

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

Lösungsmittelrückgewinnung durch Absorption und Pervaporation

von

K. Schaber, C. Baus, G. Schuster

Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik

Universität Karlsruhe (TH)

G. Agostini

Byk Gulden Lomberg Chemische Fabrik GmbH, Konstanz

Förderkennzeichen: PEF 3 97 003

Die Arbeiten des Projektes "Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung"
wurden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Februar 2000

Zusammenfassung

Gegenstand des Vorhabens war die Entwicklung und Erprobung eines neuartigen Verfahrens zur Rückgewinnung von wasserunlöslichen flüchtigen organischen Verbindungen aus Abluft. Das Verfahren besteht aus den Prozessschritten Absorption, Membranpervaporation und Kondensation. Als Absorptions- und Trägerflüssigkeit dient ein Adipinsäureester. Das Verfahren wurde in einer halbtechnischen Versuchsanlage erprobt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem Verfahren bei niedrigen Prozesstemperaturen von max. 70°C Lösungsmittel zurückgewonnen werden können. Für die Wirksamkeit des Pervaporationsprozesses ist dabei Wasser von entscheidender Bedeutung, das in Adipinsäureester emulgiert vorliegt.

Die erreichbaren Transmembranflüsse in heute kommerziell verfügbaren Membranen bzw. in Membranmodulen sind allerdings gering. Ein wirtschaftlicher Betrieb des neuen Verfahrens wird erst dann möglich sein, wenn auf die verwendete Trägerflüssigkeit abgestimmte Membranen zur Verfügung stehen.

Solvent Recovery by Absorption and Pervaporation

K. Schaber, C. Baus, G. Schuster, G. Agostini

Summary

The project comprises the development and the test of a new process for the recovery of hydrophobic volatile organic compounds from waste gases. The process consists of three steps: absorption of the solvents in a packed column, membrane pervaporation and condensation of the solvents. As carrier fluid in the absorption column an adipic acid ester is used. The process has been investigated in a pilot plant. The results show that solvents can be recovered at low temperatures (max. 70°C). The performance of the membrane pervaporation is strongly influenced by water which is emulsified in adipic acid ester.

Nevertheless, the fluxes through commercially available membranes are very low. An economic operation of the novel process will only be possible if membranes are available which are specially adapted to the carrier fluid used.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Verfahrensbeschreibung und Auslegungsgrundlagen	4
2.1	<i>Stoffdaten</i>	4
2.2	<i>Absorption</i>	6
2.3	<i>Regeneration durch Pervaporation und Kondensation</i>	11
2.4	<i>Prozessentwurf</i>	14
3	Experimentelle Untersuchungen	17
3.1	<i>Laboruntersuchungen</i>	17
3.1.1	Versuchsergebnisse mit einer PDMS-Membran	19
3.1.2	Membranscreening	21
3.2	<i>Untersuchungen an der Pilotanlage</i>	24
3.2.1	Beschreibung der Versuchsanlage	24
3.2.2	Flüssigpermeation von ASE	28
3.2.3	Pervaporation eines binären Gemisches aus ASE und Aceton	29
3.2.4	Pervaporation von Mischungen aus ASE, Chloroform und Wasser	32
4	Modellierung des Verfahrens und Simulationsergebnisse	34
4.1	<i>Absorption</i>	34
4.2	<i>Pervaporation</i>	38
5	Schlussfolgerungen	40
	Literatur	41
	Anhang	42

Symbolverzeichnis

A	m ²	Fläche
c	g/m ³	Konzentration
k _{det}	-	Proportionalitätsfaktor bei der Gaschromatographie
\dot{N}	mol/h	Molenstrom
p	mbar	Druck
T	K	Temperatur
w	kg/kg	Massenanteil
x	-	Molenbruch in der Flüssigkeit
y	-	Molenbruch in der Gasphase
z	m	Länge

Griechische Buchstaben:

β	-	Anreicherungsfaktor
β^{OG}	m/s	Stoffdurchgangskoeffizient („overall“)
γ	-	Aktivitätskoeffizient

Tiefgestellte Symbole:

i	Schadstoffkomponente
LM	Lösungsmittel
Min	minimal
m	molar
eff	effektiv
0	reiner Stoff
s	gesättigt

Hochgestellte Symbole:

∞	unendliche Verdünnung
G	Gasphase
L	Flüssigphase
F	Feed
P	Permeat
*	Gleichgewicht

Abkürzungen:

Ac	Aceton
ASE	Adipinsäure-bis-2-ethylhexylester
NTU	Number of Transfer Units

1 Einleitung

Als erster Verfahrensschritt zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Abluft oder generell aus Prozessgasen bietet die Absorption gegenüber anderen Verfahren wie Adsorption oder Tiefkühlkondensation einige wesentliche prozesstechnische Vorteile. Absorber können beispielsweise bei entsprechender Auslegung ohne regelungstechnische Eingriffe starke Last- und Konzentrationsschwankungen ohne Überschreitung der zulässigen Emissionskonzentrationen verkraften. Weiterhin können im Gasraum des Absorbers während keinem Betriebszustand höhere Lösungsmittelkonzentrationen auftreten als in der zu behandelnden Abluft. Somit entfallen aufwendige Explosionsschutzmaßnahmen. Diesen unbestreitbaren Vorteilen steht allerdings eine in vielen Fällen aufwendige und schwierige Regeneration der Absorbentien, d.h. der Waschflüssigkeiten, gegenüber. Als solche verwendet man heute hauptsächlich schwerflüchtige Glykolether, deren Regeneration durch Strippen oder Rektifikation unter Vakuum bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C erfolgt [1]. Bei diesen Temperaturen sind die Waschflüssigkeiten im Dauerbetrieb hohen Belastungen ausgesetzt, was häufig zu einer stark reduzierten Gebrauchsdauer führt. Bei Verwendung von Glykolethern ist der Zusatz von Oxidationsstabilisatoren unumgänglich. Eine Verbesserung der Regenerationsverfahren ist die Voraussetzung, um die ökonomischen, sicherheits- und betriebstechnischen Vorteile von Absorptionsverfahren voll nutzen zu können. Hieraus entspringt die Motivation für die Arbeiten, die am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik und bei der Firma Byk Gulden durchgeführt werden.

Zur Verbesserung des Gesamtverfahrens Absorption/Regeneration bieten sich prinzipiell zwei Wege an:

- a) Die Suche nach alternativen Waschflüssigkeiten mit erhöhter chemischer Stabilität im Vergleich zu Glykolethern bei vergleichbar guten thermodynamischen Eigenschaften.

Dieser Weg wurde von Weisweiler und Mitarbeitern beschritten [2]. Bei der verfahrenstechnischen Bewertung der neuartigen Waschflüssigkeiten erwiesen sich zwei Stoffe als besonders geeignet [3]:

- Adipinsäure-bis-2-ethylhexylester (ASE) und
- Propylencarbonat

- b) Die Einführung neuer Prozessvarianten, die eine schonendere Reinigung der Waschflüssigkeit bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen.

Hierzu wurde von den Autoren die Kopplung von Absorption und Membranpervaporation vorgeschlagen [4]. Das Verfahrensprinzip zeigt Abb. 1.

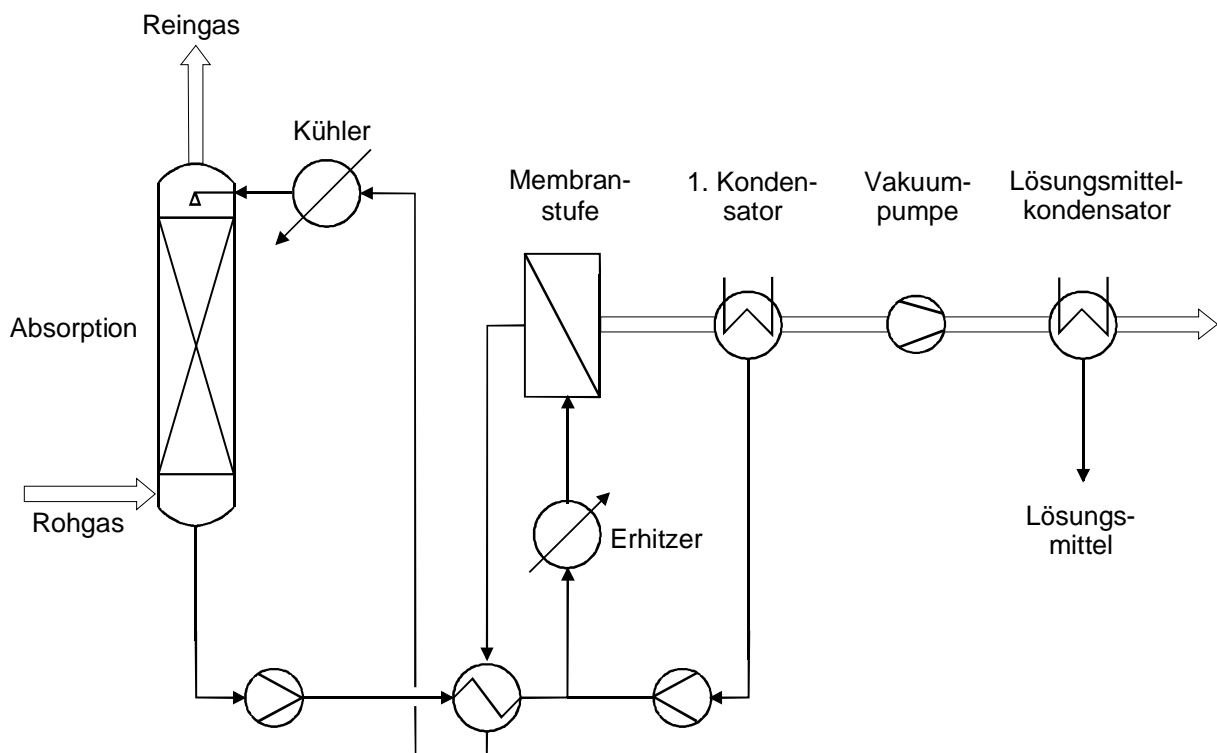


Abb. 1 Lösungsmittelrückgewinnung durch Absorption und Pervaporation - Prinzip

In der Membranstufe wird die beladene Absorptionsflüssigkeit (= Waschflüssigkeit) regeneriert. Die Wärme zur Verdampfung des Permeats wird im Erhitzer zugeführt. Im ersten Kondensator wird überwiegend Wasser mit Spuren des Waschmittels auskondensiert. Nach der Vakuumpumpe erfolgt die Kondensation des Hauptlösungsmittelstroms bei atmosphärischem Druck und Kühlwassertemperaturen von 10-20°C.

Das neue Membranhybridverfahren wurde zunächst zur Rückgewinnung von Alkoholen mit Wasser als Waschflüssigkeit entwickelt und in einer Pilotanlage getestet. Dabei zeigte sich, dass die Alkohole in einer Qualität zurückgewonnen werden konnten, wie sie den Anforderungen der pharmazeutischen Industrie entspricht. Die Membran erwies sich dabei als wirksame Sperre für staubförmige Wirkstoffe. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde der Nachweis erbracht, dass dieses Verfahren mit Wasser als Waschflüssigkeit unter Verwendung kommerziell verfügbarer PDMS-Kompositmembranen (GFT) wirtschaftlich arbeitet [5].

Weitergehende Versuche mit Glykolethern als Waschflüssigkeit und wasserunlöslichen Lösungsmitteln haben zwar die prinzipielle Durchführbarkeit auch dieser Verfahrensvariante bestätigt. Allerdings waren die Permeatflüsse durch die Membranen äußerst gering, so dass hohe Membranflächen erforderlich werden. Außerdem trat bei Verwendung von Glykolethern nach einigen Stunden Betriebszeit durch Flüssigpermeation eine - allerdings reversible - Blockade der Membranen ein.

Laboruntersuchungen an der ENSIC in Nancy [6] und erste Abschätzungen [7] ergaben, dass insbesondere Adipinsäureester (ASE) gegenüber PDMS-Membranen Eigenschaften aufweist, die ihn auch für einen Einsatz in einem Absorptions-/Pervaporationsverfahren als geeignet erscheinen lassen. Dabei wurden gute Quelleigenschaften bei minimalen ASE-Permeationsraten gefunden.

Somit war es naheliegend, die beiden oben aufgeführten Wege a) und b) zu verbinden. Dies ist Gegenstand des vorliegenden Berichts. Alle Untersuchungen wurden mit ASE als Waschflüssigkeit durchgeführt.

2 Verfahrensbeschreibung und Auslegungsgrundlagen

2.1 Stoffdaten

Die Stoffdaten, Sicherheitskenndaten sowie die toxikologischen Eigenschaften bekannter und neuartiger Waschflüssigkeiten zur Absorption flüchtiger Verbindungen wurden in einer früheren Arbeit bereits zusammengestellt [3].

Tabelle 1 enthält die aus [3] entnommenen Stoffdaten für ASE. ASE ist in Wasser vollkommen unlöslich. Der Dampfdruck bei typischen Absorberbetriebstemperaturen von $< 30^{\circ}\text{C}$ ist so gering, dass die Emissionskonzentrationen deutlich unter 1 ppm liegen und somit als nicht relevant erachtet werden können.

Tabelle 1 Stoffdaten von Adipinsäure-bis-2-ethylhexylester (ASE)

Molmasse	kg/kmol	370,58	
Wärmekapazität	kJ/kmol K	20°C	736,2 (berechnet)
Dyn. Viskosität	kg/m s	20°C	0,0135
		38°C	0,0082
Dichte	Kg/m ³	20°C	925
Oberflächenspannung	N/m	20°C	0,0302
Siedetemperatur	°C	> 300	
Molares Volum bei Siedetemperatur	cm ³ /mol	525 (berechnet)	
Dampfdruck	mbar	30 °C	0,0010
		60 °C	0,0015
		120 °C	0,0184

Als zu absorbierende flüchtige organische Verbindungen (Lösungsmittel) wurden Aceton (C_2H_5O) und Chloroform (CH_2Cl_2) ausgewählt. Die Dampfdruckkurven finden sich im Anhang.

Sowohl zur Berechnung des Absorptionsprozesses als auch des Pervaporationsprozesses werden Phasengleichgewichtsdaten von Gemischen aus ASE, Lösungsmittel (i), Wasser und Luft benötigt.

Unter den vorliegenden Bedingungen, nämlich atmosphärischer Druck und relativ niedrige Temperaturen, ist für die Gleichgewichtsberechnung folgendes Modell realistisch:

- Luft ist ein Inertgas, d.h. in der Flüssigkeit unlöslich
- Wasser ist unmischbar mit ASE und beeinflusst somit nicht das Gleichgewicht ASE-Lösungsmittel. Der Partialdruck von Wasser in der Gasphase entspricht dem Dampfdruck von reinem Wasser.
- Der Partialdruck von ASE über der Waschflüssigkeit ist vernachlässigbar gering.
- Der Partialdruck p_i des Lösungsmittels (i) über der Waschflüssigkeit ist somit durch das erweiterte Raoult'sche Gesetz berechenbar:

$$p_i = x_i \gamma_i(T, x_i) p_{ois}(T) \quad (1)$$

Der Molanteil des Lösungsmittels im binären Gemisch ASE-i wird mit x_i bezeichnet. $p_{ois}(T)$ ist der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels i.

Der Aktivitätskoeffizient γ_i ist im allgemeinen eine Funktion der Zusammensetzung x_i und der Temperatur.

Im Bereich sehr kleiner Lösungsmittelkonzentrationen, wie sie insbesondere in der regenerierten Waschflüssigkeit, die aus der Membranstufe dem Absorber zufließt, vorliegen, kann der Aktivitätskoeffizient in guter Näherung durch den konzentrationsunabhängigen Grenzkoeffizienten γ_i^∞ bei ideal verdünnter Lösung ersetzt werden [8].

$$p = x_i \gamma_i^\infty(T) p_{ois}(T) \quad (2)$$

Die Grenzaktivitätskoeffizienten von Aceton und Chloroform in ASE wurden mittels Dampf-raum-Gaschromatographie bestimmt. Die Methode ist im Anhang beschrieben.

Für die im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführten Berechnungen wurden folgende Werte für die Grenzaktivitätskoeffizienten benutzt:

$$\text{Aceton} - \text{ASE} \quad \gamma_i^\infty = 1,5 \quad (3)$$

$$\text{Chloroform} - \text{ASE} \quad \gamma_i^\infty = 0,3 \quad (4)$$

Die Grenzaktivitätskoeffizienten wurden bei einer Temperatur von 40°C ermittelt. Die Erfahrung mit ähnlichen Stoffsystemen zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Grenzaktivitätskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen 10°C und 80°C nur schwach ausgeprägt ist [2,8]. Somit ist gerechtfertigt, mit konstanten Werten der Grenzaktivitätskoeffizienten zu rechnen. Der hierdurch hervorgerufene Fehler ist im Rahmen der hier durchzuführenden Abschätzungen von untergeordneter Bedeutung.

2.2 Absorption

Die wichtigsten Grundlagen zur Auslegung von Absorbern sind in der VDI-Richtlinie [8] zusammengestellt. Zur verfahrenstechnischen Bewertung des hier vorgeschlagenen Prozesses sollen im Folgenden nur die Zusammenhänge abgeleitet werden, mittels derer die Mindestwaschmittelmenge und die maximal zulässige Lösungsmittelkonzentration in der regenerierten Waschflüssigkeit ermittelt werden. Abbildung 2 zeigt schematisch eine Gegenstromabsorptionskolonne.

