



## Auftrennung überkritischer Fluidgemische mithilfe von Hochdruck-Membranen

Projekt Az. 21077

Abschlussbericht<sup>1</sup>

15. November 2007

Projektbeginn: 01.10.2004

Laufzeit: 2,5 Jahre

Projektkoordination: Technische Universität Hamburg-Harburg<sup>1</sup>

Kooperationspartner: GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH  
GMT Membrantechnik  
Mothes Hochdrucktechnik  
New Ways of Analytics GmbH  
TuTech GmbH

---

<sup>1</sup>Dipl.-Ing. G. Schrenk, TUHH, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Eißendorfer Straße 38, 21073 Hamburg.  
Tel. (040) 42878-2846, Fax. (040) 42878-4072, e-mail: g.schrenk@tuhh.de

**Projektkennblatt**

der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>21077</b>	Referat	<b>31</b>	Fördersumme	<b>321.889,00 €</b>
----	--------------	---------	-----------	-------------	---------------------

<b>Antragstitel</b>	<b>Auftrennung überkritischer Fluidgemische mithilfe von Hochdruck-Membranen</b>
---------------------	--

<b>Stichworte</b>	Verfahren Membran
-------------------	-------------------

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>3 Jahre</b>	<b>10.03.2004</b>		<b>3</b>

Zwischenberichte

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Technische Universität Hamburg-Harburg Institut für Thermische Verfahrenstechnik Eißendorfer Straße 38 21073 Hamburg	Tel 040/ 42878-3140
		Fax 040/042878-4072
		Projektleitung Prof. Dr. Gerd Brunner
		Bearbeiter

<b>Kooperationspartner</b>	GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH GMT Membrantechnik Mothes Hochdrucktechnik New Ways of Analytics GmbH TuTech GmbH
----------------------------	--

