₂O im Dreiecksdiagramm.

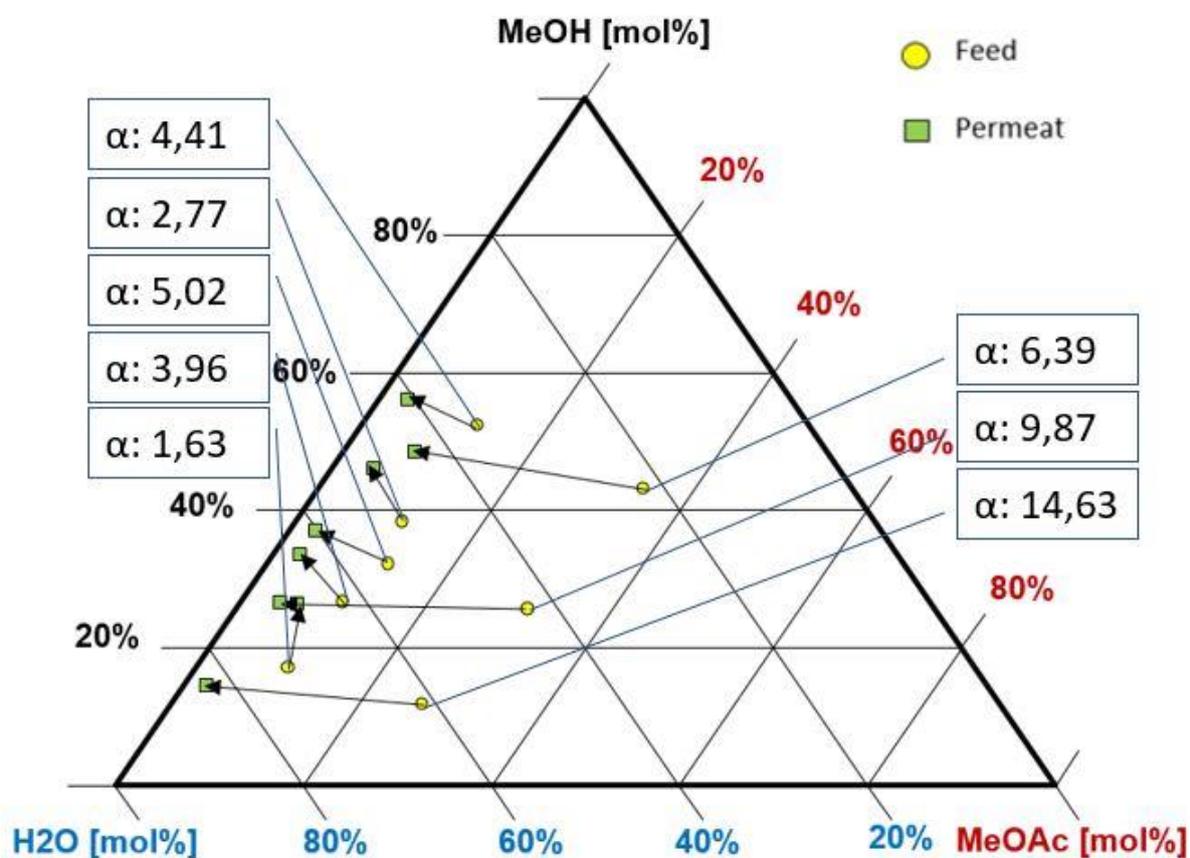


Abbildung 4-22: Trennfaktor in Abhängigkeit von der Feedkonzentration markiert im Dreiecksdiagramm bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

Gerade bei hohen MeOAc Feedkonzentrationen wird ein hoher Trennfaktor, also eine gute Auftrennung der Feeds erreicht. Ab einer MeOAc-Konzentration von 289 [mol%] erhöht eine steigende Konzentration von H₂O im Feed den Trennfaktor signifikant. Der Trennfaktor erhöht sich vom Wert 6,39 bei einer H₂O-Konzentration von 22 [mol%] um 290% auf den Wert 14,63 bei einer H₂O-Konzentration von 61 [mol%]. Eine Erhöhung

des Trennfaktors bei niedrigen MeOAc-Konzentrationen (9 bis 13 [mol%]), durch eine steigende H₂O-Konzentration, kann nicht beobachtet werden. Die Erwartung eines Trennfaktors größer als 2 über den gesamten untersuchten Konzentrationsverlauf kann, bis auf einen Ausreißer, bestätigt werden. Wie erwartet werden auch trotz eines großen Anteils an quellenden Komponenten (87 bis 91 [mol%]), Trennfaktoren zwischen 1,63 und 5,02 erreicht.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die pervaporative Trennung der binären Gemische Methanol/Methylacetat, Methanol/Methylformiat und Methanol/Wasser sowie des ternären Gemisches Methanol/Wasser/Methylacetat untersucht. Die Auftrennung erfolgte mit der Kompositmembran PERVAP™ 4155-70 der DeltaMem AG. Die aktive, hydrophile Schicht der Membran ist selektiv für die polaren Komponenten MeOH und H₂O. Die binären Gemische MeOH/MeOAc und MeOH/H₂O wurden untersucht, um mit diesen Ergebnissen Voraussagen für das ternäre Stoffgemisch zu treffen. MeOH/MeFo wurde untersucht, um einen Vergleich mit dem Gemisch MeOH/MeOAc und den Vorgängerarbeiten von Werner [26] und Ruisz [25] zu ermöglichen.

Die Gemische wurden bei einer Feedtemperatur von 40 [°C], einem Feeddruck von 2 [bar], einem Permeatdruck von 50 [mbar] und mit einem Feedstrom von 15 [ml/min] untersucht. Es wurde der Permeatfluss und die Zusammensetzung des Permeats in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung bestimmt.

Beim Gemisch MeOH/MeOAc ließ sich MeOH über den gesamten Konzentrationsverlauf im Permeat anreichern. Der maximale Trennfaktor betrug 2,45 und der maximale Gesamtpermeatfluss 99,54 [mol*m⁻²*h⁻¹]. Der azeotrope Punkt bei 35 [mol%] konnte überwunden werden.

Für das Gemisch MeOH/MeFo wurde ein maximaler Trennfaktor von 8,3 und ein maximaler Gesamtpermeatfluss von 112 [mol*m⁻²*h⁻¹] erzielt. MeOH ließ sich über den gesamten untersuchten Konzentrationsverlauf im Permeat anreichern.

Das Gemisch der beiden polaren Komponenten MeOH/H₂O ließ sich erwartungsgemäß schlecht auftrennen. Nach einer geringen Anreicherung von maximal 10 [mol%] im Bereich von 0 bis 60 [mol%] MeOH-Feedkonzentration kam es bei größeren Feedkonzentrationen zu keiner Anreicherung von MeOH im Permeat. Der Gesamtpermeatfluss schwankte um ca. 10% um den Wert 136 [mol*m⁻²*h⁻¹].