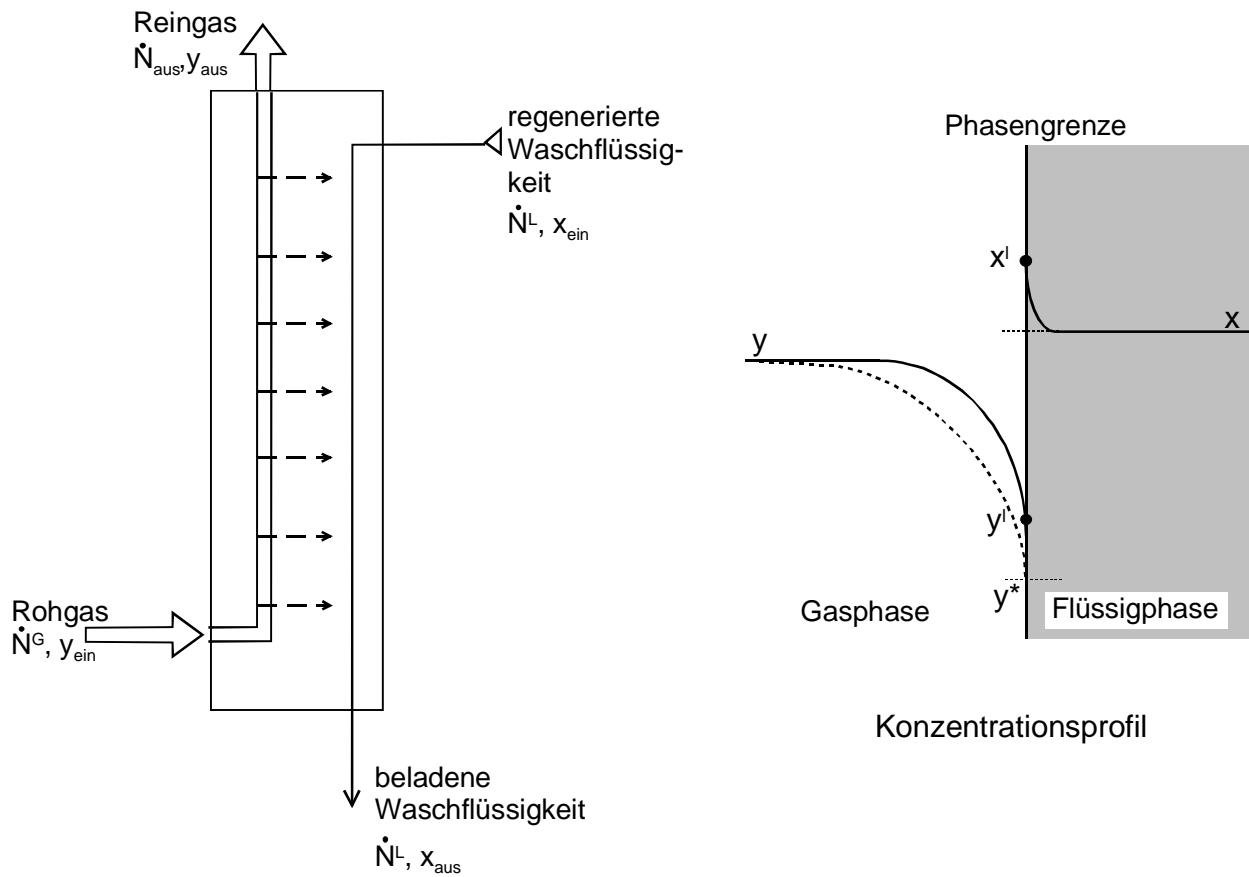


Abb. 2 Prinzip der Absorption im Gegenstrom

In erster Näherung können die Stoffmengenströme von Flüssigkeit und Gas \dot{N}^L und \dot{N}^G als konstant angenommen werden, da die übergehenden Stoffmengen bei typischen Lösungsmittelkonzentrationen in der Abluft von $c_i < 10 \text{ g/m}^3$ klein gegenüber den Trägergas- bzw. Trägerflüssigkeitsströmen sind.

Somit gilt die Mengenbilanz:

$$\dot{N}^G (y_{\text{ein}} - y_{\text{aus}}) = \dot{N}^L (x_{\text{aus}} - x_{\text{ein}}) \quad (5)$$

Kap. 2: Verfahrensbeschreibung und Auslegungsgrundlagen

Die Größen x und y bezeichnen die Molanteile des Lösungsmittels im jeweiligen Trägerstrom. Im Falle binärer Gemische gemäß den in Kap. 2.1 gemachten Voraussetzungen kann auf die Stoffindizes i bzw. LM) verzichtet werden, da die Schließbedingungen gilt:

$$x_{LM} + x_{ASE} = 1 \quad (6)$$

$$y_{LM} + y_{Trägergas} = 1 \quad (7)$$

In der Regel ist der austretende Trägergasstrom stark vom Lösungsmittel abgereichert ($y_{aus} \ll y_{ein}$). Ebenso enthält die regenerierte Waschflüssigkeit nur noch Spuren des Lösungsmittels ($x_{ein} \ll x_{aus}$).

Damit ergibt sich aus Gl. (5)

$$\dot{N}^G y_{ein} = \dot{N}^L x_{aus} \quad (8)$$

Das in Abb. 2 dargestellte Konzentrationsprofil des Stoffaustausches an der Phasengrenze wird üblicherweise zu einem fiktiven rein gaseitigen Stoffaustauschprofil zusammengefasst, indem man einen Molanteil y^* definiert, der im Phasengleichgewicht mit dem Molanteil x im Kern der Phase steht. Der Molanteil x entspricht dabei der Bilanzgröße in Gl. (8). Der Gleichgewichtsmolanteil y^* ist mit dem Gesetz von Raoult berechenbar.

$$y^* = x \gamma_i \frac{p_{ois}(T)}{p} \quad (9)$$

p ist der Gesamtdruck des Systems ($p \approx 1$ bar). Um an jeder Stelle der Kolonne einen Stoffaustausch zwischen beiden Phasen, also eine Absorption des Lösungsmittels zu ermöglichen, muss stets gelten

$$y > y^* \quad (10)$$

Im Extremfall einer sehr großen Stoffaustauschfläche ($A \rightarrow \infty$) gilt am Fuß der Absorptionskolonne

$$\lim_{A \rightarrow \infty} y = y^*(x_{aus}) \quad (11)$$

In diesem Fall wird die benötigte Waschflüssigkeitsmenge \dot{N}^L minimal. Dann folgt aus (8)

$$\dot{N}_{Min}^L = \dot{N}^G \frac{y^*(x_{aus})}{x_{aus}} \quad (12)$$

bzw. mit Gl. (9)

$$\dot{N}_{Min}^L = \dot{N}^G \gamma_i \frac{p_{ois}(T)}{p} \quad (13)$$

Wie in Abschnitt 2.1 dargelegt, gilt in erster Näherung

$$\gamma_i = \gamma_i^\infty(T) \quad (14)$$

$$\dot{N}_{Min}^L = \dot{N}^G \gamma_i^\infty(T) \frac{p_{ois}(T)}{p} \quad (15)$$

Aus Gleichung (15) ist ersichtlich, dass die Mindestwaschflüssigkeitsmenge direkt proportional zum Grenzaktivitätskoeffizienten und zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist.

Gl. (15) stellt einen Grenzfall dar. Technische Absorber werden üblicherweise so ausgelegt, dass gilt

$$\dot{N}^L = (1,3 \div 1,5) \dot{N}_{Min}^L \quad (16)$$

Der Waschflüssigkeitsmengenstrom ist entscheidend für den Energieaufwand und somit für die Betriebskosten des Gesamtprozesses. Hohe Waschflüssigkeitsmengenströme bedeuten entsprechend hohe Kosten für die Regenerierung.

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Auslegung des Absorbers ergibt sich aus den Bedingungen am Kopf der Kolonne. Der Molanteil y_{aus} des Lösungsmittels am Kolonnenaustritt ist bei unendlicher Stoffaustauschfläche ($A \rightarrow \infty$) gleich dem Gleichgewichtsmolanteil, der dem Molanteil x_{ein} der regenerierten Waschlösung entspricht.

$$y_{\text{aus}}^{\text{Min}} = y^*(x_{\text{ein}}) \quad (17)$$

bzw.

$$y_{\text{aus}}^{\text{Min}} = x_{\text{ein}} \gamma_i^\infty(T) \frac{p_{\text{ois}}(T)}{p} \quad (18)$$

Die Gesamtaustrittskonzentration bzw. der Molanteil y_{aus} ist durch die in der TA-Luft festgeschriebenen Emissionsgrenzwerte vorgegeben. Hieraus folgt dann eine maximal zulässige Zulaufkonzentration der regenerierten Waschflüssigkeit. Ein kleiner Wert x_{ein} hat eine große Membranfläche in der Pervaporationsstufe und somit auch hohe Betriebskosten zur Folge.

Wird der Absorber im Umluftbetrieb gefahren, wie dies z.B. bei Trocknungs- oder Granulierungsprozessen möglich ist, müssen am Absorberaustritt keine Emissionsgrenzwerte nach TA-Luft eingehalten werden. Dies ermöglicht einen erheblich geringeren Energieverbrauch in der Regeneration [5].

Aus den Gleichungen (15) und (18) folgt, dass für die Absorption tiefe Temperaturen günstig sind. Da das Abgas stets Wasserdampf enthält, sollte die Absorptionstemperatur aber so hoch sein, dass Eisbildung ausgeschlossen ist. Eine starke Kühlung des Rohgases, die stets auch mit einer Wasserdampfkondensation verbunden ist, scheidet aber auch aus energetischen Gründen aus.

So wählt man die Betriebstemperaturen von Absorbern, die mit schwerflüchtigen organischen Waschflüssigkeiten betrieben werden, üblicherweise zwischen 10°C und 20°C.

2.3 *Regeneration durch Pervaporation und Kondensation*

Ein Pervaporationsmodul und eine Membran sind schematisch in Abb. 3 dargestellt. Die Trenneigenschaften einer Pervaporationsmembran beruhen auf der höheren Affinität von bestimmten Komponenten des Feedstroms mit dem Membranmaterial und ihrem schnelleren Transport im Vergleich zu anderen Komponenten.

Der Pervaporationsvorgang kann nach dem Lösungs-Diffusions-Modell in drei Schritte aufgeteilt werden.

- Lösung der Feedkomponenten im Membranmaterial
- Diffusion in die Gasphase (Verdampfung) auf der Permeatseite der Membran

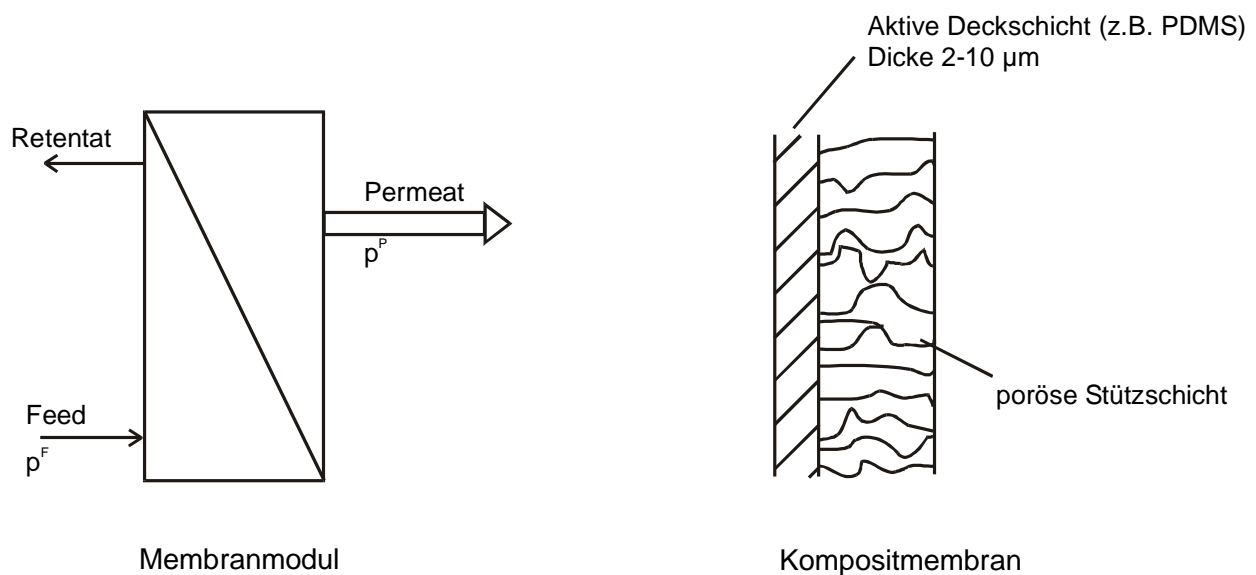


Abb. 3 *Pervaporationsmodul und Membran*

Durch die auf der Rückseite der Membran anfallende Verdampfungswärme kühlt sich der flüssige Feedstrom ab. Da der Stofftransport durch eine Membran temperaturabhängig ist, würde der Diffusionsstrom bei zu starker Auskühlung des Feedstroms stark abfallen. Deshalb lässt man in industriellen Anlagen in einem Membranmodul einen Temperaturabfall von höchstens 5 K zu.

Kap. 2: Verfahrensbeschreibung und Auslegungsgrundlagen

Das abgekühlte Retentat wird dann anschließend wieder auf Betriebstemperatur aufgeheizt, bevor es als Feed der nächsten Pervaporationsstufe zuströmt.

Voraussetzung für den Stofftransportstrom einer Komponente i durch eine Lösungs-Diffusions-Membran ist ein treibendes Gefälle des chemischen Potentials.

In grober Näherung kann man dieses Gefälle durch ein Gefälle der Partialdrücke p_i der Komponenten i auf der Feed- und Permeatseite ersetzen und schreiben

$$p_i^F > p_i^P \quad (19)$$

p_i^F ist dabei der Partialdruck der Komponente i über der Feedflüssigkeit. Das Permeat ist gasförmig. Setzt man eine ideale Gasphase voraus, was bei dem vorliegenden Vakuum von $p^P = 50 \div 200$ mbar gerechtfertigt ist, gilt nach Dalton

$$p_i^P = y_i^P p^P \quad (20)$$

Nach dem Gesetz von Raoult ergibt sich für den Partialdruck p_i^F der Komponente i über dem flüssigen Feedstrom

$$p_i^F = x_i^F \gamma_i p_{ois}(T) \quad (21)$$

Wie zuvor ausgeführt, kann bei den hier vorliegenden Feedkonzentrationen der Aktivitätskoeffizient γ_i durch den Grenzaktivitätskoeffizienten $\gamma_i^\infty(T)$ ersetzt werden. Somit kann man Gl. (19) schreiben

$$x_i^F \gamma_i^\infty(T) p_{ois}(T) > y_i^P p^P \quad (22)$$

Zur Charakterisierung der Membran benutzt man den Anreicherungsfaktor β . Dieser kann sowohl als Verhältnis der Massenanteile oder als Verhältnis der Molanteile in Permeat und Feed definiert sein.

$$\beta = \frac{w_i^F}{w_F^P} \quad (23)$$

$$\beta_m = \frac{y_i^P}{x_i^F} \quad (24)$$

Mit dieser Definition folgt aus Gl. (22) eine Bedingung für die Festlegung des Permeatdrucks p^P .

$$p^P > \frac{\gamma_i^\infty(T) p_{ois}(T)}{\beta_m} \quad (25)$$

Bei der Permeation von Gemischen aus ASE und Lösungsmitteln kann ASE aufgrund seiner Schwerflüchtigkeit auf der Permeatseite nicht verdampfen. Somit besteht das dampfförmige Permeat praktisch aus reinem Lösungsmittel ($y_i = 1$, $p_i^P = p^P$) Die Problematik dieses Prozesses ist unmittelbar aus Gleichung (22) erkennbar. Will man den Retentatstrom bis zu sehr kleinen Konzentrationen x_i abreichern, so muss auf der Permeatseite ein extrem hohes Vakuum anliegen. An folgendem Beispiel sei dies demonstriert.

Wir betrachten das System ASE-Chloroform (CHCl_3) bei einer Pervaporationstemperatur von 60°C . Die Abreicherung des Retentats muss soweit erfolgen, bis bei einer Absorptionstemperatur von 10°C die von der TA-Luft geforderte Emissionskonzentration von 20 mg/m^3 unterschritten wird.

Mit einem Grenzaktivitätskoeffizienten von $\gamma_{\text{CHCl}_3}^\infty = 0,3$ folgt aus Gleichung (18) unter Berücksichtigung gewisser Sicherheiten ein Wert

$$x_{\text{ein}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

Damit folgt aus Gleichung (22) mit dem Reinstoffdampfdruck von Chloroform ($p_{ois}(60^\circ\text{C}) \approx 1 \text{ bar}$)

$$p^P = 0,02 \text{ mbar}$$

Ein solch niedriger Permeatdruck ist unwirtschaftlich, weil er zu hohe Kosten für die Vakuumerzeugung erfordert.

Eine Lösung dieses Problems ergibt sich dann, wenn zusätzlich soviel Wasser permeiert und auf der Rückseite der Membran verdampft, dass auf der Permeatseite technisch sinnvolle Permeatdrücke von 50 bis 200 mbar aufrechterhalten werden können. Dieser Wasserdampf kann dann noch im Vakuumteil bei Kühlwassertemperaturen um 20°C kondensiert und wieder dem Feed zugeführt werden. Durch diese Vakuumkondensation des Wasserdampfes wird die Vakuumpumpe entlastet. Sie muss dann nur das zurückzugewinnende Lösungsmittel fördern.