### ***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Der Einsatz der überkritischen Fluid-Extraktion (SFE) ermöglicht bei vielen Trennproblemen nachweisbar die umwelt- und produktschonende Abtrennung von Wertstoffen aus einer Vorlage. Bei der SFE erfolgt die Abscheidung des extrahierten Stoffes aus dem Lösungsmittel bisher durch eine Entspannung des Extraktionsgemisches in das Zweiphasengebiet. Das regenerierte Lösungsmittel kann anschließend über eine Pumpe bzw. einen Kompressor in den Lösungsmittelreislauf zurückgeführt werden. Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Aufwand an Kompressionsarbeit für die Rekompensation des Lösungsmittels. Die Verwendung von speziell beschichteten Polymermembranen stellt eine interessante Alternative zur Rückgewinnung von Extrakten aus überkritischen Fluidgemischen dar. Die Membrantrennung erlaubt eine Abscheidung des Extrakts vom überkritischen Fluid ohne das Extraktionsgemisch entspannen zu müssen, sodass der Gaskreislauf des SFE-Prozesses durch einen deutlich reduzierten Kompressionsarbeit aufrechterhalten werden kann. Zielsetzung dieses Projektes ist es, die Abtrennung von Extrakten aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit Hilfe von Polymermembranen durchzuführen und den Einfluss einer Maßstabsvergrößerung auf die Durchführbarkeit des Membrantrennverfahrens zu untersuchen.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Zunächst wurden die Druck- und Temperaturabhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Permeationsverhaltens und der Trennleistung verschiedener Polymermembranen für die Abtrennung von Extrakten aus überkritischem CO<sub>2</sub> im Labormaßstab untersucht. Zur Bestimmung der Trennleistung der ausgewählten Membranmaterialien wurden Versuche mit einem  $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub> Modellgemisch und mit den folgenden realen Stoffsystemen durchgeführt: Reisöl-CO<sub>2</sub> und Sanddornöl-CO<sub>2</sub>. Nach der Auswahl einer Membran mit der das gewünschte CO<sub>2</sub>-Permeations- und Trennverhalten erzielt werden konnte, wurden industrienahe Versuche mit den vom Projektpartner NWA GmbH zur Verfügung gestellten Membranmodulen bei aktiven Membranflächen von 200 cm<sup>2</sup> und 0,2 m<sup>2</sup> im Pilotmaßstab durchgeführt mit dem Ziel die Funktionstüchtigkeit beider Module im Hochdruckbetrieb zu testen. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurde die Wirtschaftlichkeit des betrachteten Prozesses im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsstudie abschließend untersucht, um einen Vergleich zwischen der konventionellen SFE und der SFE mit integrierter Membranabscheidung aufzustellen.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Mit allen im Labormaßstab getesteten Membranen konnten spezifische CO<sub>2</sub>-Permeatflüsse größer als der angestrebte Wert von 1000 mol/(m<sup>2</sup>h) erzielt werden. Selektivitäten kleiner als der gewünschte Wert von 0,1 wurden bei der Abtrennung von Sanddornöl aus CO<sub>2</sub> mit einer kommerziell erhältlichen Celluloseacetat-Membran und bei der Abtrennung von Reisöl und  $\alpha$ -Tocopherolacetat aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit vom Projektpartner GKSS zur Verfügung gestellten Teflon AF2400-PEI Membranen erzielt. Da das System Reisöl-CO<sub>2</sub> die besten Perspektiven bot, wurden weiterführende Untersuchungen im Pilotmaßstab mit diesem Stoffsystem durchgeführt. Bei der Wiederholung der im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen an der vom Projektpartner NWA GmbH zur Verfügung gestellten Membrantasche bei aktiven Membranflächen von 200 cm<sup>2</sup> wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den im Labor- und Pilotanlagenmaßstab gewonnenen Messdaten bzgl. des CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten mit den Teflon AF2400-PEI Membranen erzielt. Für die Abtrennung von Reisöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> wurden Selektivitäten von 0,05 bei einer Temperatur von 40°C, einem Druck von 200 bar und einer transmembranen Druckdifferenz von 5 bar mit 2fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen erzielt. Bei einer Erhöhung der Reisölkonzentration im Feedgemisch von 0,05 auf 0,7 Gew% wurde eine Verbesserung der Trennleistung von 0,3 auf 0,05 beobachtet. Im Rahmen einen Langzeitversuches mit dem  $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub> Modellgemisch wiesen die verwendeten Teflon AF2400-PEI Membrankissen ein stabiles Verhalten über einen Zeitraum von 4½ Monaten auf. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein Feldversuch beim Projektpartner Mothes Hochdrucktechnik durchgeführt. Hierbei wurde das vom Projektpartner NWA GmbH zur Verfügung gestellte Membranmodul in den Lösungsmittelkreislauf einer vorhandenen SFE-Apparatur integriert, in der die Extraktion von Reisöl und die Regenerierung mittels 2fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen bei einer aktiven Membranfläche von 0,2 m<sup>2</sup> durchgeführt wurde. Selektivitäten von ca. 0,25 wurden bei Drucken von 200 und 300 bar, einer Temperatur von 45°C und transmembranen Druckdifferenzen von ca. 8 bar erzielt bei Permeat zu Feed-Verhältnissen von 90%. Bei den durchgeführten Extraktionen lagen die Reisölkonzentrationen im Extraktgemisch aus anlagentechnischen Gründen jedoch bei ca. 0,1 Gew%. Gemäß den im Pilotmaßstab gewonnenen Erkenntnissen wäre eine bessere Trennleistung bei höheren Reisölkonzentrationen im Extraktgemisch zu erwarten.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse des Projektes wurden auf der „3rd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering“ vom 10. – 12. Mai 2006 in Erlangen, dem „11. Aachener Membrankolloquium“ vom 28. – 29. März 2007 in Aachen und dem „5th International Symposium in Chemical Engineering and High Pressure Processes“ vom 24. – 27. Juni 2007 in Segovia im Rahmen von Posterpräsentationen präsentiert. Des Weiteren wurde ein Manuskript mit einer Zusammenstellung einiger Projektergebnisse zur Veröffentlichung im „Journal of Supercritical Fluids“ eingereicht. Das Manuskript befindet sich zur Zeit im Begutachtungsprozess. Eine Ausstellung über das Projektvorhaben fand im Rahmen des Gemeinschaftsstandes der TUHH auf der ACHEMA 2006 statt. Die vom Projektpartner NWA GmbH angefertigten Membranmodule wurden als Ausstellungsobjekte gezeigt.