Aus den Beobachtungen der binären Versuche ergaben sich für das ternäre Gemisch MeOH/H₂O/MeOAc bestimmte Vermutungen hinsichtlich des Trennverhaltens. Ein aufgrund der beobachteten MeOH/H₂O-Gesamtpermeatflüsse angenommener maxi-

maler Gesamtpermeatfluss zwischen 125 und 150 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] konnte erreicht werden. Die Abtrennung von MeOAc über den gesamten untersuchten Konzentrationsverlauf fand statt und es wurde ein Trennfaktor größer als 2 erreicht, wie aufgrund des Trennverhaltens von MeOH/MeOAc angenommen wurde. Ein hoher Trennfaktor trotz eines hohen Anteils an quellenden Komponenten - wie aufgrund der Trennergebnisse des Gemisches MeOH/MeOAc angenommen - konnte erreicht werden. Die Erhöhung der Permeatflüsse mit steigender MeOH-Feedkonzentration und einer geringfügig größeren Anreicherung von MeOH als H₂O im Permeat blieb aus. MeOAc ließ sich in allen untersuchten Punkten aus dem Permeat entfernen und es wurde ein maximaler Trennfaktor von 14,63 erreicht. Für MeOAc-Feedkonzentrationen zwischen 9 und 13 [mol%] betrug der Permeatfluss 128 bis 158 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] und für Konzentrationen zwischen 25 und 35 [mol%], stieg er von 71 auf 109 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] mit steigender H₂O-Konzentration.

6 Verzeichnisse

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] D. Ruisz, Optimierung der Versuchsparameter in der kontinuierlichen Reaktivdestillation, Graz: Technische Universität Graz, 2017.
- [2] C. Almer, Katalysator-Screening zur Optimierung der reaktiven Auftrennung von Essigsäure/Ameisensäure/Wasser - Gemischen, Graz: Technische Universität Graz, 2017.
- [3] D. Painer, Moderne Werkzeuge für die Prozessintensivierung: Reaktive Trennverfahren, Graz: Technische Universität Graz, 2017.
- [4] T. Winkler, Prozessintensivierung am Beispiel der Methylacetatsynthese, Technische Universität Graz, 2013.
- [5] M. Forstinger, Pervaporation als Prozessintensivierendes Werkzeug zur Auftrennung des Gemisches Methanol - Methylacetat, Technische Universität Graz, 2012.
- [6] S. Friesenbichler, Pervaporative Trennung von azeotropen Gemischen am Beispiel von Methylacetat-Methanol-Wasser, Technische Universität Graz, 2014.
- [7] G. Vatai, J. M. Molina und E. Bekassy-Molnar, Comparison of pervaporation of different alcohols from water on CMG-OM-010 and 1060-SULZER membranes, 202.
- [8] S. Steinigeweg und J. Gmehling, Transesterification processes by combination of reactive, 2003.
- [9] H. Abdallah, A. El-Gendi, E. El-Zanati und T. Matsuura, Pervaporation of methanol from methylacetate mixture using polyamide-6 membrane, 2013.
- [10] K. Koch und A. Górak, „Pervaporation of binary and ternary mixtures of acetone, isopropylalcohol and water using polymeric membranes: Experimental characterisation and modelling,“ *Chemical Engineering Science* 115, pp. 95-114, 2014.
- [11] R. Rautenbach und T. Melin, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1997.
- [12] G. E. Fiedler, Methanol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry., Weinheim: Wiley VCH-Verlag, 2012.
- [13] „GESTIS-Stoffdatenbank,“ [Online]. Available: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. [Zugriff am 15.02.2018].
- [14] H. Cheung, T. Tanke und G. Torrence, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Acetic Acid, Wiley VCH-Verlag, 2012.
- [15] „toxcenter.org,“ [Online]. Available: <http://toxcenter.org/stoffinfos/m/methylformiat.pdf>. [Zugriff am 19.2.2018].
- [16] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications ISBN 0-9678550-9-8, Oxford, 1997.
- [17] B. Lohrengel, Thermische Trennverfahren, Trennung von Gas-Dampf- und Flüssigkeitsgemischen, Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2017.

-
- [18] S. Karl und M. Franz, Thermodynamik Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. Grundlagen und technische Anwendungen, Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
- [19] W. A. J. Gmehling., Chemistry data series: Vapor Liquid equilibrium data collection, DECHEMA, 1982.
- [20] U. O. J. Gmehling, Aqueous-organic Systems. Supplement 1. Chemistry data series: Vapor Liquid equilibrium data collection, DECHEMA, 1998.
- [21] A. Crawford, G. Edwards und D. Lindsay, 223. The ternary system, methanol–methyl acetate–water.", Journal of the Chemical Society (Resumed): 1054-1058, 1949.
- [22] N. Tauß, Pervaporative Auftrennung von Methanol/Methylacetat/Wasser – Untersuchung des Einflusses des Permeatdrucks, Technische Universität Graz, 2015.
- [23] Pervaporation and Vapor Permeation Technology: Removal of Water and Methanol from Organic Solvents, Sulzer Chemtech, 2006.
- [24] R. Scharf, Unterstützung reaktiver Trennverfahren durch Pervaporation, Technische Universität Graz, 2016.
- [25] D. Ruisz, Pervaporative Auftrennung von MeOH/MeFo und MeOH/MeFo/MeOAc - Untersuchung des Einflusses der Feedzusammensetzung, GRaz: TU Graz, 2015.
- [26] M. Werner, Pervaporative Auftrennung von MeOH/MeFo und MeOH/MeFo/MeOAc - Modellierung des Permeatflusses, Graz: TU Graz, 2015.

6.2 Symbole, Abkürzungen und Indizes

Symbol	Bezeichnung	Einheit
n	Stoffmenge	[mol]
T	Temperatur	[°C]
p	Druck	[bar]
α	Trennfaktor	
x_i	Molenanteil in Flüssigphase	
y_i	Molenanteil in Gasphase	
S	Selektivität	
w	Massenanteil	
\dot{J}_i	Permeatfluss auf Massenbasis	[kg*m ⁻² *h ⁻¹]
\dot{j}_i	Permeatfluss auf Molenbasis	[mol*m ⁻² *h ⁻¹]
Q_i	Permeanz	[mol/(s*m ² *bar)]
\bar{Q}_i	mittlere Permeanz	[mol/(s*m ² *bar)]
$\bar{S}_{i/j}$	mittlere Permselektivität	
Δp	Triebkraft	[bar]
S_M	Quellungsfaktor	
γ_i	Aktivitätskoeffizient	
R	Universelle Gaskonstante	[cal/(mol*K)]
G_{ij}	Wechselwirkungsparameter für NRTL	
Δg_{ij}	Wechselwirkungsenergieparameter für NRTL	
τ_{ij}	Wechselwirkungsparameter für NRTL	

Abkürzung **Bezeichnung**

MeOH Methanol

H₂O Wasser

MeFo	Methylformiat
MeOAc	Methylacetat
mol%	Molprozent
w%	Massenprozent
LDM	Lösungs-Diffusions-Model
PTFE	Polytetrafluorethylen
FID	Flammenionisationsdetektor
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
p_{Satt}	Sättigungsdampfdruck
p_{U}	Umgebungsdruck
p_{Feed}	Feeddruck
p_{P}	Permeatdruck
NRTL	Non-Random-Two-Liquid

Indizes	Bezeichnung
i	Komponente i
j	Komponente j
P	Permeat
F	Feed
A	Komponente A
B	Komponente B