Natürlich muss auch für das permeierende Wasser die anfallende Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden, was sich in den Betriebskosten des Prozesses widerspiegelt. Trotzdem ist die simultane Wasserpermeation bis zu einem gewissen Grade günstiger als ein zu hohes Vakuum.

Die entscheidenden Fragen, die sich zu Beginn der Untersuchungen gestellt haben, waren allerdings, ob Wasser, das in ASE vollkommen unlöslich ist, überhaupt in ASE emulgierbar ist, ob eine solche Emulsion hinreichend "stabil" ist und ob aus dieser Emulsion heraus Wasser in nennenswertem Umfang durch eine Pervaporationsmembran permeiert.

Auf diese Fragestellung hat sich ein Großteil der durchgeführten Untersuchungen konzentriert. Dabei war aus früheren Untersuchungen [5,7] bekannt, dass Wasser beispielsweise aus Lösungen mit Alkoholen in erheblichem Umfang durch PDMS-Membranen permeiert.

2.4 Prozessentwurf

Die zuvor diskutierten prinzipiellen Überlegungen wurden in ein technisches Anlagenkonzept umgesetzt, das in Abb. 4 dargestellt ist. Diese Konzeption dient als Grundlage für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen und die Festlegung der Parameterbereiche, innerhalb derer experimentelle Untersuchungen des Pervaporationsvorgangs sinnvoll sind.

Entscheidend für den ökonomischen Betrieb des Prozesses ist ein geringer Waschflüssigkeitsumlauf. Bei gegebenen Roh- und Reingaskonzentrationen der zu absorbierenden Lösungsmittel sowie dem Rohgasvolumenstrom ist die Waschflüssigkeitsmenge nur durch die Betriebstempe-

ratur des Absorbers (K1) bestimmt, die bei niedrigen Werten vorzugsweise zwischen 10°C und 20°C liegen sollte. Das Rohgas (1) muss somit in aller Regel gekühlt werden. Sinnvoll ist eine Vorkühlung mit dem kalten Reingas (W6) und eine Restkühlung mit Kühlsole oder Kaltwasser (W5). Bei Unterschreiten des Wasserdampftaupunktes fällt Kondensat an, das aber nur in Spuren das wasserunlösliche Lösungsmittel enthält und somit beispielsweise in eine biologische Kläranlage gegeben werden kann.

Die beladene Waschflüssigkeit (4) wird nach Vorheizung im Gegenstromwärmeübertrager W2 im Erhitzer W3 auf die Pervaporationstemperatur vorgeheizt, die zwischen 60°C und 80°C liegt. Durch den Pervaporationsvorgang kühlt sich die Flüssigkeit um ca. 5 K ab und wird anschließend wieder in W3 auf Pervaporationstemperatur aufgeheizt.

Die Anzahl der erforderlichen Pervaporationsstufen ergibt sich aus der zulässigen Restkonzentration des Lösungsmittels in der regenerierten Waschflüssigkeit (3). Das Permeat (10) wird im Kondensator W3 von Wasser und ASE befreit. Das anfallende Kondensat wird wieder zur aufzubereitenden Waschflüssigkeit zugegeben. Das zurückzugewinnende Lösungsmittel wird bei Normaldruck nach der Vakuumpumpe kondensiert. Die verbleibenden Restmengen nicht kondensierten Lösungsmittels mit geringeren Mengen an Inertgas werden in das Rohgas eingeleitet. Um Kosten bei der Vakuumerzeugung zu sparen, sollten die Permeatdrücke nicht zu niedrig liegen, vorzugsweise zwischen 50 und 100 mbar.

Das in der Pervaporation als Schlepptmittel dienende Wasser wird dem aufzubereitenden Flüssigkeitsstrom zugegeben und stets im Kreislauf (10-14-5-6-7) gefahren. Da Wasser in ASE nahezu unlöslich ist, bildet sich eine Emulsion, wie nachstehende Versuchsergebnisse gezeigt haben. Die Emulsion wird in der Umwälzpumpe (Kreiselpumpe) automatisch erzeugt und bleibt auch über einen längeren Zeitraum erhalten.

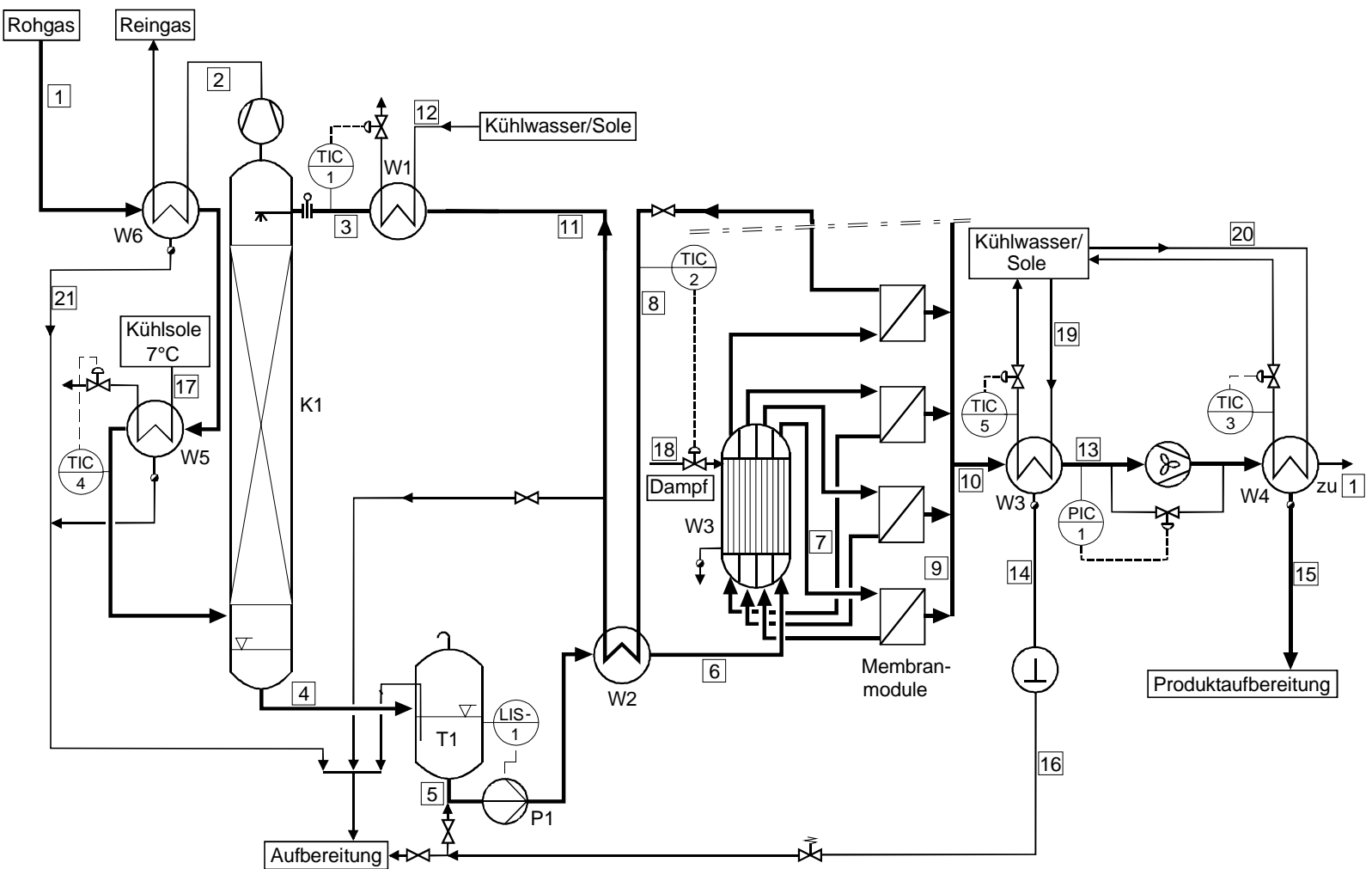


Abb. 4 Fließbild einer Anlage zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Abluft durch Adsorption und Pervaporation

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Laboruntersuchungen

Vorbereitende Untersuchungen zur Membranpervaporation wurden in einer Laboranlage durchgeführt. Der Aufbau der Laboranlage ist in Abbildung 5 dargestellt.

Im Vorlagebehälter (B1) wird das zu permeierende Stoffgemisch, der Feed, durch eine elektrische Heizung (H1) auf die Pervaporationstemperatur erwärmt. Eine Zahnradpumpe, die gleichzeitig bei nicht mischbaren Flüssigkeiten als Emulgierer dient, befördert die Lösung zu der aus Glas gefertigten Membrantestzelle (M1). Eine Bypass-Leitung mit Rückschlagventil schützt die Glasteile vor Überdruck.

Abbildung 6 zeigt schematisch die Funktionsweise der Testzelle. Der Feedstrom wird durch das Verdrängerinnenrohr direkt auf die Membran geleitet, über die Membran geführt und über einen Ringspalt wieder abgezogen, damit eine möglichst gleichmäßige Überströmung der Membran entsteht. Der eingestellte Feedstrom entspricht der maximalen Pumpleistung von ca. 50 l/h. Die Membran mit einer effektiven Membranfläche von 50,3 cm² liegt auf einer Bronzesinterplatte auf, die lediglich zur Stabilisierung dient. In der unteren Hälfte der Testzelle, dem Permeatraum, wird Vakuum angelegt. Über eine Glasverrohrung wird der Permeatstrom zu den beiden mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfallen (K1 und K2) geführt. Die Kühlfalle K3, die in Reihe hinter die beiden anderen geschaltet wird, dient zum Ausfrieren eventuell mitgerissener Flüssigkeit. Durch Auswiegen und Analyse des Permeats im Gaschromatographen werden Permeatstrom und -zusammensetzung ermittelt.

Zur Erzeugung des Vakuums dient eine Drehschiebervakuumpumpe (VP). Der Permeatdruck kann auf zwei Arten geregelt werden: über ein Drosselventil direkt hinter der Membran (V3) oder über die Zugabe von Falschluff (Ventil V4). Druck und Temperatur an der Membran werden ständig überwacht und aufgezeichnet. Die Behältertemperatur wird über einen separaten Temperaturfühler gesteuert.

Kap. 3: Experimentelle Untersuchungen

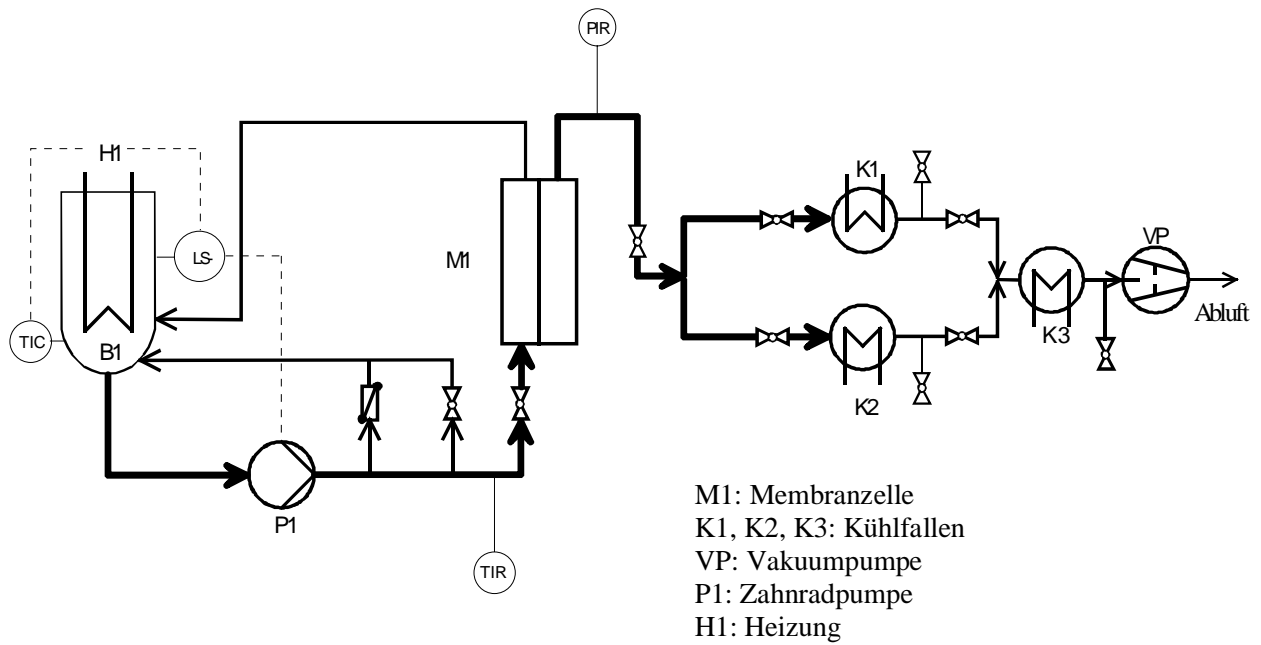


Abb. 5 Fließschema der Labortestzelle

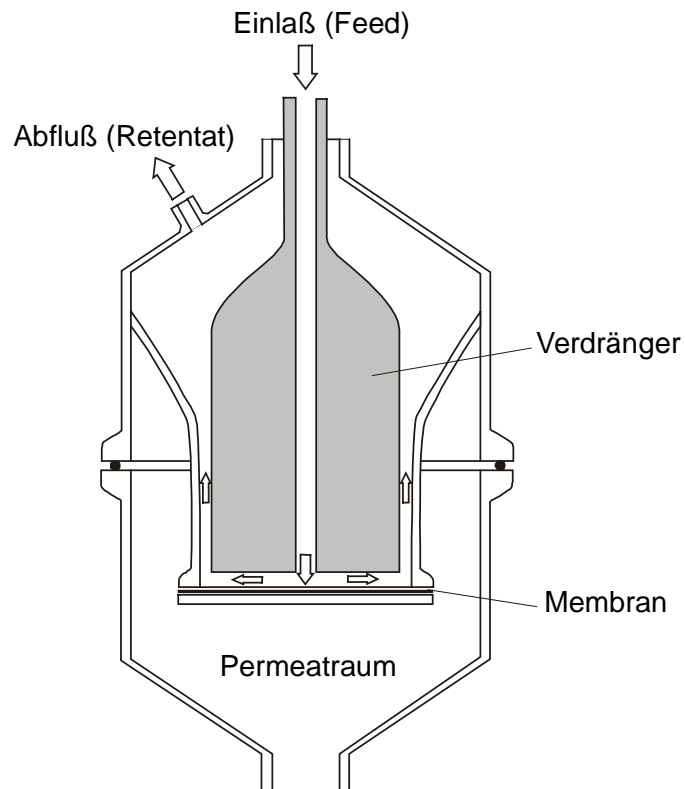


Abb. 6 Aufbau der Membrantestzelle

3.1.1 Versuchsergebnisse mit einer PDMS-Membran

An dieser Labortestzelle wurden Versuche mit einer PDMS-Membran der Firma GFT, Neunkirchen, vorgenommen. Es handelt sich um dieselbe Membran, die auch in der Pilotanlage zum Einsatz kommt.

Zunächst wurde nur das Gemisch ASE/CHCl₃ pervaporiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit des Transmembranflusses vom Permeatdruck. Besonders deutlich wird die Abnahme des Flusses mit erhöhtem Permeatdruck beim Vergleich der Versuche bei 30 und 100 mbar bei 40°C Feedtemperatur. Bei 100 mbar geht das treibende Gefälle für den Stofftransport, die Partialdruckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite, gegen Null, der Stofftransport kommt zum Erliegen.

Daneben lässt sich auch die deutliche Abhängigkeit des Transmembranflusses von der Feedkonzentration (Versuch bei 30 bzw. 25 mbar mit 8 bzw. 5 Gew.-% CHCl₃ im Feed) erkennen.

Tabelle 2 Laborversuche Pervaporation des Gemisches ASE/CHCl₃ durch PDMS-Membran (GFT, Neunkirchen) bei unterschiedlichen Permeatdrücken

Feedtemperatur	Konzentration [Gew.-%]	Permeatdruck [mbar]	CHCl ₃ Fluss [g / h m ²]
40 °C	8	30	58,85
	7,7	100	4,53
40 °C	5	4	40,1
	5	25	12,7
	5	25	13,8
60 °C	6	4	35,2
	6	10	32,9

Kap. 3: Experimentelle Untersuchungen

In Tabelle 3 sind Versuche bei unterschiedlicher Feedtemperatur und gleichem Permeatdruck einander gegenübergestellt. Man erkennt deutlich die erwartete Erhöhung des Transmembranflusses (TMF) mit der Temperatur. Die drastische Erhöhung des TMF im Falle der Versuche bei 0,3 mbar ist jedoch nicht alleine mit der Erhöhung der Feedtemperatur um lediglich 10 K zu erklären. Leider lagen keine Wiederholungsversuche vor, so dass dieser Absolutwert nur mit Vorbehalt genannt wird.

Tabelle 3 Laborversuche Pervaporation des Gemisches ASE/CHCl₃ durch PDMS-Membran (GFT, Neunkirchen) bei unterschiedlichen Feedtemperaturen

Druck	Gew. %	Temperatur [°C]	CHCl ₃ Fluss [g / h m ²]
0,3 mbar	7	40	33,95
	6,6	50	124,5
10 mbar	5	40	9,8
	6	60	32,9

Da die gemessenen Transmembranflüsse jedoch weit unter den erwarteten Werten lagen, wurde dem Feedgemisch gemäß der Überlegung nach Kapitel 2.2 noch Wasser zugesetzt, um die Transmembranflüsse zu erhöhen. Dazu wurden wiederum Versuche mit der PDMS-Membran an der Laborapparatur durchgeführt. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse dieser Vorversuche.