## **Fazit**

Im Rahmen dieses Projektes wurde ein Scale-up für die Abtrennung von Extrakten aus überkritischem CO<sub>2</sub> mittels Membranen auf Membranflächen von 0,2 m<sup>2</sup> durchgeführt. Die Funktionalität beider im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Membranmodule konnten im Pilotmaßstab nachgewiesen werden. Die Durchführbarkeit der Reisölextraktion mit anschließender Extraktabscheidung mittels 2fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen wurde erfolgreich im Feldversuch durchgeführt. Eine detaillierte, am Beispiel der Reisölextraktion durchgeführte Wirtschaftlichkeitsstudie zeigte jedoch, dass eine Regenerierung von überkritischem CO<sub>2</sub> mit Hilfe von Polymermembranen keine signifikante Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des konventionellen SFE-Prozesses erzielen lässt. Gemäß der Wirtschaftlichkeitsstudie übt der relativ hohe Membranpreis sowie die momentan noch begrenzte Lebensdauer der eingesetzten Teflon AF2400-PEI Membranen den entscheidenden Einfluss die Wirtschaftlichkeit der Membranabscheidung aus.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>iii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>vi</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand</b> .....	<b>2</b>
2.1 Ölgewinnung durch Lösungsmittlextraktion .....	2
2.2 Ölgewinnung durch Extraktion mit überkritischen Fluiden .....	3
2.2.1 Der überkritische Zustand .....	4
2.2.2 Überkritisches CO <sub>2</sub> in der SFE .....	5
2.2.3 Extraktion mit überkritischem CO <sub>2</sub> .....	5
2.2.4 Lösungsmittelregeneration mittels Membranen .....	6
2.3 Grundlagen der Membrantechnik .....	8
2.3.1 Klassifizierung von Membranen .....	9
2.3.2 Membrankenngrößen .....	10
2.3.3 Literaturüberblick .....	10
2.3.4 Modulkonstruktionen .....	12
2.3.4.1 Rohrmodule .....	12
2.3.4.2 Kappilarmodule und Hohlfasermodule .....	13
2.3.4.3 Kissenmodule .....	14
2.3.4.4 Wickelmodule .....	14
<b>3. Materialien, Apparate und Methoden</b> .....	<b>16</b>
3.1 Membranen .....	16
3.1.1 Teflon AF2400-PEI Membran .....	16
3.1.2 PDMS-PAN Membran .....	17
3.1.3 Polypropylen Membran .....	18
3.1.4 Celluloseacetat Membran .....	18
3.1.5 Polyamid Membranen .....	19
3.1.6 Teflon AF2400-PAN SSM .....	19
3.2 Chemikalien und Gemische .....	20
3.2.1 Kohlendioxid .....	20
3.2.2 $\alpha$ -Tocopherolacetat .....	20
3.2.3 Reisöl .....	21
3.2.4 Sanddornöl .....	22
3.2.5 Mandarinenöl .....	23
3.3 Versuchsaapparaturen .....	23
3.3.1 Membrantestzelle .....	23
3.3.2 Membran-Laboranlage .....	24
3.3.3 Membrantasche .....	25
3.3.4 Membran-Pilotanlage .....	28
3.3.5 0,4 m <sup>2</sup> -Membranmodul .....	30
3.3.6 SFE-Apparatur .....	32
3.4 Membrankissenherstellung .....	33