6.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Trennverhaltes von Membranverfahren [11]	3
Abbildung 2-2: Prinzip der Pervaporation [11]	4
Abbildung 2-3: Allgemeine Klassifizierung von Membranen nach Herkunft und Werkstoffen [11]	4
Abbildung 2-4: Aufbau der Kompositmembran Sulzer PERVAP™ [11]	5
Abbildung 2-5: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches Methanol/Methylacetat bei 1 [atm] mit NRTL [19]	14
Abbildung 2-6: Txy-Diagramm des Gemisches Methylacetat/Methanol bei 1 [atm] [19]	15
Abbildung 2-7: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches Methanol/Methylformiat bei 1 [atm] mit NRTL [19]	16
Abbildung 2-8: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches Methanol/Wasser bei 1 [atm] mit NRTL [20]	17
Abbildung 2-9: Dreiecksdiagramm mit Mischungslücke des Gemisches Methanol/Wasser/Methylacetat bei 25 [°C] [21]	18
Abbildung 2-10: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Gemisches Methylacetat/Wasser bei 1 [atm] mit NRTL [20]	18
Abbildung 3-1: Verwendete Pervaporationsanlage mit Beschriftung der einzelnen Komponenten [22]	19
Abbildung 3-2: Fließbild der Pervaporationsanlage [22]	21
Abbildung 3-3: Einzelne Bauteile des Membranmoduls [24]	22
Abbildung 3-4: In der Anlage eingebautes Membranmodul [6]	23
Abbildung 4-1: Einfluss der Membranquellungsdauer auf den Gesamtpermeatfluss und Methanolpermeatfluss bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70; Feed mit 50 [w%] MeOH und 50 [w%] MeOAc	29
Abbildung 4-2: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	31
Abbildung 4-3: Trennverhalten des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70, Berechnung des VLE mittels NRTL bei $p=1$ [atm]	32
Abbildung 4-4: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar], Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	33
Abbildung 4-5: Verlauf der Triebkraft für die einzelnen Komponenten im binären Gemisch MeOH/MeOAc bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	34

Abbildung 4-6: Modellierung der Permeatflüsse des MeOH/MeOAc Gemisches mit $a=0,1$ und $n=1$ bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	35
Abbildung 4-7: Modellierung der Permeatflüsse des MeOH/MeOAc Gemisches mit $a=0,478$ und $n=2,457$ bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	36
Abbildung 4-8: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeFo bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70.....	38
Abbildung 4-9: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeFo bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70; Versuche mit unterschiedlichen Membranen markiert.....	39
Abbildung 4-10: Trennverhalten des binären Gemisches MeOH/MeFo bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70, Berechnung des VLE mittels NRTL bei $p=1$ [atm]	40
Abbildung 4-11: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/MeFo bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	41
Abbildung 4-12: Verlauf der Triebkraft für die einzelnen Komponenten im binären Gemisch MeOH/MeFo bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70.....	42
Abbildung 4-13: Modellierung der Permeatflüsse des MeOH/MeFo Gemisches mit $a=0,1$ und $n=0,5$ bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	43
Abbildung 4-14: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/H ₂ O bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70.....	45
Abbildung 4-15: Trennverhalten des binären Gemisches MeOH/H ₂ O bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70, Berechnung des VLE mittels NRTL bei $p=1$ [atm]	46
Abbildung 4-16: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/H ₂ O bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	47
Abbildung 4-17: Verlauf der Triebkraft für die einzelnen Komponenten im binären Gemisch MeOH/H ₂ O bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	48
Abbildung 4-18: Verlauf der Triebkraft für die einzelnen Komponenten der binären Gemische MeOH/H ₂ O, MeOH/MeFo und MeOH/MeOAc bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	49
Abbildung 4-19: Permeatflüsse des ternären Gemisches MeOH/H ₂ O/MeOAc markiert im Dreiecksdiagramm bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	52

Abbildung 4-20: Trennverhalten für den Betriebspunkt V74 des ternären Gemisches MeOH/H ₂ O/MeOAc mit dem Trennfaktor 14,63 bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70.....	53
Abbildung 4-21: Trennverhalten des ternären Gemisches MeOH/H ₂ O/MeOAc im Dreiecksdiagramm bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	54
Abbildung 4-22: Trennfaktor in Abhängigkeit von der Feedkonzentration markiert im Dreiecksdiagramm bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom=15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	55
Abbildung 7-1: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	72
Abbildung 7-2: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70.....	72
Abbildung 7-3: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeFo bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70.....	73
Abbildung 7-4: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/MeFo bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	73
Abbildung 7-5: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/H ₂ O bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70.....	74
Abbildung 7-6: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/H ₂ O bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	74
Abbildung 7-7: Permeatflüsse des ternären Gemisches MeOH/H ₂ O/MeOAc markiert im Dreiecksdiagramm bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70.....	75
Abbildung 7-8: Trennverhalten des ternären Gemisches MeOH/H ₂ O/MeOAc im Dreiecksdiagramm bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	75
Abbildung 7-9: Trennfaktor für Methanol und Wasser markiert im Dreiecksdiagramm bei T=40 [°C], p _F =2 [bar], p _P =50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70	76

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Stoffeigenschaften von Methanol bei 1 [atm] [13].....	10
Tabelle 2-2: Stoffeigenschaften von Methylacetat bei 1 [atm] [13]	11
Tabelle 2-3: Stoffeigenschaften von Methylformiat bei 1 [atm] [13]	11
Tabelle 2-4: Stoffeigenschaften von Wasser bei 1 [atm] [13].....	12
Tabelle 3-1: Betriebsbedingungen des verwendeten Gaschromatographen	27
Tabelle 4-1: Reihenfolge und Feedzusammensetzung der Versuche für das binäre Gemisch MeOH/MeOAc	30
Tabelle 4-2: Mittlere Permeanzen und Permselectivität des binären Gemisches MeOH/MeOAc mit $a=0,477$ und $n=2,457$	37
Tabelle 4-3: Reihenfolge und Feedzusammensetzung der Versuche für das binäre Gemisch MeOH/MeFo	37
Tabelle 4-4: Mittlere Permeanzen und Permselectivität des binären Gemisches MeOH/MeFo	44
Tabelle 4-5: Reihenfolge und Feedzusammensetzung der Versuche für das binäre Gemisch MeOH/H ₂ O	44
Tabelle 4-6: Reihenfolge und Feedzusammensetzung der Versuche für das ternäre Gemisch MeOH/H ₂ O/MeOAc	51
Tabelle 7-1: Versuchsergebnisse der binären und des ternären Stoffgemisches	68

7 Anhang

7.1 Modellierung

Mit den folgenden Gleichungen 7-1 bis 7-3 wurden die NRTL-Parameter ermittelt.

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

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

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

Es wurden die NRTL-Parameter von Gmehling [19] [20] für die Modellierung verwendet.

NRTL	MeFo (1), MeOH (2)	MeOH (1), H ₂ O (2)	MeOAc (1), MeOH (2)
A12	734,1357 [cal/mol]	-260,4867 [cal/mol]	174,9122 [cal/mol]
A21	490,713 [cal/mol]	905,4128 [cal/mol]	553,0276 [cal/mol]
α_{12}	0,821	0,2991	0,2974

Für die Berechnung der Dampfdrücke wurde die Antoinegleichung (7-4) mit folgenden Parametern benutzt. [19] [20]

$$p = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad 7-4$$

Komponente	T _{min} - T _{max} [°C]	Antoine [log ₁₀ , °C, bar]		
		A	B	C
MeFo (in Torr)	-74 bis 42	7,34684	1216,48	240,37
H ₂ O	0 bis 100	5,1156	1687,537	230,17
MeOAc	-23 bis 77	4,18621	1156,43	219,69
MeOH	-10,56 bis 82	5,20277	1580,08	239,5

7.2 Versuchsplan

Eine gelbe Markierung bedeutet, dass die Membran getauscht wurde. Versuche V1 bis V34 dienten zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Anlage. Alle Abbildungen wurden mit den Versuchen V35 bis V79 erstellt.