Tabelle 4 An der Laboranlage mit der PDMS-Membran (GFT, Neunkirchen) ermittelte Versuchsergebnisse, Gemisch Adipinsäure-bis(2ethylhexyl)-ester (ASE), Chloroform (CHCl₃) und Wasser

Temperatur [°C]	Permeatdruck [mbar]	Zusammensetzungen [Massen-%]				Transmembranflüsse [g/m ² h]	
		Feed		Permeat		CHCl ₃	Wasser
		CHCl ₃	Wasser	CHCl ₃	Wasser		
40	1,0	5	4,75	54	46	44	38
40	1,6	7,15	4,64	72	28	39	15
50	0,7	5	5	70	30	90	38

Der Transmembranfluss erhöht sich, da nun zusätzlich noch Wasser durch die Membran tritt. Wasser und Chloroform permeieren also in nennenswertem Umfang, wobei der Transmembranfluss von Chloroform wesentlich höher ist als der des Wassers. Dies war zu erwarten, da die Membran hydrophobe Eigenschaften besitzt, d.h. bevorzugt organische Stoffe löst. Jedoch ist der Transmembranfluss immer noch wesentlich geringer als die Vorüberlegungen erwarten ließen [6, 7].

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde das Gemisch ASE/CHCl₃/Wasser in der Pilotanlage untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente werden in Abschnitt 3.2 dargestellt.

3.1.2 Membranscreening

Parallel zu den Pilotversuchen wurde ein Membranscreening durchgeführt, um eventuell ein Material mit höherer Permeabilität für das Lösungsmittel zu finden. Dazu wurden verschiedene Membranen vom Forschungszentrum GKSS, Geesthacht, angefordert und in der Labortestzelle getestet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Untersucht wurden vier verschiedene Membranen im Hinblick auf Transmembranfluss und Permeatzusammensetzung bei der Pervaporation des ternären Gemisches ASE/CHCl₃/Wasser.

Im Folgenden werden die einzelnen Materialien kurz vorgestellt und die Versuchsergebnisse erläutert.

POMS/PEI 7,5% und POMS/PEI 25%

Die Membran besteht aus Polyetherimid, über das eine Schicht Poly-(Octyl-Methylsiloxan) gezogen ist. Die Dicke der aktiven Schicht variiert von ca. 1 µm (7,5%) auf ca. 10 µm (25%).

Diese beiden Membranen sind in der Tabelle 5 nicht aufgeführt, da sich bei der Versuchsdurchführung dieses Material als ungeeignet erwiesen hat. Bei der POMS/PEI 25% reichte bereits kurzer Kontakt mit der ASE-Lösung aus, um die aktive Schicht sichtbar abzulösen. Beim Versuch mit der POMS/PEI 7,5% kam es bereits nach kurzer Zeit (ca. 1h) zum Durchbruch von ASE in den Permeatraum, was auf die Zerstörung der Membran zurückzuführen ist.

PEBA 80

Die PEBA Membran besteht aus Polyether-block-copolymer. Sie ist die dickste der untersuchten Membranen, die Dicke der aktiven Schicht beträgt 80 μm . Zur Unterstützung ist ein poröses Polyestergewebe unterlegt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass auch bei dieser Membran Wasser in nennenswertem Umfang permeiert. Allerdings ist hier der Chloroformanteil im Permeat wesentlich niedriger als bei den Laborversuchen mit der PDMS-Membran. Der erhoffte Schleppeffekt tritt hier leider nicht ein.

Ein weiteres Problem, das bei den Versuchen mit der PEBA-Membran auftrat, war die Flüssigpermeation von ASE. Nach einer Versuchsdauer von ca. 4h kam es zum Durchtritt von ASE, das sich im Permeatraum sammelte. Dieser Strom konnte aus apparatetechnischen Gründen nicht bestimmt werden. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen. Die Membran wies jedoch im Gegensatz zur POMS/PEI-Membran keine Schädigung auf.

POMS/PVDF 15%

Bei dieser Membran wird die aktive Schicht aus POMS von einer PVDF-Schicht getragen. Sie hat eine Membrandicke von ca. 5 μm .

Die Versuche mit dieser Membran ergaben im Unterschied zu den oben aufgeführten eine wesentliche Änderung: es permeierte fast kein Wasser. Dies lässt sich damit erklären, dass PVDF sehr hydrophob ist und dementsprechend Wasser abweist. Deshalb hat die Zugabe von Wasser keinen großen Einfluss auf den Permeatstrom, wie aus Tabelle 5 zu erkennen ist.

Der Transmembranfluss des Chloroforms ist höher als bei der PEBA-Membran. Er liegt auch bei vergleichbaren Bedingungen (Permeatdruck und Temperatur) deutlich über den in den vorhergehenden Versuchen beim Zweistoffgemisch ASE- CHCl_3 mit der PDMS-Membran ermittelten Werten.

Tabelle 5 Versuchsergebnisse Membranscreening (Temperatur: 50°C, Druck: 30 mbar)
(n.g. = nicht gemessen)

Membran	Feed [Gew.-%]		Permeat [g/hm ²]	Permeatstrom [g/hm ²]	Mittlerer Strom [g/hm ²]
	CHCl ₃	Wasser	CHCl ₃	gesamt	
Peba 80	2,8	3	n.g.	54,34	104,43 (gesamt) 24,56 (CHCl ₃)
	2,8	3	n.g.	47,71	
	3	5	10,52	218,03	
	3	5	38,6	97,66	
POMS/PVDF 15%	2,75	0,4	62,62	Reines CHCl ₃ in Permeat	41,6 (CHCl ₃)
	2,75	0,4	57,65		
	2,75	0,4	10,34		
	2,7	5	35,79		

Als Fazit aus dem Membranscreening ist festzuhalten, dass für das hier gestellte Trennproblem die getesteten Membranen nicht geeignet sind. Zwar sind die Ergebnisse mit der POMS/PVDF-Membran vielversprechend, jedoch liegen auch hier die Transmembranflüsse bei zu geringen Werten, als dass das Verfahren großtechnisch wirtschaftlich angewandt werden könnte. Die benötigten Membranflächen, um eine nennenswerte Menge an Chloroform aus ASE zu entfernen, sind zu groß.

Darüber hinaus kommt es nicht zur Wasserpermeation, wodurch der Betrieb einer Anlage bei höheren Permeatdrücken unmöglich wird (vgl. Kapitel 2.3 und 2.4).

3.2 Untersuchungen an der Pilotanlage

3.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Für die Pilotuntersuchungen wurde die im Rahmen des Vorläuferprojektes gebaute Pervaporationsversuchsanlage bei der Firma Byk Gulden benutzt [5,7]. Diese ist mit einem Membranmodul der Firma GFT mit 5 m² Membranfläche ausgestattet (Bauart: Plattenmodul mit PDMS-Kompositmembranen).

Ein Fließbild der Versuchsanlage zeigt Abbildung 7.

Die Versuchsanlage besteht im wesentlichen aus vier Komponenten:

- dem Vorlagebehälter T1 mit Umwälzpumpe P1 und Strahlmischer R
- dem Pervaporations-Membranmodul M
- der Rektifizierkolonne K mit Rücklaufbehälter S
- der Wassering-Vakuumpumpe P2 mit Flüssigkeitsabscheider F

sowie den zugehörigen Wärmeüberträgern, Heizungen, Ventilen und Mess- und Regel-Einrichtungen.

Im Vorlagebehälter T1 werden ca. 150 l der mit Lösungsmittel beladenen Waschflüssigkeit bereitgehalten. Durch die elektrischen Heizungen W1 (2 x 7,5 kW) und W2 (4,5 kW) kann die Flüssigkeit auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Das Widerstandsthermometer mit Regeleinrichtung TIRCSA⁺¹ reguliert die beiden Heizkerzen der Hauptheizung W1. Ein Magnetschwimmerschalter schaltet als Minimum-Füllstandsmesser LS.1 beide Heizkerzen und die Umwälzpumpe P1 ab, sobald das Niveau unter den Mindestwert sinkt. P1 sorgt für die ständige Zirkulation der Flüssigkeit im feedseitigen Strom, damit eine gleichmäßige Erwärmung sichergestellt ist. Ein Teilstrom wird aus der Heizkerze W2 durch den Strahlmischer R zurück in den Behälter geleitet, um eine möglichst vollständige Durchmischung zu erreichen. Der Hauptstrom der homogenisierten Flüssigkeit wird durch den Volumenstrommesser FI1 und das Feedstromdruckmanometer PI1 in das Membranmodul M gepumpt. Vor dem Eintritt in den Modulbehälter wird durch das Widerstandsthermometer mit Regeleinrichtung TIRCSA⁺² die Temperatur des Feedstroms gemessen und zur Feinregelung der Zusatzheizung W2 benutzt. Bei Ausfall der Umwälzpumpe P1 werden beide Heizungen abgeschaltet.

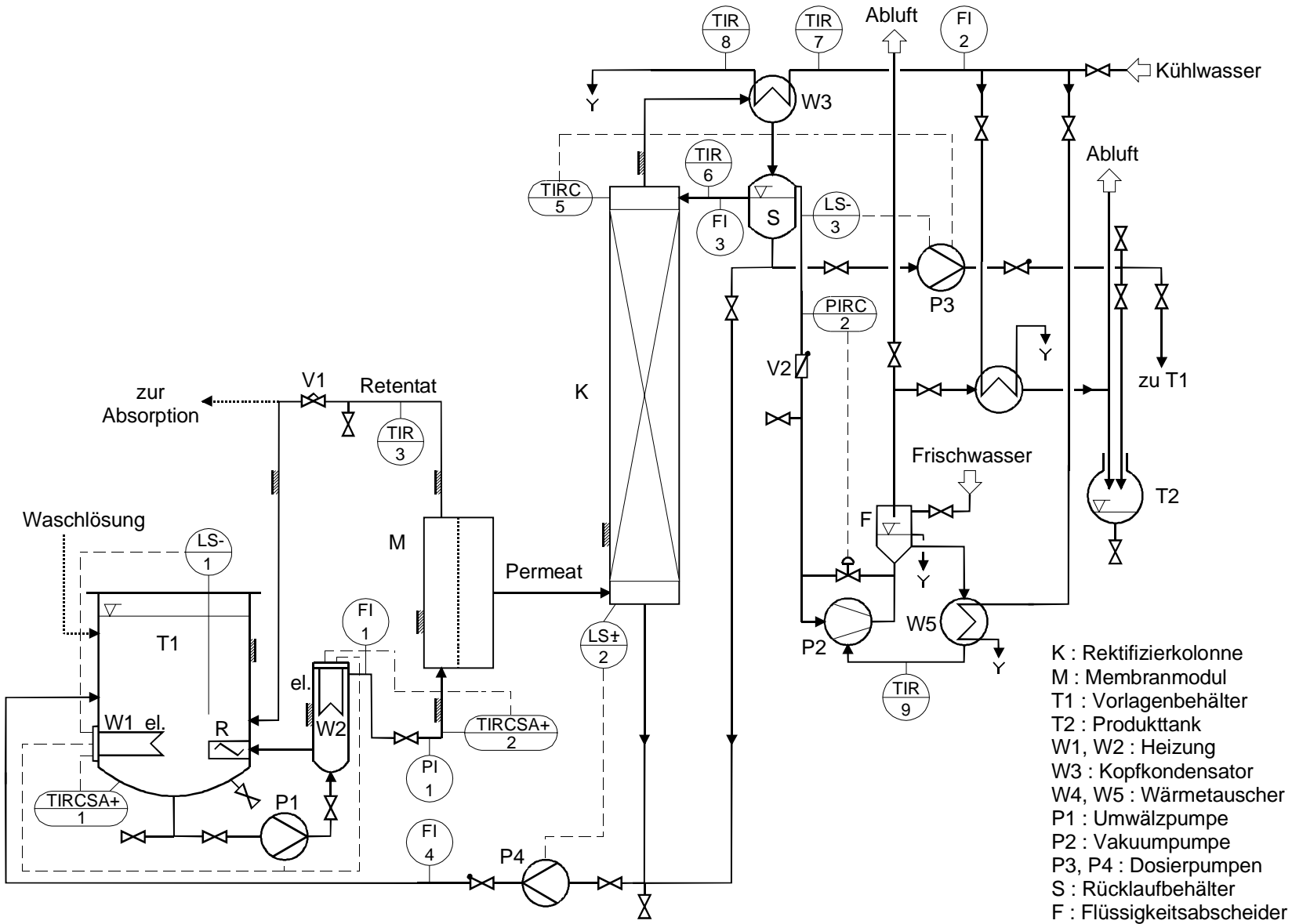


Abb. 7 Fließbild der Pilotanlage

Die Temperatur des an Wertstoff abgereicherten Retentatstromes wird beim Austritt aus dem Modulbehälter M mit dem Widerstandthermometer TIR3 bestimmt. Der Strom gelangt zurück in den Vorlagebehälter T1. Dieser Batch-Betrieb ist notwendig, da in einem einstufigen Modul nur eine geringe Abreicherung zu erzielen ist. Für eine Abreicherung der Waschflüssigkeit bis auf die Eintrittsbeladung der Absorptionskolonne wäre eine mehrstufige Modulschaltung erforderlich. Außerdem kann im Batch-Betrieb der stationäre Betriebszustand ausreichend genau simuliert werden.

Die Pervaporationsmembran im Innenraum des Modulbehälters M trennt die zwei Druckbereiche der Versuchsanlage voneinander:

- den Flüssigkeitskreislauf, der bei Normaldruck betrieben wird, und
- den Unterdruckteil, der unter dem eingeregelteten Vakuum der Wasserringpumpe P2 steht.

Nach der Permeation durch die dichte Löslichkeitsmembran verdampfen die permeierenden Komponenten, sofern der angelegte Unterdruck so gering ist, dass ihr Partialdruck auf der Permeatseite unter dem auf der Feedseite liegt. Hingegen sammeln sich Komponenten mit sehr geringem Dampfdruck, wie z.B. ASE, am Boden des Modulbehälters M flüssig an. Dort müssen sie regelmäßig abgelassen werden, bevor der Flüssigkeitsstand die Membran bedeckt. Aus der dritten Austrittsöffnung des Modulbehälters M strömt das angereicherte dampfförmige Permeat direkt in die Rektifizierkolonne K.

Die Kolonne K mit Kopfkondensator W3 und Rücklaufbehälter S wird nur bei Betrieb der Anlage mit wässrigen Gemischen benötigt. Diese Bauteile sind bei den in diesem Projekt eingesetzten ASE-haltigen Stoffgemischen ohne Funktion.

Der Unterdruck im evakuierten Anlagenteil wird durch die Wasserring-Vakuumpumpe P2 erzeugt und gehalten. Mit der geförderten Gasmenge wird immer ein Teil der Betriebsflüssigkeit ausgetragen. Diese muss im Flüssigkeitsabscheider F abgetrennt werden. Die durch den Betrieb der Pumpe eingetragene Energie erwärmt das Betriebswasser, das jedoch durch den Wärmeübertrager W5 ausreichend abgekühlt wird. Bei ungenügender Kühlung muss man ständig Wasser ersetzen. Durch den entstehenden Unterdruck verdampft im Wasserring immer auch ein Teil der Betriebsflüssigkeit der Pumpe und gelangt mit dem nicht kondensierbaren Gas aus dem Abscheider F in die Abluft. Diese Verluste füllt man mit Frischwasser wieder auf.

Die Auswertung der Versuche und die Ermittlung der Transmembranflüsse erfolgte über eine Bilanzierung der permeierten Stoffströme.

Dabei wurde in regelmäßigen Zeitabständen Massen und Konzentrationen in folgenden Anlagenteilen bestimmt:

- Vorlagebehälter T1
- Membranmodulbehälter M. Dort sammelt sich der Hauptteil des flüssig permeierenden ASE mit Spuren von Lösungsmitteln und gegebenenfalls Wasser.
- Kolonne K und Kondensatsammelbehälter S
- Ein Teil des Permeats befindet sich als Dampf in den Rohrleitungen und Apparaten. Das Volumen beträgt ca. 0,5 m³. Die Masse kann mit dem idealen Gasgesetz abgeschätzt werden.
- Die Ringflüssigkeit der Vakuumpumpe sättigt sich mit Lösungsmitteln auf. Diese Menge ist allerdings bei wasserunlöslichen Lösungsmitteln vernachlässigbar klein.
- Das atmosphärisch auskondensierte Lösungsmittel im Produkttank T2. Der aus der Vakuumpumpe ausgetragene Lösungsmittelstrom wurde in diesem Projekt allerdings aus Gas Konzentrationsmessungen mit Drägerröhrchen und dem Volumenstrom nach der Vakuumpumpe abgeschätzt.

Die genaue Ermittlung des Transmembranflusses gestaltete sich schwierig, da einerseits die Probenahme nicht aus dem Vakuum erfolgen konnte und somit vor jeder Probenahme die Vakuumpumpe ausgeschaltet werden musste. Andererseits kann man von einer halbtechnischen Versuchsanlage, bei der ein Transmembranfluß und dessen Zusammensetzung aus Proben an 6 einzelnen Probenahmestellen ermittelt werden muss, allein aufgrund von instationären Nachlaufeffekten keine allzu hohe Genauigkeit erwarten. Dementsprechend schwanken auch die ermittelten Daten. Diese Einflüsse treten naturgemäß um so stärker in den Vordergrund, je niedriger die Permeatflüsse sind.

Trotzdem sind die ermittelten Daten aufschlussreich genug, um Aussagen über die Wirtschaftlichkeit und die richtige Betriebsweise für solche Prozesse machen zu können.