<b>4. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>34</b>
4.1 Langzeitstabilität des PEI und PAN Polymersupports.....	34
4.2 Untersuchungen im Labormaßstab.....	35
4.2.1 CO <sub>2</sub> -Permeationsmessungen .....	35
4.2.1.1 Teflon AF2400-PEI-Membran .....	35
4.2.1.2 PDMS-PAN-Membran .....	36
4.2.1.3 Celluloseacetat-Membran.....	37
4.2.1.4 Polyamid AG Membran .....	39
4.2.1.5 Polypropylen Membran.....	39
4.2.2 Gemischuntersuchungen .....	39
4.2.2.1 $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO <sub>2</sub> .....	40
4.2.2.2 Reisöl-CO <sub>2</sub> .....	44
4.2.2.3 Sanddornöl-CO <sub>2</sub> .....	45
4.2.2.4 Mandarinenöl-CO <sub>2</sub> .....	49
4.2.3 Korrelation der $\alpha$ -TCA-CO <sub>2</sub> Trennung im Labormaßstab.....	50
4.2.3.1 Stofftransport an die Membran heran.....	51
4.2.3.2 Stofftransport durch die Membran .....	53
4.2.3.3 Bestimmung der Korrelationsparameter .....	54
4.2.3.4 Vergleich der Korrelationsergebnisse mit experimentellen Daten .....	57
4.3 Untersuchungen im Pilotmaßstab.....	58
4.3.1 Teflon AF2400-PEI Membranen .....	58
4.3.1.1 CO <sub>2</sub> -Permeationsmessungen .....	58
4.3.1.2 $\alpha$ -TCA-CO <sub>2</sub> -Trennung mit 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen.....	63
4.3.1.3 Reisöl-CO <sub>2</sub> -Trennung mit 2fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen.....	65
4.3.2 Celluloseacetat-Membran.....	66
4.3.2.1 CO <sub>2</sub> -Permeationsmessungen .....	66
4.3.2.2 Sanddornöl-CO <sub>2</sub> -Trennung .....	67
4.4 Untersuchungen am 0,4 m <sup>2</sup> -Membranmodul .....	69
<b>5. Wirtschaftlichkeitsstudie .....</b>	<b>71</b>
<b>6. Öffentlichkeitsarbeit .....</b>	<b>77</b>
<b>7. Fazit .....</b>	<b>77</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>79</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Verfahrensschema der Ölgewinnung durch Lösungsmittelextraktion.....	3
Abbildung 2.2:	P-T Diagramm für CO <sub>2</sub> .....	4
Abbildung 2.3:	Schematische Darstellung des SFE-Verfahrens mit Lösungsmittelregenerierung durch Entspannung. Darstellung des SFE-Prozesses im T-s-Diagramm.....	6
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung des SFE-Verfahrens mit Lösungsmittelregenerierung mittels Membranen. Darstellung des Prozesses im T-s-Diagramm.....	7
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung einer Membrantrennung.....	8
Abbildung 2.6:	Klassifizierung von Membranen.....	9
Abbildung 2.7:	Aufbau einer Rohrmoduls .....	13
Abbildung 2.8:	Aufbau einer Kappilarmembranmoduls .....	13
Abbildung 2.9:	Aufbau einer Kissenmoduls .....	14
Abbildung 2.10:	Aufbau eines Wickelmoduls.....	15
Abbildung 3.1:	Chemische Strukturen von TFE, PPD und PEI.....	16
Abbildung 3.2:	REM-Aufnahmen der von der GKSS gelieferten Teflon AF2400-PEI Membranen in Abhängigkeit von der Dicke der aktiven Schicht. ....	17
Abbildung 3.3:	Chemische Strukturen von PAN und PDMS. ....	18
Abbildung 3.4:	Chemische Struktur von Polypropylen.....	18
Abbildung 3.5:	Mikroskopische Aufnahme einer Celluloseacetat Membran. ....	18
Abbildung 3.6:	Chemische Struktur von Celluloseacetat.....	19
Abbildung 3.7:	Chemische Struktur von Polyamid.....	19
Abbildung 3.8:	Strukturformel von $\alpha$ -Tocopherolacetat.....	20
Abbildung 3.9:	P-x-y-Diagramm für das Stoffsystem Reisöl-CO <sub>2</sub> .....	21
Abbildung 3.10:	Detaillierte Zeichnung der 47 mm Membrantestzelle.....	24
Abbildung 3.11:	Schematische Darstellung der Membran-Laboranlage. 1: Extraktionskolonne, 2.: Membranmodul, 3: Massendurchflussmessgerät, 4: HPLC-Pumpe. ....	24
Abbildung 3.12:	Technische Zeichnung der Membrantasche.....	27
Abbildung 3.13:	Zeichnung des Dichtungsprinzips für die Abdichtung zwischen Feed- und Permeatraum.....	28
Abbildung 3.14:	Schematische Darstellung der Membran-Pilotanlage .....	29
Abbildung 3.15:	Technische Zeichnung des 1 m <sup>2</sup> -Membranmoduls .....	31
Abbildung 3.16:	Schematische Darstellung der verwendeten SFE-Apparatur mit integrierter Membranabscheidung.....	32
Abbildung 3.17:	Vergleich des Schweißergebnisses mit der manuellen (links) und der maschinellen (rechts) Verschweißung.....	33
Abbildung 4.1:	Abhängigkeit des Permeatflusses von der transmembranen Druckdifferenz für Teflon AF2400-PEI Membranen mit unterschiedlicher Beschichtung bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 60°C.....	35
Abbildung 4.2:	Abhängigkeit des Permeatflusses von der transmembranen Druckdifferenz für eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei einer Temperatur von 60°C und Drücke von 160, 180 und 200 bar .....	36
Abbildung 4.3:	Permeatfluss durch eine PDMS-PAN Membran in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz bei Temperaturen von 50°C und 60°C und Feeddrücken von 180 bar, 200 bar und 220 bar bei einer Dicke der aktiven Schicht von 10 $\mu$ m .....	37