Tabelle 7-1: Versuchsergebnisse der binären und des ternären Stoffgemisches

Versuch	Feedzusammensetzung		Permeatzusammensetzung		Permeatfluss [g/h]
	w% MeOH	w% MeAc	w% MeOH	w% MeAc	
V1.1	49,57%	50,43%	75,52%	24,48%	4,63
V2.1	49,61%	50,39%	74,09%	25,91%	3,68
V2.2	55,42%	44,58%	66,04%	33,96%	6,06
V3.1	49,46%	50,54%	74,58%	25,42%	4,48
V3.2	49,55%	50,45%	67,66%	32,34%	6,17
V4.1	49,65%	50,35%	75,41%	24,59%	4,64
V4.2	49,80%	50,20%	68,83%	31,17%	6,32
V5.1	49,55%	50,45%	82,38%	17,62%	2,73
V5.2	49,58%	50,42%	76,13%	23,87%	4,31
V6.1	52,24%	47,76%	82,31%	17,69%	3,69
V6.2	49,39%	50,61%	76,80%	23,20%	4,35
V7.1	49,12%	50,88%	80,43%	19,57%	4,00
V7.2	49,38%	50,62%	75,80%	24,20%	4,53
V8.1	50,89%	49,11%	80,57%	19,43%	4,40
V8.2	51,04%	48,96%	76,59%	23,41%	4,63
V9.1	51,03%	48,97%	80,03%	19,97%	4,65
V9.2	51,37%	48,63%	77,41%	22,59%	5,05
V10.1	51,09%	48,91%	76,65%	23,35%	4,27
V10.2	51,41%	48,59%	71,73%	28,27%	5,21
V11.1	51,04%	48,96%	76,40%	23,60%	5,40
V11.2	51,04%	48,96%	72,49%	27,51%	6,15
V12.1	51,22%	48,78%	76,22%	23,78%	5,67
V12.2	51,23%	48,77%	72,40%	27,60%	6,40
V13.1	50,70%	49,30%	76,22%	23,78%	5,83
V13.2	51,14%	48,86%	72,62%	27,38%	6,52
VSpez.	51,01%	48,99%	76,48%	23,52%	6,05
V14.1	51,65%	48,35%	73,16%	26,84%	5,04
V14.2	50,55%	49,45%	65,43%	34,57%	8,15
V15.1	51,43%	48,57%	74,48%	25,52%	5,39
V15.2	51,47%	48,53%	65,57%	34,43%	8,61
V16.1	51,62%	48,38%	75,25%	24,75%	5,69
V16.2	51,60%	48,40%	67,33%	32,67%	8,49
V17.1	51,52%	48,48%	76,05%	23,95%	5,97
V17.2	51,58%	48,42%	67,86%	32,14%	8,82
V18.1	51,61%	48,39%	76,86%	23,14%	6,07
V18.2	51,55%	48,45%	68,94%	31,06%	8,83
V19.1	51,35%	48,65%	62,36%	37,64%	11,33
V19.2	51,37%	48,63%	59,22%	40,78%	17,48
V20.1	51,58%	48,42%	62,96%	37,04%	11,74
V20.2	51,43%	48,57%	59,89%	40,11%	17,19
V21.1	50,05%	49,95%	64,87%	35,13%	11,50
V21.2	50,97%	49,03%	61,12%	38,88%	17,48

V22.1	50,62%	49,38%	66,34%	33,66%	11,24
V22.2	0,39%	99,61%	61,70%	38,30%	16,79
V23.1	50,69%	49,31%	73,36%	26,64%	5,71
V23.2	51,23%	48,77%	66,50%	33,50%	8,05
V24.1	50,53%	49,47%	72,82%	27,18%	6,48
V24.2	50,91%	49,09%	66,42%	33,58%	8,83
V25.1	50,66%	49,34%	81,00%	19,00%	4,00
V25.2	50,77%	49,23%	77,58%	22,42%	4,43
V26.1	50,74%	49,26%	85,09%	14,91%	4,17
V26.2	50,91%	49,09%	82,19%	17,81%	4,53
V27.1	50,83%	49,17%	85,36%	14,64%	4,33
V27.2	50,88%	49,12%	83,18%	16,82%	4,58
V28.1	50,86%	49,14%	81,87%	18,13%	4,33
V28.2	50,79%	49,21%	79,26%	20,74%	4,96
V29.1	49,65%	50,35%	78,35%	21,65%	5,11
V30.1	49,19%	50,81%	73,24%	26,76%	4,67
V30.2	49,06%	50,94%	68,04%	31,96%	6,67
V31.1	49,31%	50,69%	73,74%	26,26%	5,15
V31.2	49,49%	50,51%	68,21%	31,79%	6,51
V32.1	48,72%	51,28%	76,57%	23,43%	5,38
V32.2	49,37%	50,63%	70,49%	29,51%	7,02
V33.1	49,41%	50,59%	72,37%	27,63%	7,51
V33.2	49,25%	50,75%	65,40%	34,60%	9,95
V34.1	50,70%	49,30%	76,97%	23,03%	5,12
	Feedzusammensetzung		Permeatzusammensetzung		Permeatfluss
Binär	w% MeOH	w% MeAc	w% MeOH	w% MeAc	[g/h]
V35.1	50,60%	49,40%	69,11%	30,89%	6,45
V35.2	40,74%	59,26%	58,77%	41,23%	6,30
V36.1	40,87%	59,13%	57,68%	42,32%	6,65
V36.2	30,85%	69,15%	46,13%	53,87%	6,22
V37.1	31,51%	68,49%	47,59%	52,41%	6,15
V37.2	20,62%	79,38%	33,57%	66,43%	5,26
V38.1	20,86%	79,14%	34,85%	65,15%	4,91
V39.1	10,18%	89,82%	17,71%	82,29%	4,24
V39.2	10,89%	89,11%	18,35%	81,65%	4,15
V40.1	0,00%	100,00%	0,00%	100,00%	3,55
V40.2	0,00%	100,00%	0,00%	100,00%	3,84
V41.1	60,31%	39,69%	78,50%	21,50%	6,77
V41.2	60,41%	39,59%	78,90%	21,10%	6,56
V42.1	70,17%	29,83%	84,78%	15,22%	7,62
V42.2	70,33%	29,67%	84,67%	15,33%	7,39
V43.1	80,25%	19,75%	90,23%	9,77%	7,96
V43.2	80,23%	19,77%	90,48%	9,52%	7,84
V44.1	90,11%	9,89%	95,55%	4,45%	9,00
V44.2	90,05%	9,95%	95,52%	4,48%	8,79
V45.1	100,00%	0,00%	100,00%	0,00%	-
V45.2	100,00%	0,00%	100,00%	0,00%	-
	Feedzusammensetzung		Permeatzusammensetzung		Permeatfluss
Binär	w% MeOH	w% MeFo	w% MeOH	w% MeFo	[g/h]
V46.1	52,22%	47,78%	83,00%	17,00%	7,30
V47.1	42,64%	57,36%	74,44%	25,56%	7,81
V47.2	41,50%	58,50%	74,45%	25,55%	7,52
V48.1	52,21%	47,79%	78,29%	21,71%	7,91
V49.1	32,94%	67,06%	62,66%	37,34%	7,37
V49.2	32,26%	67,74%	64,08%	35,92%	6,76