Die Analyse der Proben erfolgte mit dem Gaschromatographen. Der Wassergehalt der Proben wurde iodometrisch mit der Titrationsmethode nach Karl Fischer bestimmt [10].

3.2.2 Flüssigpermeation von ASE

Wie bereits in früheren Arbeiten nachgewiesen, löst sich ASE in gewissem Umfang in PDMS-Membranen, die infolgedessen quellen [6,7]. Im Gegensatz zu den in diesen früheren Arbeiten gemachten Erfahrungen trat allerdings bei der Pilotanlage eine erhebliche Flüssigpermeation von ASE auf. Dies ist wohl verfahrenstechnisch gesehen problemlos, da das flüssige Permeat wie in Abb. 4 dargestellt mit dem als Schleppmittel dienenden Wasser wieder in den Feedstrom zurückgepumpt wird. Allerdings setzt dies voraus, dass der permeierende ASE frei in den Sumpf des Membranbehälters abfließen kann und die Membranfläche bzw. die poröse Unterstruktur nicht blockiert.

Aus den Abbildungen 8 und 9 ist ersichtlich, dass bereits bei Umgebungstemperatur ein erheblicher flüssiger Transmembranfluß von ASE auftritt.

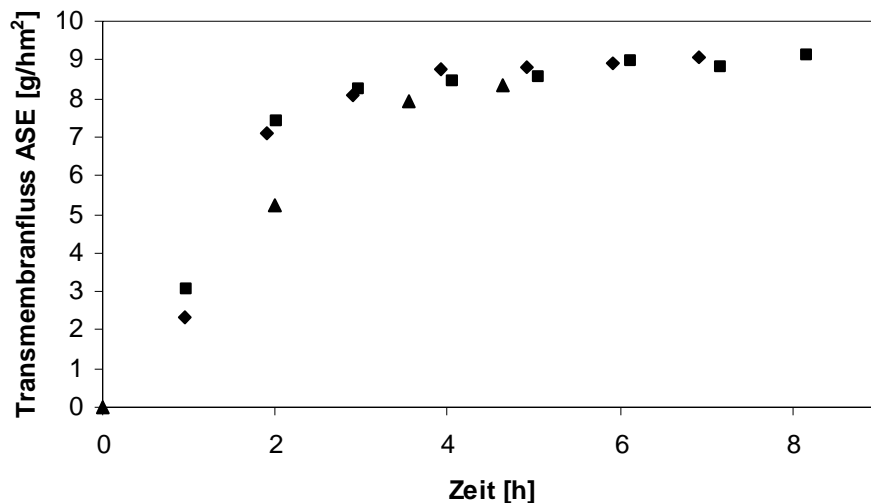


Abb. 8 Transmembranfluss von ASE in Abhängigkeit von der Zeit (bei Umgebungstemperatur, ohne Vakuum)

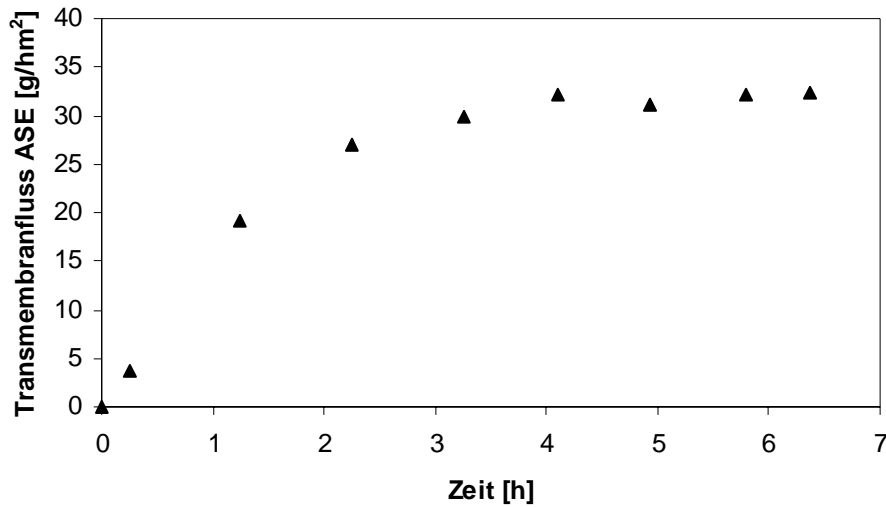


Abb. 9 Transmembranfluss von ASE in Abhängigkeit der Zeit bei Umgebungstemperatur und 50 mbar Permeatdruck

3.2.3 Pervaporation eines binären Gemisches aus ASE und Aceton

Um die Auswirkungen der Flüssigpermeation von ASE auf den Stofftransport eines Lösungsmittels zu untersuchen, wurden zunächst Pervaporationsversuche von ASE-Aceton-Mischungen durchgeführt.

Die Abbildungen 10 und 11 zeigen Ergebnisse von Langzeitversuchen. Die Anfangskonzentrationen von ca. 2 Massen-% Aceton entspricht einer typischen Beladung der Waschflüssigkeit aus dem Absorber.

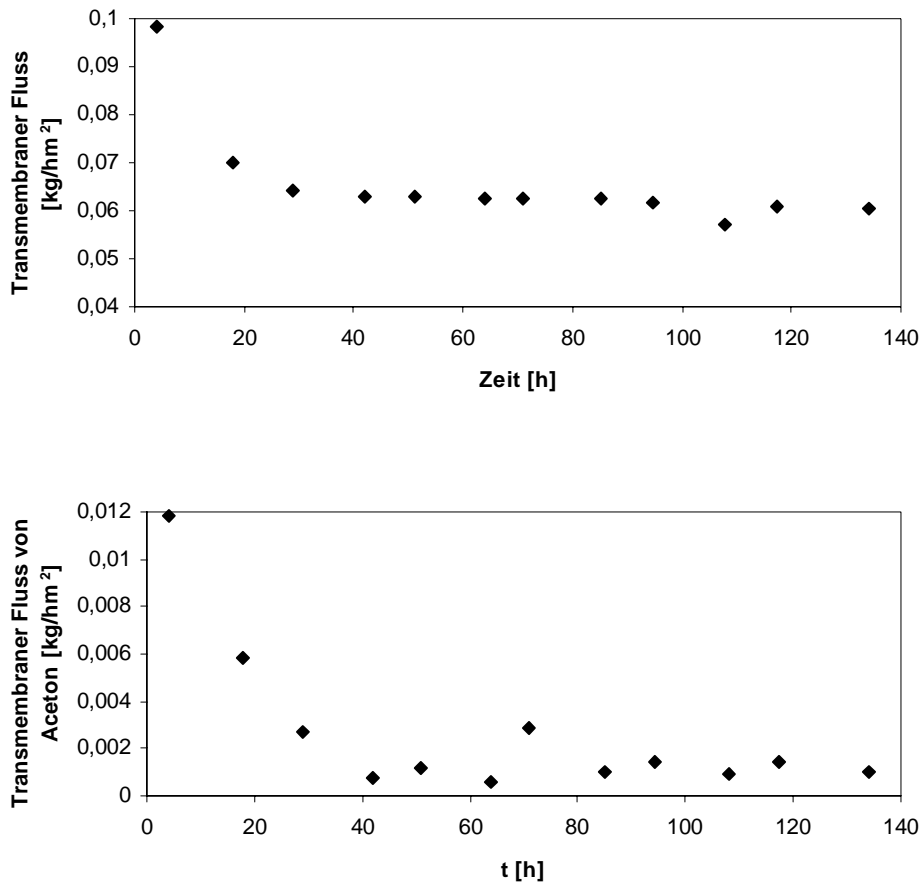


Abb. 10 Gesamter Transmembranfluss (oberes Diagramm) und Transmembranfluss des Aceton (unteres Diagramm) in Abhängigkeit der Zeit bei 60°C und 50 mbar

Offensichtlich bleibt der gesamte Transmembranfluß über den gesamten Zeitraum konstant, während der Acetonfluss stark abnimmt. Dies wird natürlich einerseits dadurch hervorgerufen, dass mit abnehmender Feedkonzentration der Fluss geringer wird. Allerdings erklärt dies nicht den starken Abfall insbesondere zu Beginn des Versuches bei noch recht hohen Feedkonzentrationen. Offensichtlich tritt hier ein ähnlicher Effekt auf wie bei der Permeation von Glykolethern [5]. Der flüssige Schwersieder blockiert die Stützstruktur der Membran und fließt erst nach einiger Zeit in den Sumpf des Membranmoduls ab. In den Flüssigkeitsschichten beiderseits der Membran kann sich in diesem Fall kein treibendes Potentialgefälle für den Stofftransport mehr aufbauen.

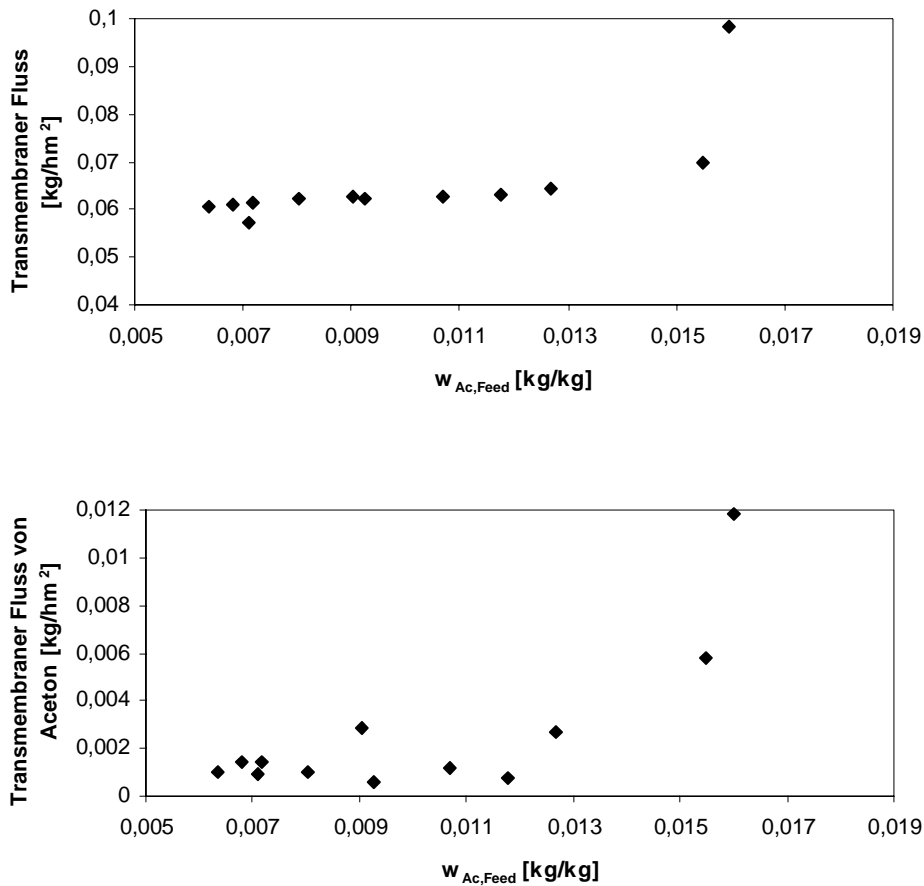


Abb. 11 Gesamter Transmembranfluss (oberes Diagramm) und Transmembranfluss des Aceton (unteres Diagramm) in Abhängigkeit vom Massenanteil des Aceton im Feedstrom $w_{Ac,F}$ bei 60°C und 50 mbar

Weiterhin ist offensichtlich, dass die Transmembranflüsse des Lösungsmittels Aceton mit Werten unter 12 g/m² h äußerst gering sind.

Im Vergleich hierzu liegen bei der Pervaporation des Lösungsmittels Isopropanol aus wässrigen Lösungen bei sonst gleichen Randbedingungen und gleichen Membranen die Transmembranflüsse von Isopropanol um Faktor 50 bis 100 höher.

3.2.4 Pervaporation von Mischungen aus ASE, Chloroform und Wasser

Wie bereits in Kapitel 2 ausgeführt, ist für einen wirtschaftlich sinnvollen Anlagenbetrieb die simultane Pervaporation von Wasser unerlässlich.

Für die Versuche wurden dem Feedstrom ca. 4 Massen-% Wasser zugesetzt. Es bildete sich eine sehr fein dispergierte Emulsion, die am Durchflussmesser (Rotameter) nach der Pumpe P1 zu beobachten war. Offensichtlich wirkt auch die Kreiselpumpe als sehr effiziente Emulgiermaschine.

In den Abbildungen 12 und 13 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen dargestellt.

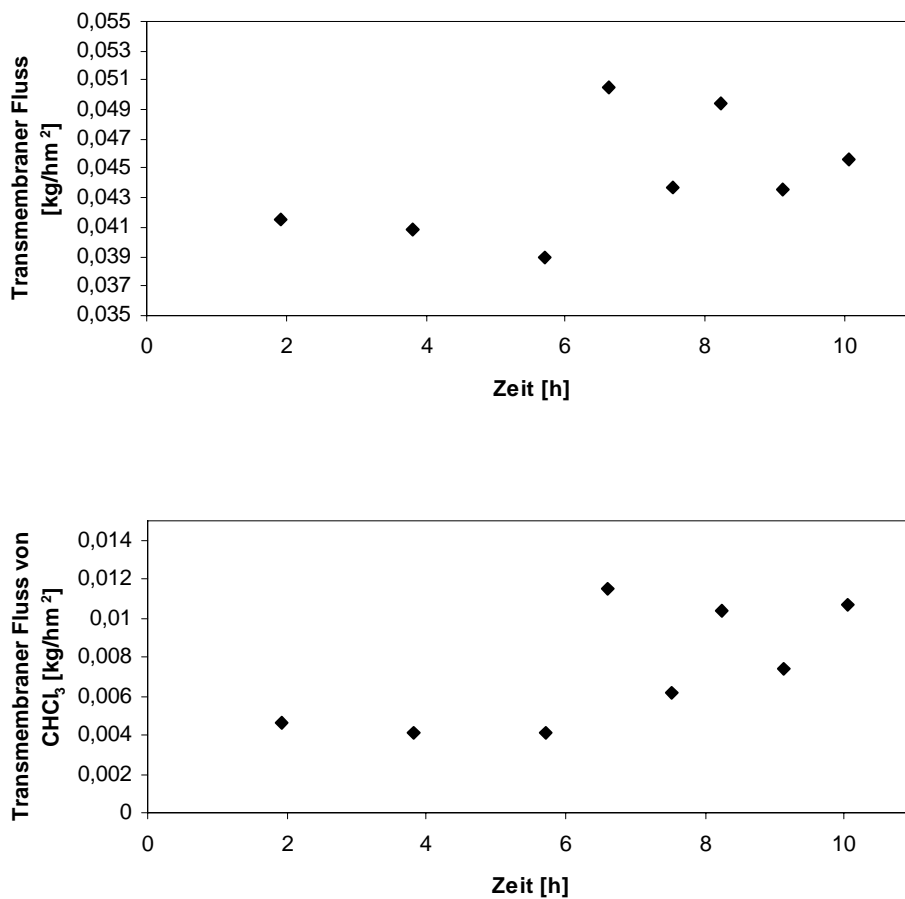


Abb. 12 Gesamter Transmembranfluss (oberes Diagramm) und Transmembranfluss von Chloroform (unteres Diagramm) in Abhängigkeit von der Zeit bei 55°C und 50 mbar

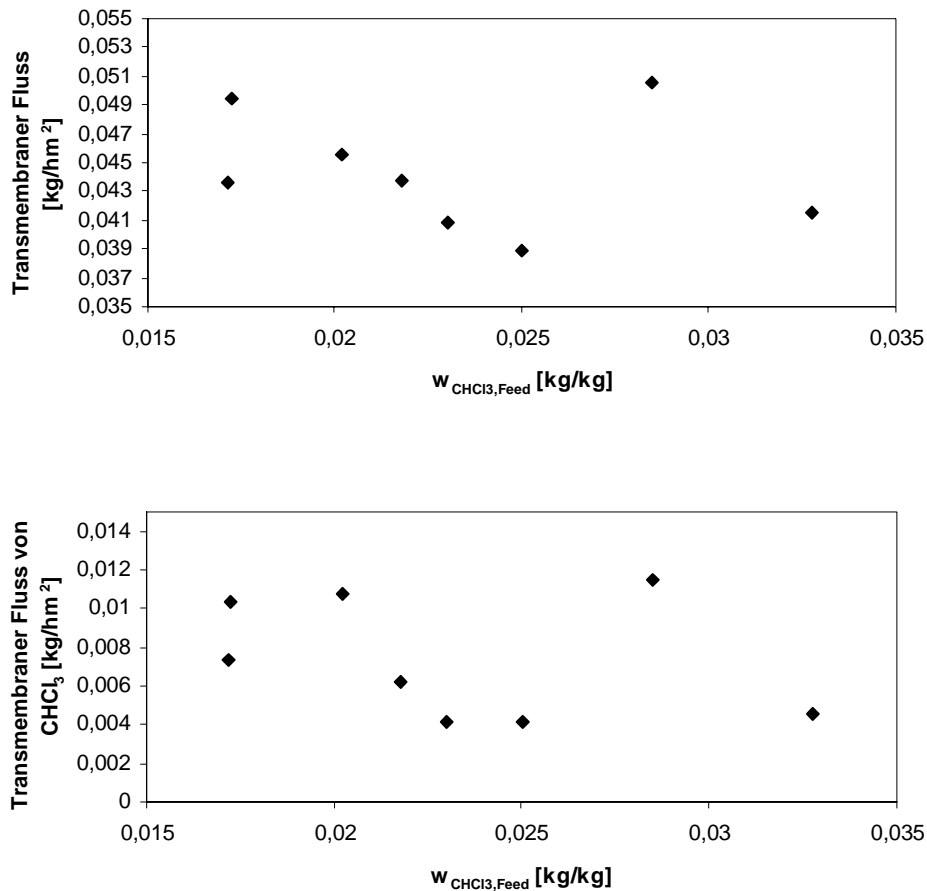


Abb. 13 Gesamter Transmembranfluss (oberes Diagramm) und Transmembranfluss von Chloroform (unteres Diagramm) in Abhängigkeit vom Massenanteil des Chloroform im Feedstrom $w_{\text{CHCl}_3, F}$ bei 55°C und 50 mbar

Der Transmembranfluß des Chloroforms nimmt hier offensichtlich im Gegensatz zu dem in Kap. 3.2.2 dargestellten Ergebnissen nicht ab.