Abbildung 4.4:	Permeatfluss durch eine PDMS-PAN Membran in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz bei Temperaturen von 50°C und 60°C und Feeddrücken von 180 bar, 200 bar und 220 bar bei einer Dicke der aktiven Schicht von 2 µm .....	37
Abbildung 4.5:	Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 40°C und Drücken von 120, 140, 160, 180 und 200 bar für eine Celluloseacetat-Membran .....	38
Abbildung 4.6:	Vergleich der Versuchsergebnisse der eigenen CO <sub>2</sub> -Permeationsuntersuchungen bei einem Druck von 120 bar und einer Temperatur von 40°C mit einer Celluloseacetat-Membran mit Literaturdaten. ....	38
Abbildung 4.7:	Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 50°C über einen Druckbereich von 120 bis 200 bar für eine Polyamid AG Membran. ....	39
Abbildung 4.8:	Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für verschiedene α-Tocopherolacetat- Feedkonzentrationen mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran.....	40
Abbildung 4.9:	Abhängigkeit des α-Tocopherolacetatflusses im Permeat von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für verschiedene Feedkonzentrationen .....	41
Abbildung 4.10:	Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz von der α-Tocopherolacetat-Feedkonzentration bei einen Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für verschiedene Permeatflussraten mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran.....	42
Abbildung 4.11:	Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einem Feeddruck von 200 bar, einer Temperatur von 60°C und einem Permeatfluss von 2000 mol/(m <sup>2</sup> h) mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran.....	43
Abbildung 4.12:	REM-Aufnahmen einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran vor (links) und nach (rechts) dem Langzeitversuch.....	43
Abbildung 4.13:	Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 50°C und einem Permeatfluss von 1000 mol/(m <sup>2</sup> h) mit einer 5fach und einer 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran für das Stoffsystem Reisöl-CO <sub>2</sub> .....	44
Abbildung 4.14:	Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz für das System Sanddornöl-CO <sub>2</sub> bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 50°C und 60°C mit einer 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran .....	45
Abbildung 4.15:	Abhängigkeit der am 2. und am 4. Versuchstag ermittelten Selektivitäten von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran.....	46
Abbildung 4.16:	Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 60°C und einem Permeatfluss von 1000 mol/(m <sup>2</sup> h) mit einer 10fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran für das Stoffsystem Sanddornöl-CO <sub>2</sub> .....	46
Abbildung 4.17:	Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität bei einem Druck von 200 bar und einer Temperaturen von 50°C mit einer 2fach beschichteten Teflon AF2400-PAN SSM für das Stoffsystem Sanddornöl-CO <sub>2</sub> .....	47