V50.1	22,80%	77,20%	60,20%	39,80%	5,21
V50.2	23,13%	76,87%	61,10%	38,90%	4,90
V51.1	13,29%	86,71%	55,81%	44,19%	2,75
V51.2	13,50%	86,50%	56,57%	43,43%	2,65
V52.1	52,92%	47,08%	79,53%	20,47%	7,19
V53.1	0,00%	100,00%	0,00%	100,00%	0,73
V53.2	0,00%	100,00%	0,00%	100,00%	0,65
V54.1	52,64%	47,36%	77,65%	22,35%	6,77
V55.1	61,89%	38,11%	82,19%	17,81%	7,12
V55.2	62,08%	37,92%	83,38%	16,62%	6,74
V56.1	71,36%	28,64%	87,12%	12,88%	7,31
V56.2	71,28%	28,72%	87,60%	12,40%	6,96
V57.1	80,55%	19,45%	90,92%	9,08%	8,25
V57.2	80,56%	19,44%	91,09%	8,91%	7,85
V58.1	90,27%	9,73%	95,16%	4,84%	8,98
V58.2	90,25%	9,75%	95,36%	4,64%	8,62
V59.1	100,00%	0,00%	100,00%	0,00%	9,84
V59.2	100,00%	0,00%	100,00%	0,00%	-

Binär	Feedzusammensetzung		Permeatzusammensetzung		Permeatfluss [g/h]
	w% MeOH	w% H2O	w% MeOH	w% H2O	
V60.1	49,93%	50,07%	54,36%	45,64%	7,56
V61.1	38,84%	61,16%	48,62%	51,38%	8,56
V61.2	38,96%	61,04%	50,04%	49,96%	8,57
V62.1	29,70%	70,30%	43,50%	56,50%	8,44
V62.2	25,55%	74,45%	42,85%	57,15%	8,31
V63.1	17,83%	82,17%	32,22%	67,78%	8,03
V63.2	19,14%	80,86%	32,63%	67,37%	7,88
V64.1	10,43%	89,57%	15,07%	84,93%	7,48
V64.2	11,86%	88,14%	17,81%	82,19%	6,90
V65.1	0,00%	100,00%	0,00%	100,00%	7,14
V65.2	0,00%	100,00%	0,00%	100,00%	7,43
V66.1	49,31%	50,69%	52,93%	47,07%	8,85
V67.1	59,35%	40,65%	67,44%	32,56%	9,28
V67.2	59,68%	40,32%	64,43%	35,57%	9,12
V68.1	69,69%	30,31%	71,90%	28,10%	9,73
V68.2	69,77%	30,23%	71,88%	28,12%	9,50
V69.1	80,22%	19,78%	80,11%	19,89%	10,27
V69.2	80,66%	19,34%	80,52%	19,48%	10,48
V70.1	90,61%	9,39%	90,59%	9,41%	11,79
V70.2	90,42%	9,58%	90,45%	9,55%	11,62
V71.1	100,00%	0,00%	100,00%	0,00%	-
V71.2	100,00%	0,00%	100,00%	0,00%	-

Ternär	Feedzusammensetzung			Permeatzusammensetzung			Permeatfluss [g/h]]
	w% MeOH	w% MeAc	w% H2O	w% MeOH	w% MeAc	w% H2O	
V72.1	20,89%	59,34%	19,77%	34,86%	13,62%	51,52%	4,63
V72.2	21,05%	58,68%	20,27%	35,40%	13,15%	51,44%	4,51
V73.1	31,87%	58,93%	9,19%	53,16%	19,59%	27,25%	4,39
V73.2	31,71%	59,11%	9,18%	53,65%	19,41%	26,95%	4,27
V74.1	10,47%	58,77%	30,75%	21,42%	9,57%	69,00%	5,97
V74.2	11,34%	55,66%	33,00%	22,05%	7,47%	70,48%	5,73
V75.1	34,64%	32,06%	33,31%	47,62%	8,64%	43,73%	7,92
V75.2	34,97%	32,09%	32,94%	48,13%	8,46%	43,41%	7,82
V76.1	51,77%	28,29%	19,94%	64,91%	8,34%	26,75%	8,64
V76.2	52,08%	28,40%	19,53%	65,19%	8,28%	26,53%	8,66
V77.1	30,66%	28,97%	40,37%	44,09%	9,38%	46,53%	8,39

V77.2	31,11%	28,45%	40,44%	43,98%	8,66%	47,36%	8,30
V78.1	20,84%	28,16%	51,00%	33,24%	19,44%	47,32%	8,75
V78.2	21,36%	28,24%	50,40%	33,54%	17,57%	48,89%	8,62
V79.1	41,31%	28,42%	30,26%	54,69%	12,48%	32,84%	9,29
V79.2	41,36%	28,28%	30,36%	54,88%	11,96%	33,16%	9,17