Das Wasser wirkt somit in zweierlei Hinsicht positiv. Eine Blockade der Membran durch den flüssig permeierenden ASE wird unterbunden und die Anwesenheit von Wasser ermöglicht eine Permeation bei einem technisch sinnvollen Permeatdruck von 50 mbar. Die Ergebnisse für die Pervaporation von Chloroform-Wasser-ASE-Mischungen liegen jedoch um den Faktor 2 bis 3 niedriger als bei den Laborergebnissen. Man beobachtet bei einer Feedtemperatur von 55°C und einem Permeatdruck von 50 mbar eine ebenso starke Flüssigpermeation von ASE. Auch hier sind die Transmembranflüsse für Chloroform mit Werten zwischen 5 - 15 g/m² h äußerst gering. Sie liegen um Faktor 10 niedriger als nach früheren Laboruntersuchungen zu erwarten gewesen wäre [6,7].

4 Modellierung des Verfahrens und Simulationsergebnisse

4.1 Absorption

In Abschnitt 2.2 wurde bereits auf die Theorie zur Absorption eingegangen. Die zum Verständnis der Simulation zusätzlich benötigten Zusammenhänge werden hier noch kurz erläutert.

Die bei der Absorption auftretenden Verdunstungs- und Kondensationsprozesse setzen Wärme frei, die je nach Art von Waschflüssigkeit und Lösungsmittel zu erheblichen Temperaturänderungen in der Waschflüssigkeit führen können. Dadurch wird der Stofftransport entscheidend beeinflusst, da das Gleichgewicht stark von der Temperatur abhängt. Sind die absorbierten Mengen im Verhältnis zum Waschmittelstrom jedoch nur gering, so können diese Wärmeeffekte vernachlässigt werden und der Absorptionsvorgang in guter Näherung als isotherm betrachtet werden.

Um die Absorptionskolonne auszulegen, werden Stoffbilanzen um ein differentielles Element der Gasphase aufgestellt (Abbildung 14). Es wird angenommen, dass die Waschflüssigkeit nicht hygroskopisch ist, d.h. eventuell im Gasstrom mitgeführtes Wasser wird nicht gelöst und beeinflusst die Stoffübertragung nicht, und dass der Dampfdruck der Waschflüssigkeit so niedrig ist, dass die Verdunstung vernachlässigt werden kann – eine bei ASE mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von über 350°C sicherlich gerechtfertigte Annahme.

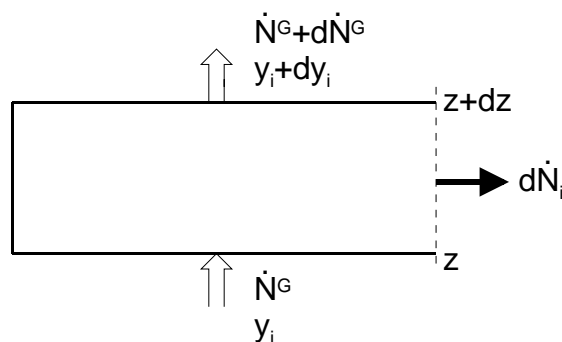


Abb. 14 Differentielles Flächenelement in der Gasphase

Gesamtbilanz:

$$d\dot{N}^G = -d\dot{N}_i \quad (26)$$

Komponentenbilanz:

$$y_i d\dot{N}^G + \dot{N}^G dy_i = -d\dot{N}_i \quad \text{wobei } y_i d\dot{N}_i \approx 0 \quad (27)$$

Kinetik:

$$d\dot{N}_i = \beta_i^{OG} c^G (y_i - y_i^*) dA_{eff} \quad (28)$$

Das Gleichgewicht wird durch das Raoult'sche Gesetz (Gleichung 9) beschrieben. Im allgemeinen können die darin enthaltenen, konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten γ_i mit Hilfe empirischer Gleichungen berechnet werden. Die benötigten Koeffizienten sind jedoch für eine Vielzahl von Waschflüssigkeiten nicht bekannt, so auch für ASE. Da die betrachteten Stoffe jedoch nur in geringer Konzentration vorliegen, kann mit genügender Genauigkeit mit dem Aktivitätskoeffizienten für unendliche Verdünnung gerechnet werden. Für Chloroform in ASE wurde dieser zu $\gamma_i^\infty = 0,3$ ermittelt, vgl. Kap. 2.1.

Eliminiert man $d\dot{N}^G$ in Gleichung 26 mit Hilfe der Gleichungen 27 und 28, so erhält man:

$$\frac{\beta_i^{OG} c^G}{\dot{N}^G} dA_{eff} = -\frac{dy_i}{y_i - y_i^*} \quad (29)$$

Integriert ergibt sich

$$\frac{aus}{ein} \frac{\beta_i^{OG} c^G}{\dot{N}^G} dA_{eff} = -\frac{y_{aus}}{y_{ein}} \frac{dy_i}{y_i - y_i^*} \quad (30)$$

Der rechte Term dieser Gleichung ist das sogenannte NTU^{OG}-Integral (Number of Transfer Units). Je näher die Schadstoffkonzentration in der Gasphase am Absorberaustritt an der Gleichgewichtskonzentration liegt, desto größer ist der NTU^{OG}-Wert. Er ist also ein Maß für die Schwierigkeit der Trennaufgabe. In der Praxis nimmt der NTU^{OG} Werte zwischen 3 und 15 an.

Auf die Ermittlung von Kolonnendurchmesser und Packungshöhe wurde in dieser Berechnung verzichtet und lediglich die Randbedingungen für die anschließende Pervaporation ermittelt. Eine genaue Berechnung der Kolonne für die Waschflüssigkeit ASE kann anhand der Literatur ([3, 7]) nachvollzogen werden.

In dieser Simulation wurden die folgenden Eintrittsgrößen des Rohgases als bekannt vorausgesetzt:

- Volumenstrom
- Schadstoffbeladung

Weiterhin sind die Absorptionstemperatur, der Absorptionsdruck und die gewünschte Schadstoffkonzentration am Absorberaustritt (z.B. nach TA-Luft) vorgegeben. Das Konzentrationsniveau, bei dem der Absorber betrieben wird, wird durch den Faktor k_i als Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration vom Schadstoff in der Waschflüssigkeit am Absorberkopf zu der tatsächlich vorhandenen Konzentration vorgegeben.

Zunächst wird der benötigte Mindest-Waschmittelstrom nach Gleichung (15) ermittelt. Für die weitere Berechnung wird dann ein Sicherheitszuschlag von 1,5 angenommen. Die Konzentration des Schadstoffes in der Gasphase am Absorberkopf ist durch die in der TA-Luft geforderten Grenzwerte bestimmt. Mit dem Raoult'schen Gesetz (Gleichung (9)) und unter Berücksichtigung des Faktors k_i ist damit die Konzentration des Schadstoffes in der Flüssigkeit am Eintritt (Absorberkopf) festgelegt.

Aus einer Bilanz um den Absorber ergibt sich die Konzentration des Schadstoffes am Austritt (Absorbersumpf):

$$x_{aus} = \frac{\dot{N}_{ein}^G y_{ein} - \dot{N}_{aus}^G y_{aus} + x_{ein} \dot{N}_{ein}^L}{\dot{N}_{aus}^L} \quad (31)$$

mit

$$\begin{aligned} \dot{N}_{ein}^L &= 1,5 \dot{N}_{min}^L \\ \dot{N}_{aus}^L &= \dot{N}_{ein}^G - \dot{N}_{aus}^G + 1,5 \dot{N}_{min}^L \end{aligned} \quad (32)$$

Damit und mit den Gleichungen 9 und 30 ergibt sich der NTU^{OG} -Wert der Kolonne.

Somit sind die Randbedingungen für die Aufbereitung der Waschflüssigkeit mittels Pervaporation festgelegt.

Die Ergebnisse der Simulation der Absorption sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6 Simulationsergebnisse der Absorption von Chloroform (CHCl_3) in ASE

Abreicherung	$11 \text{ g/m}^3 \rightarrow 20 \text{ mg/m}^3$ (TA-Luft)	$11 \text{ g/m}^3 \rightarrow 1 \text{ g/m}^3$ (Umluftbetrieb)
Reinluftstrom [m^3/h]	5000	5000
Molanteil Schadstoff in Gasphase Absorbereintritt	$2,0642 \cdot 10^{-3}$	$2,0642 \cdot 10^{-3}$
Absorberaustritt	$3,753 \cdot 10^{-6}$	$1,8792 \cdot 10^{-4}$
Absorptionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	10	10
Absorptionsdruck [bar]	1,013	1,013
Treibendes Konzentrationsniveau am Absorberkopf k_i	1,2	1,2
Sicherheitsfaktor für Waschflüssigkeitsmenge	2	2
Waschflüssigkeitsstrom [kg/h]	6074,8	6074,8
Konzentration an CHCl_3 in der Waschflüssigkeit		
am Eintritt (Absorberkopf) [Gew.-%]	0,0026	0,1306
am Austritt (Absorbersumpf) [Gew.-%]	0,9063	0,9537
NTU^{OG}	7,38	3,41

4.2 Pervaporation

Die Simulation des Pervaporationsschrittes wurde basierend auf den in Labor- und Pilotversuchen ermittelten Daten durchgeführt. Da genaue Stoffdaten für das System ASE/Chloroform bzw. ASE/Chloroform/Wasser nicht vorliegen, wurde von den experimentellen Ergebnissen auf die gewünschten Bedingungen extrapoliert.

Die im Absorptionsschritt ermittelten Daten für die Konzentrationen am Absorberein- bzw. -austritt und dem benötigten Waschflüssigkeitsstrom dienten als Randbedingungen für die Abschätzung der benötigten Membranfläche.

Dazu werden die Module in 20 Platten aufgeteilt, die parallel überströmt werden. Damit verringert sich der tatsächliche Feedstrom an der Membranoberfläche. Die gewählte Anzahl ermöglicht dennoch eine recht hohe Überströmgeschwindigkeit an den einzelnen Platten. Zur Berechnung werden die Platten jeweils in Segmente mit einer Fläche von $0,1 \text{ m}^2$ aufgeteilt. Der Permeatstrom des ersten Segments wird berechnet und die neue Konzentration des Schadstoffes in der Flüssigkeit ermittelt, die dann als Grundlage zur Berechnung des Permeatstroms im nächsten Flächensegment dient. Diese Vorgehensweise wird solange wiederholt, bis die gewünschte Retentatkonzentration erreicht ist. Die Anzahl der Schritte multipliziert mit dem Flächensegment ergibt die erforderliche Membranfläche.

Zur Berechnung des Permeatstromes wurde zunächst in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration an Chloroform im Feed und dem Permeatstrom angenommen. Dies entspricht jedoch nicht ganz der Realität, da gemäß der Literatur und früheren Erfahrungen /7/ der Permeatfluss an Chloroform bei geringen Konzentrationen prozentual höher liegt als bei hohen Konzentrationen. Deshalb wurde in einem zweiten Ansatz eine Potentialfunktion mit dem Exponenten 0,81 zur Extrapolation der Versuchswerte angesetzt. Die Membranflächen wurden dadurch um 25% (PDMS Pilotanlage) und 40% (PDMS Laboranlage) verkleinert. Bei den beiden anderen Bedingungen – POMS/PVDF und Peba - betrug die Verringerung 30%. Im Anhang ist der Quelltext der Simulationsprogramme aufgeführt.

Ausgehend von den Versuchsbedingungen wurde die Pervaporation bei einer Temperatur von 50°C und einem Permeatdruck von ca. 30 mbar berechnet.

Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Simulation für a) die vorhandene PDMS-Membran (unterteilt in Simulation ausgehend von den Untersuchungen an der Laboranlage und von denen der Pilotanlage) und b) die im Membranscreening ermittelten Membranen POMS/PVDF 15% und Peba 80.

Die dargestellten Werte der Membranfläche beziehen sich auf den Umluftbetrieb, d.h. die Abreicherung des Abluftstroms von 11 g Chloroform /m³ auf 1 g/m³.

Tabelle 7 Simulationsergebnisse der Pervaporation von Chloroform in ASE

Membran	Ermittelte Membranfläche [m ²]	Permeatstrom
PDMS Pilotanlage (50 mbar Permeatdruck)	17 100	CHCl ₃ : 50,55 kg/h ASE : 62,45 kg/h
PDMS Laboranlage 25 mbar 4 mbar	30 200 10 930	CHCl ₃ : 50,55 kg/h
POMS/PVDF 15%	5 480	CHCl ₃ : 50,55 kg/h
Peba 80	10 096	CHCl ₃ : 50,55 kg/h Wasser : 283,8 kg/h

Wie aus diesen Daten ersichtlich und in Kapitel 3.1 bereits angedeutet wurde, sind die benötigten Membranflächen sehr groß, obwohl hier bereits der für die Pervaporation günstigere Umluftbetrieb angesetzt wurde. Bei der Berechnung der Membranflächen für den Abluftbetrieb (Reinigung auf einen Chloroform-Gehalt von 20 mg/m³) ergaben sich um den Faktor 1,5 höhere Membranflächen.

Die geringste Membranfläche ergibt sich für die POMS/PVDF-Membran mit etwa 5.500 m². Jedoch liegt bereits dieser Wert deutlich über der nach ersten Vorversuchen erwarteten Fläche /7/. Diese schlechten Ergebnisse der Simulation ergeben sich durch die gegen alle Erwartungen äußerst niedrigen Permeatflüsse, die auch durch Zugabe von Wasser nicht entscheidend angehoben werden konnten.

Dadurch liegen die Betriebskosten bei einer solchen Anlage aber wesentlich niedriger als beim Betrieb mit wässrigen Lösungen, wo der hohe Permeatstrom – hauptsächlich Wasser – hohe Kühl- und Heizkosten verursacht /7/.

Die Investitionskosten einer solchen Anlage liegen bei den heute üblichen Preisen für Membranmodule (ca. 1500,- DM/m²) jedoch zu hoch, als dass dieses Verfahren mit den hier vorgestellten Substanzen wirtschaftlich eingesetzt werden könnte.

5 Schlussfolgerungen

Es wurde der Nachweis erbracht, dass ein Absorptions-/Pervaporationsverfahren mit Adipinsäureester (ASE) als Absorptionsmittel und Wasser als Schleppmittel bei der Pervaporation betrieben werden kann. Es ist dabei bemerkenswert, dass das in einer Emulsion als disperse Phase vorliegende Wasser in ausreichend hohem Umfang permeiert und dadurch technisch sinnvolle Permeatdrücke von ca. 50 mbar ermöglicht.

Die Pervaporation von Emulsionen wurde nach Kenntnis der Autoren bisher nicht in der Literatur beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse geben Anlass, nach weiteren interessanten Anwendungsfällen für solche Prozesse zu suchen. Darüber hinaus sind grundlegende Untersuchungen zum Stofftransport in Emulsionen erforderlich, um diese Prozesse zuverlässig auslegen zu können. Der hier untersuchte Absorptions-/Pervaporationsprozess mit Adipinsäureester ist allerdings unter den heute gegebenen Randbedingungen nicht wirtschaftlich. Die ermittelten Transmembranflüsse der abzutrennenden Lösungsmittel sind wider Erwarten gering und liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen mit Glykolethern als Waschflüssigkeiten. Es sind somit hohe Membranflächen und infolgedessen hohe Investitionskosten erforderlich, wenn man kommerziell verfügbare Membranplattenmodule einsetzt.

Voraussetzung für einen wirtschaftlichen Betrieb ist die Entwicklung von neuen Membranen und Membranmodulen, die an die jeweils entsprechende Problemstellung angepasst sind und ausreichend hohe Transmembranflüsse in Anwesenheit von Adipinsäureester (ASE) aufweisen.