Abbildung 4.18: Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40°C, 50°C und 60°C mit einer Celluloseacetat-Membran für das Stoffsystem Sanddornöl-CO <sub>2</sub> .....	48
Abbildung 4.19: Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 40°C und Druckstufen von 120 und 160 bar für die Trennung eines Mandarinenöl-CO <sub>2</sub> Gemisches mit einer Celluloseacetat-Membran .....	49
Abbildung 4.20: Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck 160 bar für die Trennung eines Mandarinenöl-CO <sub>2</sub> Gemisches mit einer Celluloseacetat-Membran.....	50
Abbildung 4.21: Konzentrationspolarisation.....	51
Abbildung 4.22: Abhängigkeit des mittleren feedseitigen Stoffübergangskoeffizienten vom Feedmassenstrom bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C. ....	54
Abbildung 4.23: Abhängigkeit des Korrekturfaktors von der an der Membranoberfläche herrschenden $\alpha$ -TCA-Konzentration bei 200 bar und 50°C.....	55
Abbildung 4.24: Abhängigkeit der Membrankonstanten B von der $\alpha$ -TCA-Konzentration an der Membranoberfläche für eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei 200 bar und 50°C.....	56
Abbildung 4.25: Vergleich der mit Hilfe des Korrelationsansatzes berechneten und experimentell ermittelten spezifischen CO <sub>2</sub> -Permeatflüsse durch eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei 200 bar und 50°C.....	57
Abbildung 4.26: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten $\alpha$ -TCA-Flüsse durch eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei 200 bar und 50°C.....	58
Abbildung 4.27: Spezifischer CO <sub>2</sub> -Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 60°C und Drücke von 140 – 200 bar für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran.....	59
Abbildung 4.28: Spezifischer CO <sub>2</sub> -Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40, 50 und 60°C für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran. ....	60
Abbildung 4.29: Spezifischer Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz für 5fach und 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen bei aktiven Membran-flächen von 10 cm <sup>2</sup> und 230 cm <sup>2</sup> . ....	61
Abbildung 4.30: Spezifischer Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz für 2fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen bei einer aktiven Membranfläche von 200 cm <sup>2</sup> .....	62
Abbildung 4.31: Spezifischer Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz für 2fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen bei 200 bar, 50°C für aktive Membranflächen von 10 cm <sup>2</sup> und 200 cm <sup>2</sup> . ....	62
Abbildung 4.32: Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 50°C und Drücken von 160, 180 und 200 bar (links) und bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40, 50 und 60°C (rechts) für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran. ....	63

Abbildung 4.33: Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 40°C und einer transmembranen Druckdifferenz von 20 bar.....	64
Abbildung 4.34: Bilder von einem unbenutzten Membrankissen (rechts) und von einem der beim Langzeitversuch eingesetzten Membrankissen (links). ....	65
Abbildung 4.35: Abhängigkeit der Selektivität von der Reisölkonzentration im Feed bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 40°C für unterschiedlichen transmembranen Druckdifferenzen. ....	65
Abbildung 4.36: Vergleich des CO <sub>2</sub> -Permeationsverhaltens der Celluloseacetatmembran zwischen Labormessungen und Messungen an der Pilotanlage....	67
Abbildung 4.37: Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz für die Trennung des Sanddornöl-CO <sub>2</sub> -Gemisches mit einer Celluloseacetat-Membran bei Drücken von 200 und 240 bar und Temperaturen von 40 und 50°C. ....	68
Abbildung 4.38: Spezifischer Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz vor, während und nach Trennversuchen mit dem Sanddornöl-CO <sub>2</sub> Gemisch bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen.....	68
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Extraktion von Reisöl mit Lösungsmittelregenerierung mittels Entspannung und interner Wärmerückgewinnung ....	71
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Extraktion von Reisöl mit Lösungsmittelregenerierung mittels Membranen .....	72
Abbildung 5.3: Abhängigkeit des minimalen Produktpreises von der Membranlebensdauer bei spezifischen Membrananschaffungskosten von 325, 650 und 1300 €/m <sup>2</sup> . ....	75