7.3 Methanol/Methylacetat

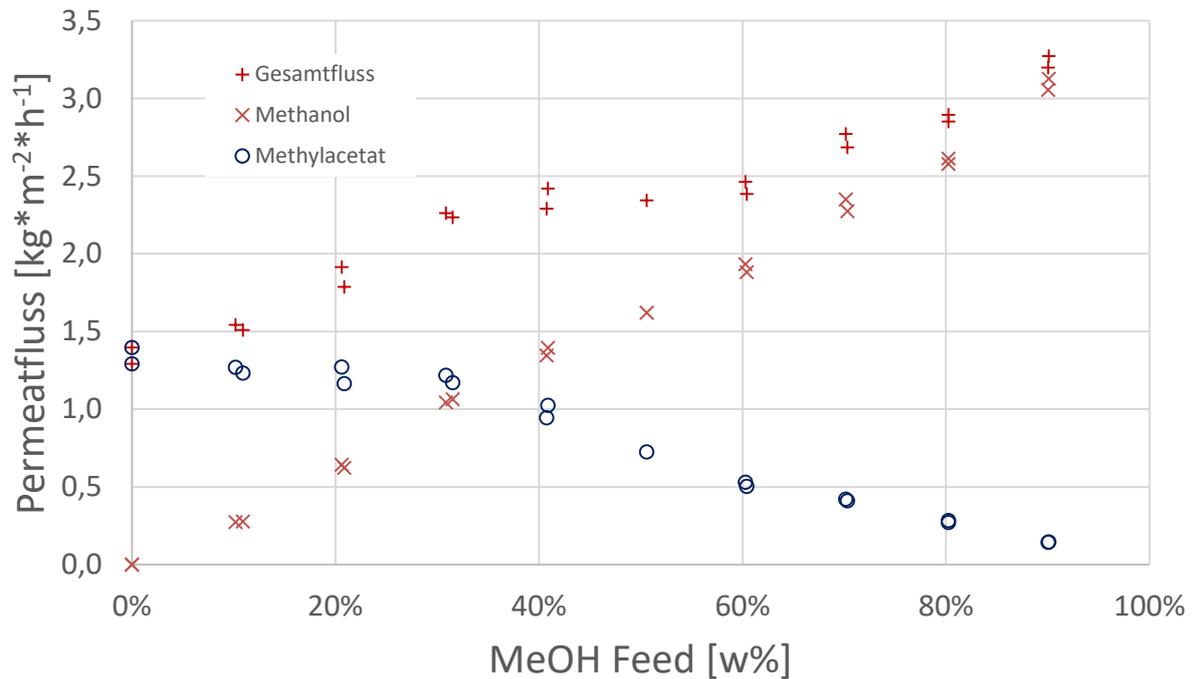


Abbildung 7-2: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

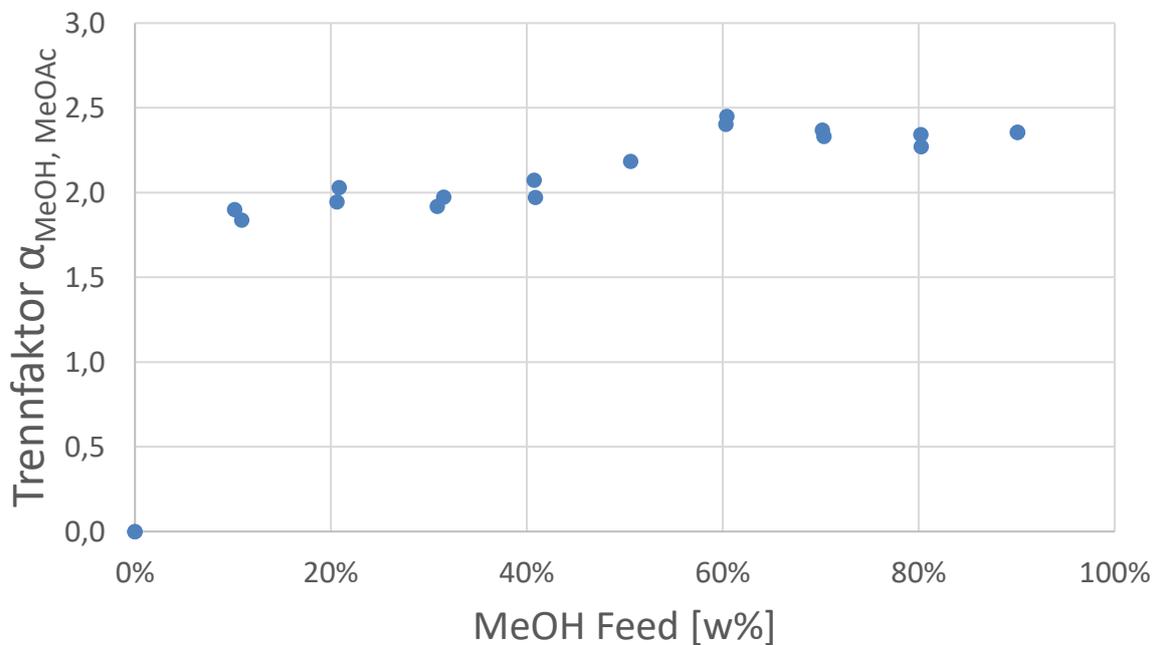


Abbildung 7-1: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/MeOAc bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

7.4 Methanol/Methylformiat

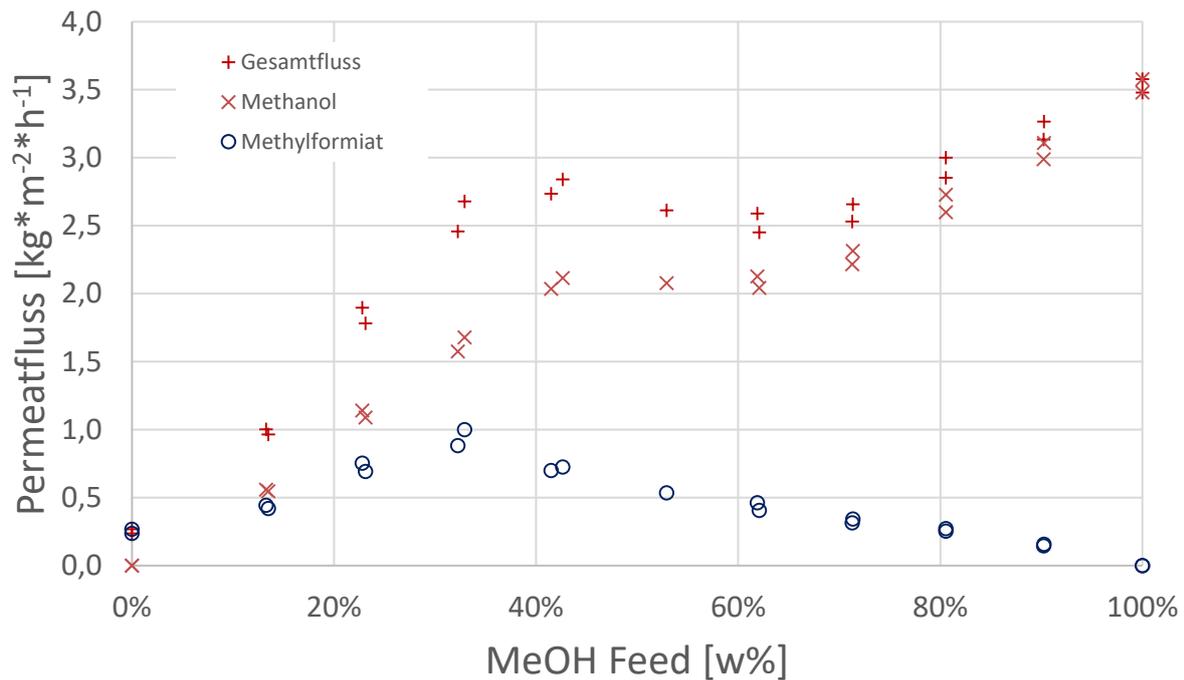


Abbildung 7-3: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/MeFo bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

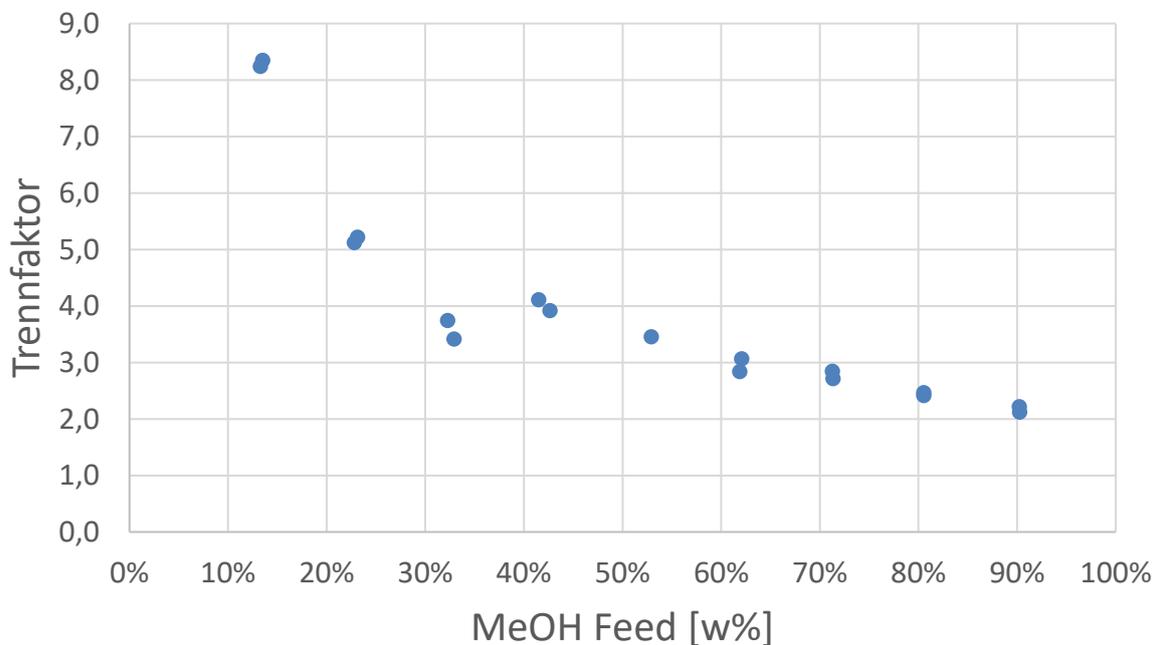


Abbildung 7-4: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/MeFo bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