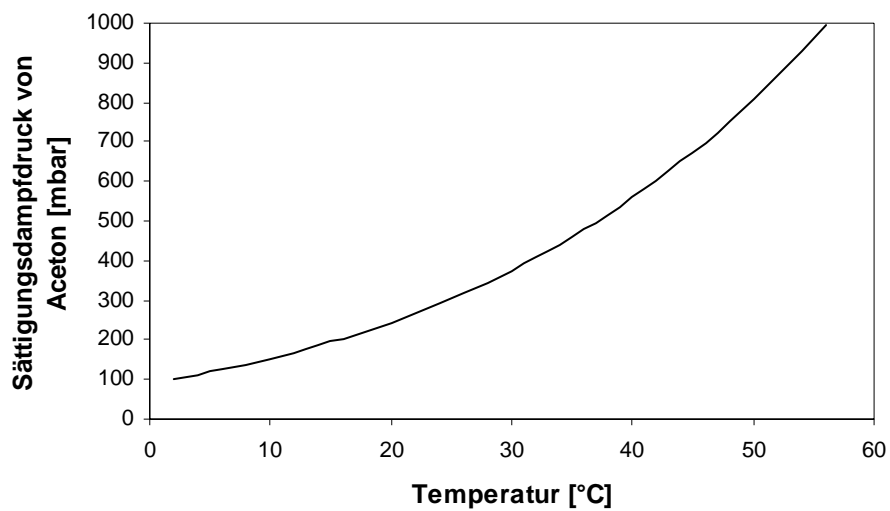
Literatur:

- [1] Heck, G., Müller, G., Ulrich, M. (1988): Reinigung lösungsmittelhaltiger Abluft - Alternative Möglichkeiten. Chem.-Ing.-Tech. 60, 4, 286-297.
- [2] Weisweiler, W., Eidam, K., Winterbauer, H. (1993): Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik der Absorption umweltrelevanter chlorierter Kohlenwasserstoffe unter Einsatz von chemisch aktiven Komponenten. FZKA-PEF-Berichte 107.
- [3] Schaber, K., Philippe, J.L., Weisweiler, W., Pinter, A. (1996): Verfahrenstechnische Bewertung neuartiger Waschflüssigkeiten zur Absorption von Lösungsmitteln. FZKA-PEF-Berichte 148.
- [4] Agostini, G., Maier, F., Schaber, K. (1993): Patentschrift DE 4320 629.
- [5] Schaber, K., Philippe, J.L., Maier, F., Agostini, G. (1996): Rückgewinnung und Aufarbeitung von Lösungsmitteln zur Wiederverwendung in pharmazeutischen Produktionsprozessen. FZKA-PEF-Berichte 139.
- [6] Camguilhem, M. (1996): Récupération par pervaporation de composés organiques volatils sur membrane PDMS. Rapport de DEA, ENSIC-LCPM.
- [7] Philippe, J.L. (1997): Lösungsmittelrückgewinnung aus Abluftströmen durch Absorption und Pervaporation. VDI-Fortschrittsberichte, 15, Nr. 192.
- [8] VDI-Richtlinie VDI 3679: Abgasreinigung durch Absorption, Blatt 2, März 1991.
- [9] Rödel, W., Wölm, G. (1987): A Guide to Gas Chromatography, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg.
- [10] Ohme, F., Richter, W. (1984): Instrumentelle Titrationstechnik, Springer-Verlag, Berlin.

Anhang A

Dampfdruckkurven gemäß VDI-Wärmeatlas

I. Dampfdruckkurve Aceton



Antoine-Parameter von Aceton:

$$A = 7,11714$$

$$B = 1210,595$$

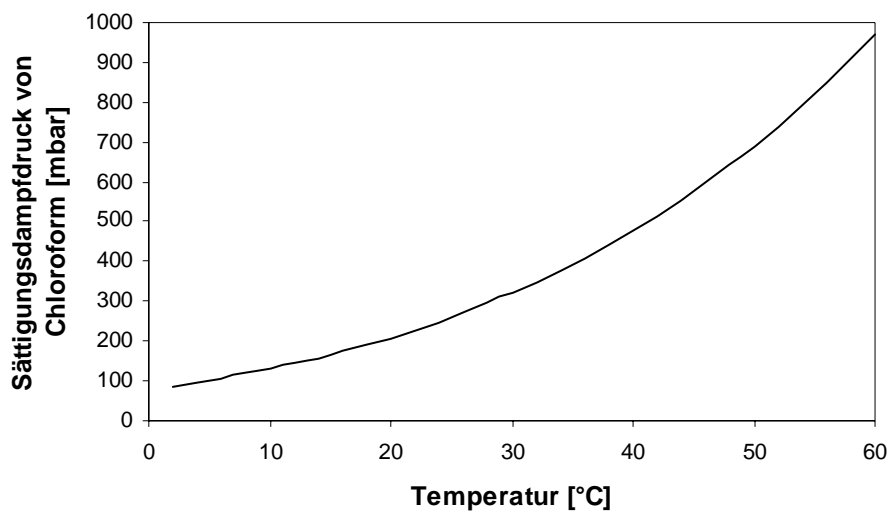
$$C = 229,664$$

$$\lg(p_{0isat}) = A - \frac{B}{C + t}$$

p_{0isat} in bar

t in °C

II. Dampfdruckkurve Chloroform



Antoine-Parameter von Chloroform:

$$A = 4,20772$$

$$B = 1233,129$$

$$C = -40,953$$

$$\lg(p_{0\text{isat}}) = A - \frac{B}{C + t}$$

$p_{0\text{isat}}$ in mm Hg

t in K

Anhang B

Bestimmung der Grenzaktivitätskoeffizienten mittels Dampfraum-Gaschromatographie

Adipinsäure-bis-(2-ethylhexyl)-ester (ASE) hat bei Normaldruck eine Siedetemperatur von über 350 °C. Die maximale Betriebstemperatur der in der Gaschromatographie verwendeten Kapillarsäulen liegt bei ca. 350 °C. Bei höheren Temperaturen kommt es innerhalb kurzer Zeit zu einer irreversiblen Schädigung des Säulenmaterials. Für alle Stoffgemische, die ASE enthalten, eignet sich deshalb nur eine gaschromatographische Analyse-Methode, bei der kein ASE in die Trennsäule gelangt. Eine solche Methode ist die Dampfraum-Gaschromatographie. Sie wird generell bei der Abtrennung und anschließender Bestimmung flüchtiger Substanzen aus schwerflüchtigen Matrices angewendet.

Als Voraussetzung für die quantitative Analyse muss sich das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der zu bestimmenden Komponente eingestellt haben. Im geschlossenen Probegefäß besteht bei gegebener Temperatur und konstantem Druck ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der im Dampfraum befindlichen und der in der Matrix verbleibenden Stoffmenge. Bei den untersuchten Substanzgemischen mit hochviskosem ASE muss ausreichend Zeit für die Gleichgewichtseinstellung gewährt werden. Die Methode der Dampfraum-Analyse basiert auf dem erweiterten Raoult'schen Gesetz für reale Gemische (Gleichung (1)).

Der Partialdruck p_i der Komponente i wird nach der Detektion und Integration in einem Chromatogramm als Peak-Fläche A_i dargestellt.

$$A_i = k_{\text{det},i} p_i \quad (33)$$

Der Proportionalitätsfaktor $k_{\text{det},i}$ ist abhängig vom Detektortyp (FID, FDP, ECD o.ä.) und von der Detektorkonstruktion. Der Bereich, in dem die lineare Beziehung zwischen A_i und p_i gültig ist, kann sich je nach Detektortyp über drei bis sieben Zehnerpotenzen erstrecken. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Flammen-Ionisations-Detektoren haben einen linearen Bereich, der über sechs Zehnerpotenzen reicht.

Die beiden Gleichungen lassen sich ineinander einsetzen und man erhält eine direkte Abhängigkeit $A_i(x_i)$

$$A_i = k_{\text{det},i} \gamma_i p_{\text{ois}} x_i \quad (34)$$

Bei nicht zu hohen Konzentrationen sind die Faktoren p_{ois} , γ_i und $k_{\text{det},i}$ annähernd konstant. In der praktischen Anwendung werden sie deshalb zusammengefasst und als eine Konstante bei der Kalibrierung bestimmt.

Falls die Standard-Substanz und die Probe-Substanz unter identischen Bedingungen analysiert werden, resultiert eine einfache Beziehung für die Konzentration der gesuchten Substanz in der Probe

$$c_{\text{Probe}} = \frac{c_{\text{Standard}} A_{\text{Probe}}}{A_{\text{Standard}}} \quad (35)$$

Die Dampfraum-Analyse-Technik kann nur erfolgreich angewendet eingesetzt werden, wenn die zu bestimmenden untersuchenden Substanzen in ausreichender Konzentration im Dampfraum zugegen sind. Diese Bedingung ist unter folgenden Voraussetzungen erfüllt:

- die Substanzen müssen relativ niedrige Siedepunkte haben
- sie müssen in ausreichend hoher Konzentration in der Probe enthalten sein
- die Verteilungskoeffizienten sollten die Dampfphase begünstigen.

Bei der statischen Dampfraum-Analyse wird die Probesubstanz zusammen mit dem internen Standard in ein Probegefäß gegeben und mit einem Gummiseptum verschlossen. Danach wird das Fläschchen in einem Thermostaten temperiert, bis das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt ist. Dabei wird ein Druck im Probegefäß aufgebaut, der über dem Säulenvordruck liegt. Es kann ein Aliquot der Dampfphase entnommen werden und auf die Trennsäule aufgegeben werden. Dazu schaltet ein Magnetventil für die Injektion so um, dass der Trägergasstrom unterbrochen wird. Stattdessen kann sich der Überdruck im Probegefäß über die Säule wieder abbauen. Dabei wird ein Teil der Probesubstanz im Dampfraum mitgerissen und auf die Säule gespült. Nach einer fest vorgegebenen Zeit schaltet das Magnetventil zurück in die Ausgangspos-

sition und es wird wieder inertes Trägergas über die Trennsäule geleitet. Der entnommene Teil Substanzprobe wird an der Oberfläche der stationären Phase der Säule durch fortlaufende Adsorption und Desorption in die einzelnen Komponenten aufgetrennt, die am Säulen-Ausgang detektiert werden [9].

Vor der Aufnahme der Kalibriergeraden für die Konzentrationsbestimmung der Lösungsmittel in ASE musste zunächst der Bereich eingegrenzt werden, in dem eine lineare Abhängigkeit besteht zwischen den eingewogenen Massen und den gemessenen Peakflächen. Dazu wurden in Probegläschen verschiedene Verdünnungen mit jeweils gleicher Gesamtmasse eingewogen, beginnend mit reinem Lösungsmittel. Nach Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Dampfphase konnten die Konzentrationen in der Gasphase gemessen werden. Dabei sind jede detektierte und vom Integrator angezeigte Peakfläche direkt proportional zur Konzentration der Komponente in der Dampfphase.

Entsprechend dem Raoult'schen Gesetz kann man für den Partialdruck und den Sättigungsdampfdruck einer Komponente direkt die entsprechenden Flächen A_i und $A_{ois}(T)$ einsetzen. Nach dem Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i(x,p,T)$ aufgelöst ergibt sich die Gleichung

$$\gamma_i(x, p, T) = \frac{p_i}{x_i p_{ois}(T)} = \frac{A_i}{x_i A_{ois}(T)} \quad (36)$$

Durch immer stärkere Verdünnung, d.h. immer kleinere Molenbrüche, erreicht man einen Konzentrationsbereich, in dem der Aktivitätskoeffizient fast linear vom Molanteil abhängt. Dort kann dann der Grenzaktivitätskoeffizient $\gamma_i^\infty(T)$ als lineare Näherung ermittelt werden.

Als Grenzaktivitätskoeffizient von Aceton im binären Gemisch Aceton-ASE wurde bei 40°C ein Wert von 1,4 ermittelt. Der Grenzaktivitätskoeffizient des Chloroforms hat im binären Gemisch Chloroform-ASE einen Wert von 0,31 bei 40°C. Die Differenz zwischen den Werten nach beiden Bestimmungsmethoden ist nicht größer als 6,5 %.

Die beiden folgenden Abbildungen geben den Kurvenverlauf der Partialdampfdruckkurven von Aceton und Chloroform in ASE bei 40°C wieder. Dabei ist zu beachten, dass als Abszisse nicht die Gleichgewichtsmolenbrüche aufgetragen wurden, sondern die Molenbrüche der Einwaage in der flüssigen Phase.

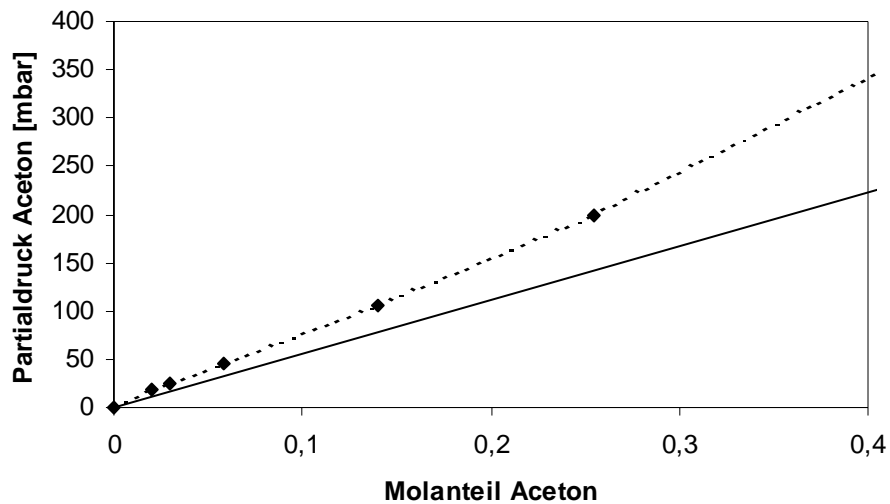


Abb. 15 Partialdruck von Aceton in ASE bei 40°C in Abhängigkeit von den Molanteilen Aceton in der Flüssigkeits-Einwaage (punktierte Kurve) und ideales Raoult'sches Gesetz (durchgehende Gerade) zum Vergleich.

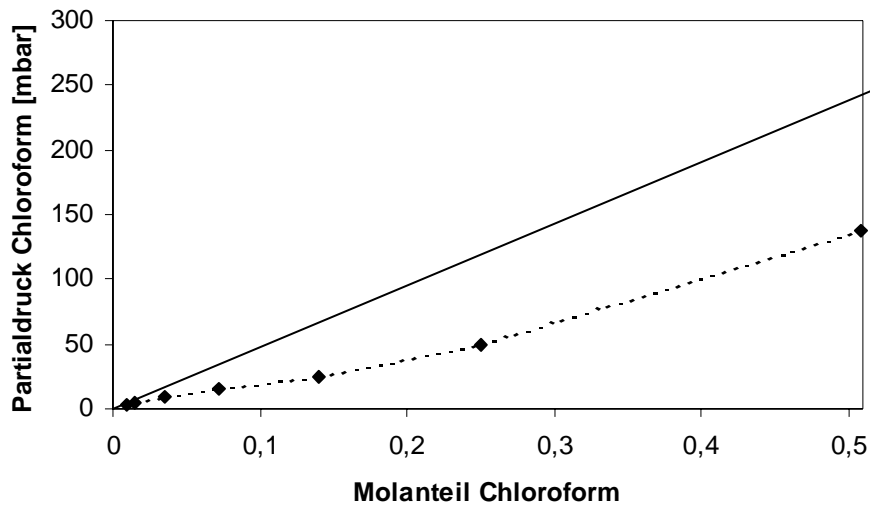


Abb. 16 Partialdruck von Chloroform in ASE bei 40°C in Abhängigkeit von den Molanteilen Chloroform in der Flüssigkeits-Einwaage (punktierte Kurve) und ideales Raoult'sches Gesetz (durchgehende Gerade) zum Vergleich.

Man kann feststellen, dass Aceton in ASE bei 40°C eine positive Abweichung vom idealen Raoult'schen Gesetz aufweist, wogegen Chloroform in ASE bei 40°C im negativen Sinn vom idealen Raoult'schen Gesetz abweicht.

Die Molenbrüche der Komponenten in der Flüssigphase werden im Gleichgewichtszustand geringfügig kleiner sein als zum Zeitpunkt der Einwaage. Dadurch wird die Dampfdruckkurve von Aceton etwas steiler verlaufen, während die Dampfdruckkurve von Chloroform weniger nach unten abweichen wird.