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden. ....	5
Tabelle 3.1: Stoffdaten von Kohlendioxid .....	20
Tabelle 3.2: Stoffdaten von $\alpha$ -Tocopherolacetat .....	21
Tabelle 3.3: Löslichkeit von $\alpha$ -Tocopherolacetat in CO <sub>2</sub> .....	21
Tabelle 3.4: Zusammensetzung von Reisöl .....	22
Tabelle 3.5: Zusammensetzung von Sanddornöl.....	22
Tabelle 3.6: Löslichkeit von Sanddornöl in Kohlendioxid.....	23
Tabelle 3.7: Zusammensetzung von Mandarinenöl.....	23
Tabelle 4.1: Gemessene Wasserdurchflusswerte durch PEI und PAN vor und nach der Beanspruchung mit überkritischem CO <sub>2</sub> bei Raumtemperatur und einem Druck von 150 bar.....	34
Tabelle 4.2: Eigenschaften des $\alpha$ -TCA-CO <sub>2</sub> Stoffsystems bei 200 bar und 50°C.....	54
Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Ergebnisse des vom Projektpartner Mothes Hochdrucktechnik durchgeführten Feldversuches.....	70
Tabelle 5.1: Zuschlagfaktoren zur Abschätzung der Gesamtinvestitionskosten.....	73
Tabelle 5.2: Ermittelte Kosten der Haupt-Anlagenteile für die Batchextraktion mit und ohne Membraneinheit.....	73
Tabelle 5.3: Zugrunde gelegte Preise zur Bestimmung der operativen Kosten.....	73
Tabelle 5.4: Zusammenfassung der ermittelten Produktionskosten für die Batchextraktion mit und ohne Membran .....	74

Tabelle 5.5: Nach der Kapitalwertmethode und der Rentabilitätsrechnung ermittelten minimalen Produktpreise für eine Reisextraktion mit Lösungsmittelregenerierung mit und ohne Membran .....	75
Tabelle 5.6: Ergebnis der durchgeführten Sensitivitätsanalyse .....	76

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Symbole

A	Membranfläche	[m <sup>2</sup> ]
B	Membrankonstante	[m/s]
c <sub>i</sub>	Konzentration der Komponente i	[kg/m <sup>3</sup> ]
D <sub>A,B</sub>	Binärer Diffusionskoeffizient	[m/s]
d	Durchmesser	[m]
h	Spezifische Enthalpie	[kJ/kg]
h	Höhe	[m]
J	Spezifischer Permeatfluss	[mol/(m <sup>2</sup> h)]
k	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
L	Länge	[m]
l	Dicke der aktiven Schicht	[μm] bzw. [m]
$\dot{m}$	Massenstrom	[g/h]
M <sub>i</sub>	Molmasse der Komponente i	[g/mol]
$\dot{n}$	Molenstrom	[mol/h]
P	Permeabilitätskoeffizient	[(kmol·μm)/(m <sup>2</sup> ·h·bar)]
P	Druck	[bar]
Δp	Transmembrane Druckdifferenz	[bar]
Q	Drucknormalisierter Fluss	[kmol/(m <sup>2</sup> ·h·bar)]
Q <sub>12</sub>	Zu- bzw. abgeführte spezifische Wärme	[kJ/kg]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
Sc	Schmidt-Zahl	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
T	Temperatur	[°C]
V <sub>A</sub>	Molares Volumen der Komponente A	[cm <sup>3</sup> /mol]
W <sub>12</sub>	Spezifische technische Arbeit	[kJ/kg]
w	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
x <sub>i</sub> / w <sub>i</sub>	Massenanteil der Komponente i	[-]
x	Ortskoordinate	[-]
y <sub>i</sub>	Massenanteil der Komponente i	[-]

### Griechische Symbole

α <sub>i,j</sub>	Selektivität	[-]
δ <sub>i</sub>	Grenzschichtdicke	[m]
φ	Assoziationsfaktor	[-]
ν <sub>i</sub>	kinematische Viskosität der Komponente i	[cP]
ρ <sub>i</sub>	Dichte der Komponente i	[kg/m <sup>3</sup> ]

## Verwendete Abkürzungen

CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
MARR	Minimal Acceptable Rate of Return
PAN	Polyacrylnitril
PDD	2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxol
PDMS	Polydimethylsiloxane
PEI	Polyetherimid
POMS	Polyoctylmethylsiloxane
SFE	Überkritische Fluid-Extraktion
SSM	Sub Surface Membrane
TFE	Tetrafluoroethylene
α-TCA	α-Tocopherolacetat