7.5 Methanol/Wasser

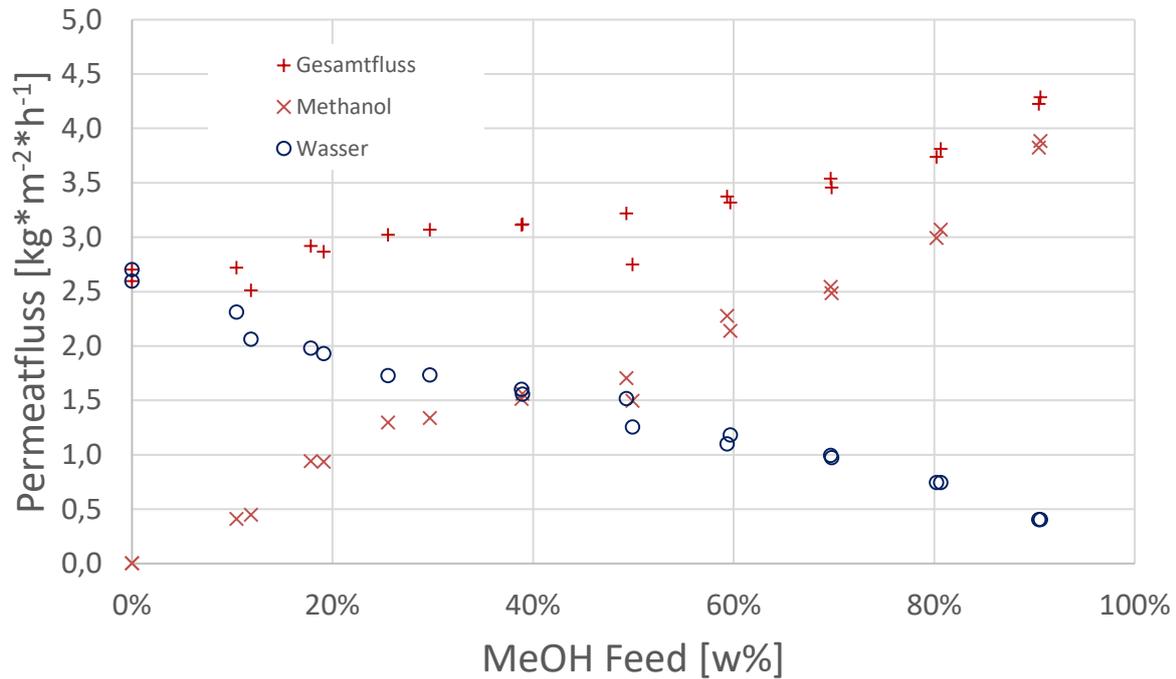


Abbildung 7-5: Permeatflüsse des binären Gemisches MeOH/H₂O bei unterschiedlicher Feedzusammensetzung bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

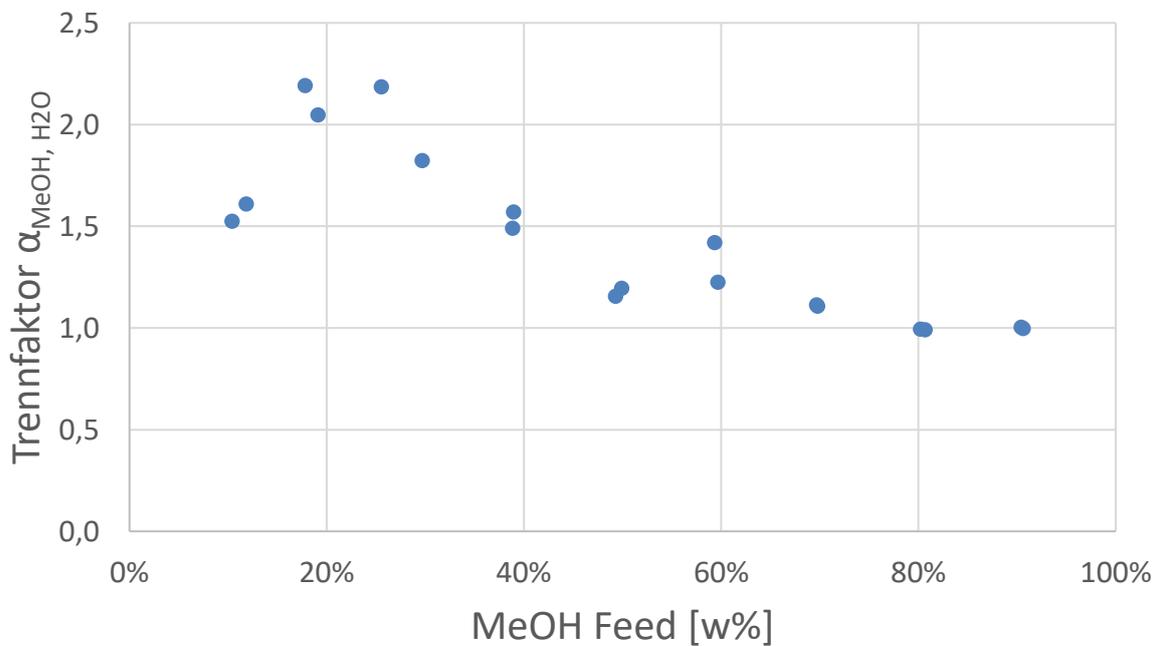


Abbildung 7-6: Trennfaktorverlauf des binären Gemisches MeOH/H₂O bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