Anhang C

Simulationsprogramme

(Programmiersprache Pascal)

1. Berechnung der Absorption

```
program ABSORPTION (Input, Output);
```

```
(* Berechnet die Absorption von CHCl3 in ASE *)
```

```
TYPE
```

```
vektor = array[0..100000] of double;
```

```
CONST
```

```
T = 283.15;      (* Temp. 10 °C *)
```

```
p = 1.013;      (* Druck in bar *)
```

```
p0isat = 0.1307; (* Sattdampfdruck von CHCl3 bei 10°C in bar *)
```

```
gammai = 0.3;   (* Aktivitätskoeff. unendlich verdünnt CHCl3 in ASE *)
```

```
MASE = 370.58; (* Molmasse ASE kg/kmol *)
```

```
MChl = 119.2;
```

```
VAR
```

```
VpktLuft,NpktLuft,wyein      : double;
```

```
yein,wyaus,yaus,Y_ein,Y_aus : double;
```

```
x_yaus,x_yein,X_aus,X_ein   : double;
```

```
y_xein,y_xaus,NTU           : double;
```

```
Faktor,Faktor2,xein,xaus    : double;
```

```
NpktASEmin,NpktASE         : double;
```

```
w_ein,w_aus,MpktASE        : double;
```

```
BEGIN
```

```
writeln;
```

```
write(' Faktor für Waschmittelstrom: ');
```

```
readln(Faktor);
```

```
writeln;
```

```
write(' Faktor für Konzentrationsniveau Kolonnenkopf: ');
```

```
readln(Faktor2);
```

```
writeln;
```

```
writeln(' Zwischenergebnisse ');
```

```
writeln('#####');
```

```
VpktLuft := 5000;      (* m3/h *)
```

```
NpktLuft := VpktLuft/0.0224; (* mol/h *)
```

```
wyein := 11;          (* g/m3 *)
```

```
yein := wyein*VpktLuft/MChl/(wyein*VpktLuft/MChl+NpktLuft);
```

```
writeln('yein: ',yein);
```

Anhang

```
wyaus := 1; (* g/m3*)
yaus := wyaus*VpktLuft/MChl/(wyaus*VpktLuft/MChl+NpktLuft);
writeln('yaus: ',yaus);
Y_ein := yein/(1-yein);
Y_aus := yaus/(1-yaus);

x_yaus := yaus*p/(p0isat*gammai);
x_yein := yein*p/(p0isat*gammai);
writeln('GG-Konz.: x*ein ',x_yaus);
writeln('      x*aus ',x_yein);
X_aus := x_yein/(1-x_yein);

xein := x_yaus/Faktor2;
X_ein := xein/(1-xein);
writeln(' akt. xein: ',xein);

NpktASEmin := NpktLuft*Y_ein/X_aus;
NpktASE := NpktASEmin*Faktor;
MpktASE := NpktASE*MASE/1000;

X_aus := X_ein+NpktLuft/NpktASE*(Y_ein-Y_aus);
xaus := X_aus/(1+X_aus);
writeln(' xaus : ',xaus);

y_xaus := p0isat/p*gammai*xaus;
y_xein := p0isat/p*gammai*xein;

writeln('y_xein: ',y_xein);
writeln('y_xaus: ',y_xaus);

NTU := ln((yein-y_xaus)/(yaus-y_xein));

w_ein := X_ein*MChl/MASE;
w_aus := X_aus*MChl/MASE;

writeln;
writeln(' Ergebnisse');
(* Ergebnisse *)
writeln;
writeln(' NTU : ',NTU:4:2);
writeln('Molenstrom Flüssigkeit : ',NpktASE:8:2);
writeln('Massenstrom Flüss. : ',MpktASE:8:2);
writeln('w_ein : ',w_ein:8:7);
writeln('w_aus : ',w_aus:8:7);

END.
```

2. Simulationsprogramm mit linearer Näherung des Flusses

```

program MODEL (Input, Output);

(* Berechnet die Oberfläche der Membran *)

TYPE
vektor = array [1..1000000] of integer;

VAR
  wiF,wiF0,wiR,wiFgem      :double;
  Mpkt,Mpkti,MpktASE       :double;
  Ji,Jiges,Jigem           :double;
  segment,A,B,Fl           :double;
  wWF,wWFgem,Jwgem,JW     :double;
  Jwges,MpktW              :double;
  JASE,JASEges,JASEgem    :double;
  i,k,nPI                  :integer;
  n                          :vektor;

BEGIN

  Mpkt := 6074.8;
  wiR := 0.0013064;
  wiF0 := 0.0095371; (* für Umluftbetrieb *)
  MPkt := MPkt/(1-wiF0);
  nPI := 20; (* Anzahl paralleler Platten *)
  Mpkt := Mpkt/nPI;

  (*****
  (* 1. Ohne Wasser und ASE-Fluss (POMS/PVDF-Membran) *)
  (*****

  Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
  MpktASE := Mpkt-Mpkti;
  Jigem := 41.6; (* g/hm2 *)
  wiFgem := 0.0275;
  A := Jigem/1000/wiFgem; (* lineare Näherung des Flusses *)

  (* Berechnung *)

  wiF := wiF0;
  segment := 0.1; (* 0.1 m2-Schritte *)
  Jiges := 0;
  i := 0;
  repeat
    i := i+1;
    Ji := A*wiF*segment; (* Permeatfluss je Segment *)
    Mpkti := Mpkti-Ji; (* Erniedrigung des Feedstromes um Permeatmenge *)
    wiF := Mpkti/(Mpkti+MpktASE); (* Neuberechnung der Feedkonzentration *)
    Jiges := Jiges + Ji;
  until wiF <= wiR;

```

Anhang

```
Fl := i*segment*nPI;
writeln;
writeln(' ERGEBNIS ');
writeln('*****');
writeln;
writeln(' Membranfläche POMS/PVDF-Membran: ',FL:7:2);
writeln(' Jiges vor Multiplikation mit nPI: ',Jiges:6:3);
Jiges := Jiges*nPI;
writeln(' Permeatstrom: ',Jiges:6:3);

(*****
(* 2. CHCl3 - und Wasserstrom (PEBA-Membran) *)
*****)

Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
MpktASE := Mpkt-Mpkti;
Jwgem := 79.875;
wWFgem := 0.05;
Jigem := 24.56; (* g/hm2 *)
wiFgem := 0.03;
A := Jigem/1000/wiFgem; (* lineare Näherung des Flusses *)
B := Jwgem/1000/wWFgem;
MpktW := Mpkt*wWFgem;

(* Berechnung *)

wiF := wiF0;
wWF := wWFgem;
segment := 0.1; (* 0.1 m2-Schritte *)
Jiges := 0;
Jwges := 0;
i := 0;
k := 0;

repeat
  i := i+1;
  Jw := B*wWF*segment;
  Ji := A*wiF*segment; (* Permeatfluss je Segment *)
  Mpkti := Mpkt-Ji; (* Erniedrigung des Feedstromes um Permeatmenge *)
  MpktW := MpktW-Jw;
  wWF := MpktW/(Mpkti+MpktASE+MpktW);
  wiF := Mpkti/(Mpkti+MpktASE+MpktW); (*Neuberechnung der Feedkonzentration *)
  Jiges := Jiges + Ji;
  Jwges := Jwges+Jw;
  IF wWF <= 0.001 THEN
    BEGIN
      k := k+1;
      n[k] := i;
      wWF := wWFgem;
    END;
until wiF <= wiR;
```



```

Fl := i*segment*nPI;
IF k<>0 THEN
  BEGIN
    writeln;
    writeln(' Es muß ',k:3,'-mal Wasser wieder zugeführt werden:');
    FOR i := 1 TO k DO
      writeln('    Nach ',n[i]*segment:5:1,' Quadratmetern Fläche');*)
    END;
  writeln;
  writeln(' Membranfläche PEBA-Membran: ',FL:7:2);
  writeln('Wassergehalt-Ende: ',wWF:7:5);
  JWges := JWges*nPI;
  writeln(' Permeatstrom Wasser: ',JWges:6:3);

(*****
(* 3. analog 1. (PDMS-Membran Laboranlage) *)
(*****

Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
MpktASE := Mpkt-Mpkti;
writeln;
writeln;
writeln(' Membranfläche PDMS-Membran Laboranlage: ');

FOR k := 1 TO 3 DO
  BEGIN
    Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
    CASE k OF
      1 : BEGIN
          Jigem := 36.06;      (* g/hm2 *) (* 4 mbar Permeatdruck *)
          wiFgem := 0.055;
        END;
      2 : BEGIN
          Jigem := 26.0;      (* g/hm2 *) (* 10 mbar Permeatdruck *)
          wiFgem := 0.055;
        END;
      3 : BEGIN
          Jigem := 13.25;     (* g/hm2 *) (* 25 mbar Permeatdruck *)
          wiFgem := 0.055;
        END;
    END; (* OF CASE *)
    A := Jigem/1000/wiFgem; (* lineare Näherung des Flusses *)

(* Berechnung *)

    wiF := wiF0;
    segment := 0.1;      (* 0.1 m2-Schritte *)
    Jiges := 0;
    i := 0;
    repeat

```

```

i := i+1;
Ji := A*wiF*segment;    (* Permeatfluss je Segment *)
Mpkti := Mpkti-Ji;     (* Erniedrigung des Feedstromes um Permeatmenge *)
wiF := Mpkti/(Mpkti+MpktASE); (* Neuberechnung der Feedkonzentration *)
Jiges := Jiges + Ji;
until wiF <= wiR;
Fl := i*segment*nPl;
writeln;
CASE k OF
  1 : write('  4 mbar Permeatdruck: ');
  2 : write(' 10 mbar Permeatdruck: ');
  3 : write(' 25 mbar Permeatdruck: ');
END; (* of case *)
writeln(FL:6:1);
END; (* of for *)

```

```

(*****
* 4. ASE/CHCL3-Fluß mit Wasser, Pilotanlage *)
*****

```

```

writeln;
writeln;
writeln(' Membranfläche PDMS-Membran Götz: ');

```

```

FOR k := 1 TO 4 DO
  BEGIN
    CASE k OF
      1 : BEGIN
          wiFgem := 0.01725;
          JASEgem := 37.3;
          Jigem := 9.15;
        END;
      2 : BEGIN
          wiFgem := 0.021;
          JASEgem := 35.65;
          Jigem := 8.55;
        END;
      3 : BEGIN
          wiFgem := 0.024;
          JASEgem := 35.28;
          Jigem := 4.125;
        END;
      4 : BEGIN
          wiFgem := 0.0306;
          JASEgem := 37.85;
          Jigem := 8.15;
        END;
    END;
  END; (* of case *)

```

```

A := Jigem/1000/wiFgem; (* lineare Näherung des Flusses *)
B := JASEgem/1000/wiFgem;

```

```

Mkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
MpktASE := Mpkt-Mpkti;

(* Berechnung *)

wiF := wiF0;
segment := 0.1;      (* 0.1 m2-Schritte *)
Jiges := 0;
JASEges := 0;
i := 0;

repeat
  i := i+1;
  JASE := B*wiF*segment;
  Ji := A*wiF*segment; (* Permeatfluss je Segment *)
  Mpkti := Mpkti-Ji;   (* Erniedrigung des Feedstromes um Permeatmenge *)
  MpktASE := MpktASE-JASE;
  wiF := Mpkti/(Mpkti+MpktASE); (* Neuberechnung der Feedkonzentration *)
  Jiges := Jiges + Ji;
  JASEges := JASEges+JASE;
until wiF <= wiR;

Fl := i*segment*nPI;

CASE k OF
  1 : write('   bei 1.73 % : ');
  2 : write('   bei 2.10 % : ');
  3 : write('   bei 2.40 % : ');
  4 : write('   bei 3.06 % : ');
END; (* of case *)
writeln(Fl:6:1);
JASEges := JASEges*nPI;
writeln('   Permeatstrom ASE   ',JASEges:6:3);

END; (* of for *)

END.

```

3. Simulationsprogramm mit potentieller Näherung des Transmembranflusses

```

program MODEL_pot (Input, Output);

(* Berechnet die Oberfläche der Membran *)

TYPE
vektor = array [1..1000000] of integer;
Name = (POMS,PDMS4,PDMS10,PDMS25,PEBA,Pilot1,Pilot2,Pilot3,Pilot4);

```

Anhang

VAR

```
wiF,wiF0,wiR,wiFgem :double;
Mpkt,Mpkti,MpktASE :double;
Ji,Jiges,x :double;
segment,BW,Fl,a,b :double;
wWF,wWFgem,Jwgem,JW :double;
Jwges,MpktW :double;
JASE,JASE0 :double;
i,k,nPI :integer;
n :vektor;
Membran :name;
```

```
function Fluss(wiF:double):double;
begin
  b := 0.81;
  case Membran of
    POMS : a := 18.33;
    PEBA : a := 10.09;
    PDMS25 : a := 3.33;
    PDMS10 : a := 6.53;
    PDMS4 : a := 9.2;
    lot1 : a := 5.88;
    Pilot2 : a := 4.69;
    Pilot3 : a := 2.03;
    Pilot4 : a := 3.29;
  end; (* of Case *)
  Fluss := a*wiF**b/1000; (* in kg/h m *)
end;
```

BEGIN

```
Mpkt := 6074.8;
wiR := 0.001306;
wiF0 := 0.0095371; (* für Umluftbetrieb *)
MPkt := MPkt/(1-wiF0);
nPI := 20; (* Anzahl paralleler Platten *)
Mpkt := Mpkt/nPI;
```

```
(*****
* 1. Ohne Wasser und ASE-Fluss (POMS/PVDF-Membran) *
*****)
```

```
Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
writeln(Mpkti);
MpktASE := Mpkt-Mpkti;
Membran := POMS;
```

(* Berechnung *)

```
wiF := wiF0;
```

```

segment := 1;      (* 0.1 m2-Schritte *)
Jiges := 0;
i := 0;

repeat
  i := i+1;
  x := wiF*100;
  Ji := Fluss(x)*segment; (* in kg/h *)
  Mpkti := Mpkti-Ji;      (* Erniedrigung des Feedstromes um Permeatmenge *)
  wiF := Mpkti/(Mpkti+MpktASE); (* Neuberechnung der Feedkonzentration *)
  writeln(wiF);
  Jiges := Jiges + Ji;
until wiF <= wiR;

Fl := i*segment*nPI;
writeln;
writeln(' ERGEBNIS ');
writeln('*****');
writeln;
writeln(' Membranfläche POMS/PVDF-Membran: ',FL:7:2);
Jiges := Jiges*nPI;
writeln('      Permeatstrom: ',Jiges:6:3);

(*****
* 2. CHCl3 - und Wasserstrom (PEBA-Membran) *
*****)

Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
MpktASE := Mpkt-Mpkti;
Membran := Peba;
Jwgem := 79.875;
wWFGem := 0.05;
BW := Jwgem/1000/wWFGem;
MpktW := Mpkt*wWFGem;

(* Berechnung *)

wiF := wiF0;
wWF := wWFGem;
segment := 0.1;      (* 0.1 m2-Schritte *)
Jiges := 0;
Jwges := 0;
i := 0;
k := 0;

repeat
  i := i+1;
  Jw := BW*wWF*segment;
  x := wiF*100;
  Ji := Fluss(x)*segment; (* Permeatfluss je Segment *)
  Mpkti := Mpkti-Ji;      (* Erniedrigung des Feedstromes um Permeatmenge *)

```

Anhang

```
MpktW := MpktW-Jw;
wWF := MpktW/(Mpkti+MpktASE+MpktW);
wiF := Mpkti/(Mpkti+MpktASE+MpktW); (* Neuberechnung der Feedkonzentration *)
Jiges := Jiges + Ji;
Jwges := Jwges+Jw;
IF wWF <= 0.001 THEN
  BEGIN
    k := k+1;
    n[k] := i;
    wWF := wWFgem;
  END;
until wiF <= wiR;

Fl := i*segment*nPI;
IF k<>0 THEN
  BEGIN
    writeln;
    writeln(' Es muß ',k:3,'-mal Wasser wieder zugeführt werden:');
  end;
writeln;
writeln(' Membranfläche PEBA-Membran: ',FL:7:2);
writeln('Wassergehalt-Ende: ',wWF:7:5);
JWges := JWges*nPI;
writeln(' Permeatstrom Wasser: ',JWges:6:3);

(*****
(* 3. analog 1. (PDMS-Membran Laboranlage) *)
*****)

Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
MpktASE := Mpkt-Mpkti;
writeln;
writeln;
writeln(' Membranfläche PDMS-Membran Laboranlage: ');

FOR k := 1 TO 3 DO
  BEGIN
    Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
    CASE k OF
      1 : Membran := PDMS4;
      2 : Membran := PDMS10; (* g/hm2 *) (* 10 mbar Permeatdruck *)
      3 : Membran := PDMS25; (* g/hm2 *) (* 25 mbar Permeatdruck *)
    END; (* OF CASE *)

(* Berechnung *)

wiF := wiF0;
segment := 0.1; (* 0.1 m2-Schritte *)
Jiges := 0;
i := 0;
```

```

repeat
  i := i+1;
  x := wiF*100;
  Ji := Fluss(x)*segment;    (* Permeatfluss je Segment *)
  Mpkti := Mpkti-Ji;        (* Erniedrigung des Feedstromes um Permeatmenge *)
  wiF := Mpkti/(Mpkti+MpktASE); (* Neuberechnung der Feedkonzentration *)
  Jiges := Jiges + Ji;
until wiF <= wiR;

Fl := i*segment*nPI;
writeln;
CASE k OF
  1 : write(' 4 mbar Permeatdruck: ');
  2 : write(' 10 mbar Permeatdruck: ');
  3 : write(' 25 mbar Permeatdruck: ');
end; (* of case *)
writeln(FL:6:1);
END; (* of For *)

(*****
* 4. ASE/CHCL3-Fluß mit Wasser, Pilotanlage *)
*****)

writeln;
writeln;
writeln(' Membranfläche PDMS-Membran (Werte aus Pilotanlage): ');
JASE0 := 36.52/1000;

FOR k := 1 TO 4 DO
  BEGIN
    CASE k OF
      1 : Membran := Pilot1;
      2 : Membran := Pilot2;
      3 : Membran := Pilot3;
      4 : Membran := Pilot4;
    end; (* of case *)
    Mpkti := Mpkt * wiF0; (* Anfangs-Feed-strom CHCl3 *)
    MpktASE := Mpkt-Mpkti;

(* Berechnung *)

    wiF := wiF0;
    segment := 0.1;    (* 0.1 m2-Schritte *)
    Jiges := 0;
    i := 0;
    repeat
      i := i+1;
      x := wiF*100;
      Ji := Fluss(x)*segment;    (* Permeatfluss je Segment *)
      Mpkti := Mpkti-Ji;        (* Erniedrigung des Feedstromes um Permeatmenge *)
      JASE := JASE0*segment;

```

Anhang

```
MpktASE := MpktASE-JASE;  
wiF := Mpkti/(Mpkti+MpktASE); (* Neuberechnung der Feedkonzentration *)  
Jiges := Jiges + Ji;  
until wiF <= wiR;
```

```
FI := i*segment*nPI;  
JASE := JASE*FI;  
CASE k OF  
  1 : write('      bei 1.73 % : ');  
  2 : write('      bei 2.10 % : ');  
  3 : write('      bei 2.40 % : ');  
  4 : write('      bei 3.06 % : ');  
end; (* of case *)  
writeln(FI:6:1);  
writeln('      Permeatstrom ASE  :',JASE:6:3);
```

```
END; (* of for *)
```

```
END.
```