7.6 Methanol/Wasser/Methylacetat

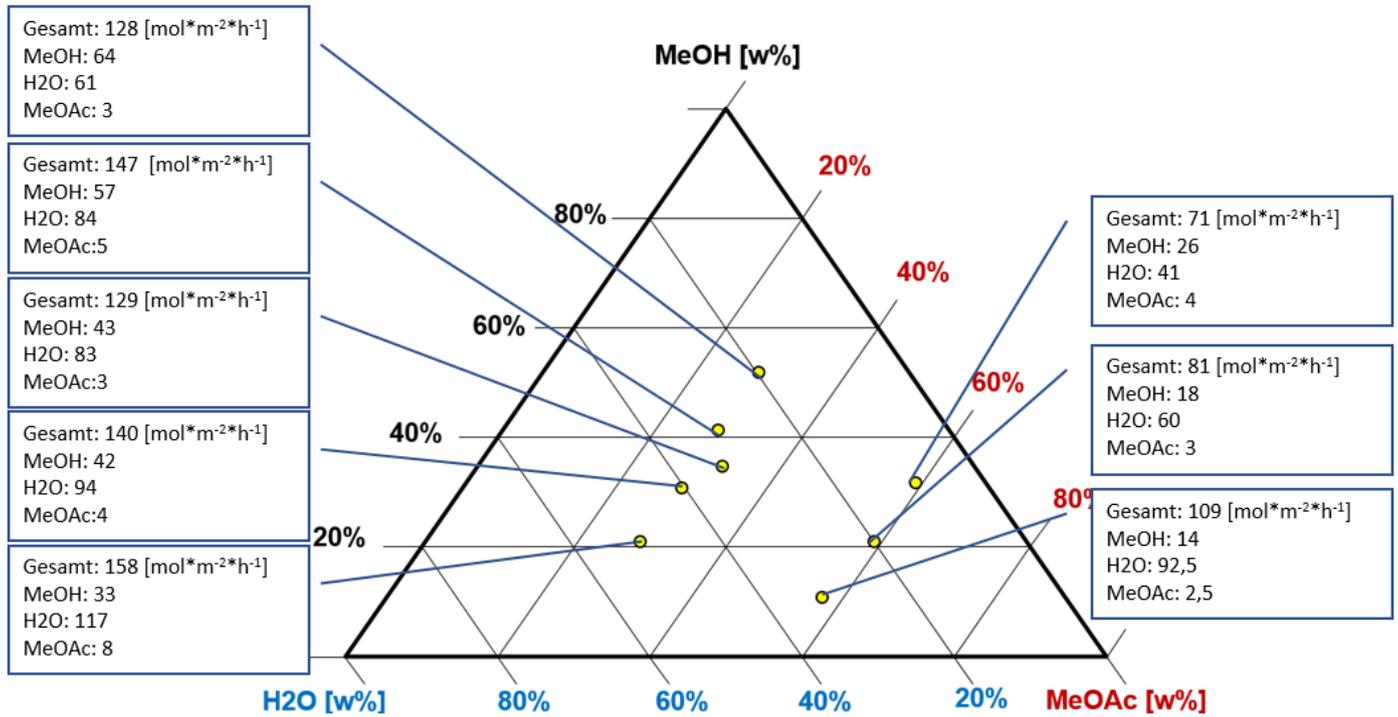


Abbildung 7-7: Permeatflüsse des ternären Gemisches MeOH/H₂O/MeOAc markiert im Dreiecksdiagramm bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

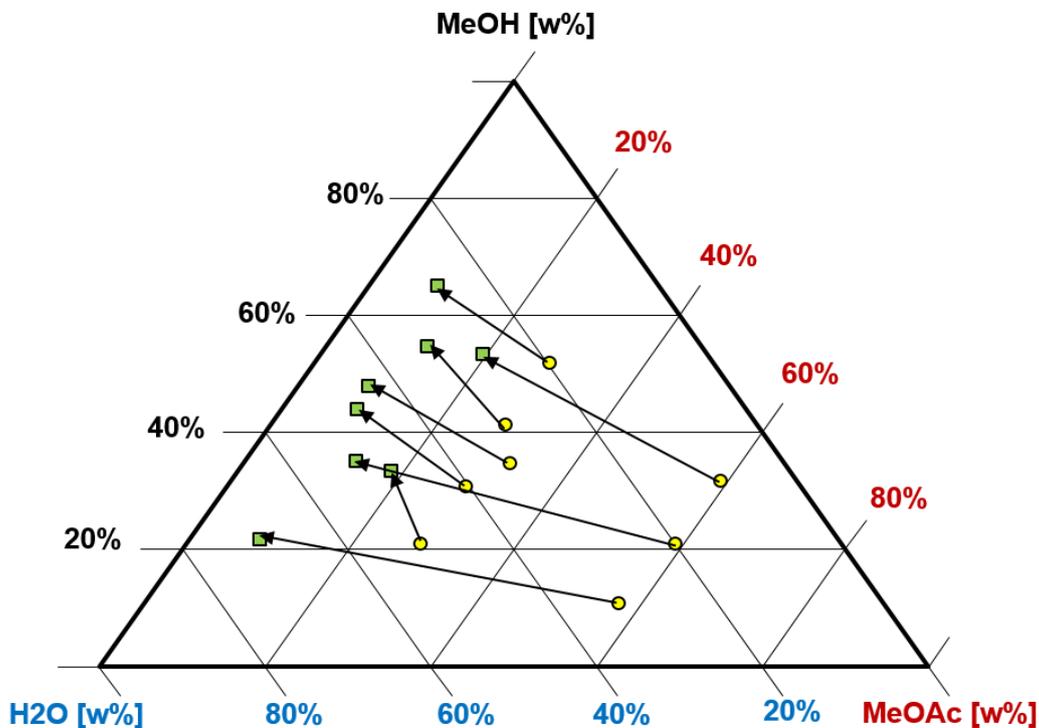


Abbildung 7-8: Trennverhalten des ternären Gemisches MeOH/H₂O/MeOAc im Dreiecksdiagramm bei T=40 [°C], p_F=2 [bar], p_P=50 [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70

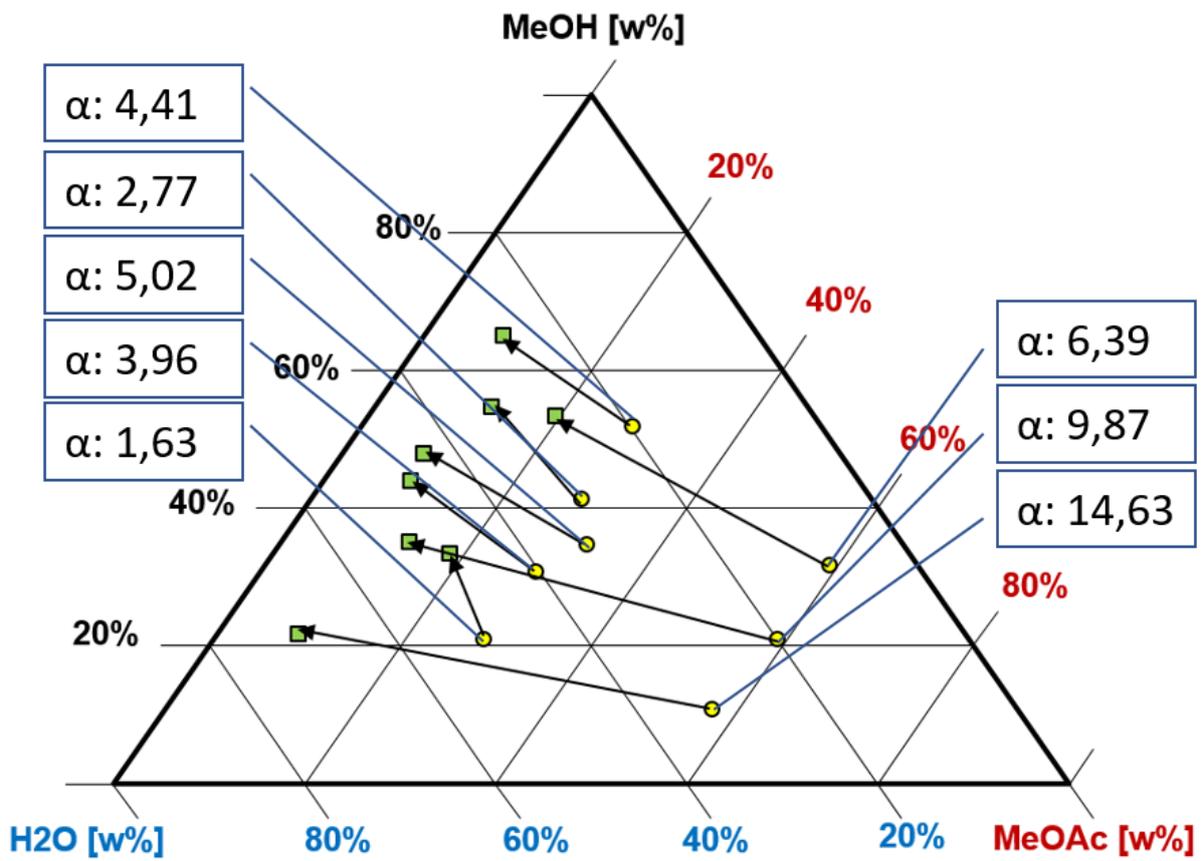


Abbildung 7-9: Trennfaktor für Methanol und Wasser markiert im Dreiecksdiagramm bei $T=40$ [°C], $p_F=2$ [bar], $p_P=50$ [mbar] Feedstrom= 15 [ml/min]; Membran PERVAP™ 4155-70