## 1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Der Einsatz der überkritischen Fluid-Extraktion (SFE) ermöglicht bei vielen Trennproblemen nachweisbar die umwelt- und produktschonende Abtrennung des Wertstoffs aus der Vorlage. Häufig wird als Lösemittel verdichtetes Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) verwendet. Es ist im Gegensatz zu vielen organischen Lösemitteln physiologisch unbedenklich, durch simple Entspannung aus dem Extrakt entfernbare sowie nicht entzündbar. Kohlendioxid erreicht seinen kritischen Punkt bei einer für Naturstoffe substanzverträglichen Temperatur von  $31^\circ\text{C}$  und einem relativ milden Druck von 74 bar. Die Extraktion findet im Allgemeinen bei Drücken um 200 bar statt, bisher wird der extrahierte Stoff durch eine Entspannung auf unterkritische Werte abgeschieden. Das entspannte Gas kann in den Kreislauf über eine Pumpe bzw. einen Kompressor zurückgeführt werden. Nachteil dieses Verfahrens ist bisher der hohe Aufwand an Kompressionsarbeit, der häufig die Entscheidung zugunsten des umweltfreundlichen SFE-Verfahrens verhindert.

Gegenstand des geplanten Forschungsvorhabens ist der Einsatz spezieller Polymermembranen zur Rückgewinnung von Extrakten aus überkritischen Fluidgemischen. Das im Projektantrag beschriebene Membranverfahren erlaubt eine Abscheidung des Extrakts vom überkritischen Gas bei relativ niedrigen osmotischen Druckdifferenzen (ca. 20 bar), womit der Gaskreislauf des Extraktionsprozesses durch niedrige Kompressionsarbeit (z. B. von 180 bar auf 200 bar) aufrechterhalten werden kann. Die potentielle Einsparung an laufenden Betriebskosten ist beachtlich. Das Verfahren hat seine Vorteile in Labormaßstab bewiesen, allerdings besteht noch ein Forschungsbedarf hinsichtlich großtechnischer Reproduzierbarkeit und Anwendbarkeit. Im Rahmen dieses Projektes sollen folgende Punkte verifiziert bzw. bearbeitet werden:

- Reproduzierbare Membranqualität und Membranstabilität.
- Optimierung der Prozessparameter zum Erreichen bestmöglicher Membranselektivitäten.
- Bau einer Membrantasche für industrienaher Versuche im Pilotmaßstab.
- Bau eines industriell einsetzbaren Membranmoduls für die Auftrennung im Feldversuch.

Zunächst sollten die Druck- und Temperaturabhängigkeit des  $\text{CO}_2$ -Permeationsverhaltens und der Trennleistung verschiedener Polymermembranen für die Abtrennung von Extrakten aus überkritischem  $\text{CO}_2$  im Labormaßstab untersucht werden. Zur Bestimmung der Trennleistung der ausgewählten Membranmaterialien sollten Versuche mit einem  $\alpha$ -TCA- $\text{CO}_2$  Modellgemisch und mit den folgenden realen Stoffsystemen durchgeführt werden: Reisöl- $\text{CO}_2$  und Sanddornöl- $\text{CO}_2$ . Nach Auswahl einer Membran mit der das gewünschte  $\text{CO}_2$ -Permeations- und Trennverhalten erzielt werden kann, sollten industrienaher Versuche im Pilotmaßstab durchgeführt werden, um die Durchführbarkeit der Membranabscheidung im größeren Maßstab zu untersuchen. Ein Scale-up des Membrantrennverfahrens sollte dabei in zwei Schritten durchgeführt werden. Beim ersten Scale-up Schritt sollten Messungen bei Membranflächen von bis  $200\text{ cm}^2$  durchgeführt werden, mit dem Ziel die im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen zu wiederholen und zu bestätigen. Beim zweiten Scale-up Schritt sollte die Durchführbarkeit des Membrantrennverfahrens im Rahmen eines Feldversuches geprüft werden. Ein Membranmodul, der für aktive Membranfläche von  $0,4\text{ m}^2$  ausgelegt ist, sollte dabei zum Einsatz kommen. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse sollte die Wirtschaftlichkeit des betrachteten Prozesses im Rahmen einer abschließenden Rentabilitätsstudie untersucht werden, um einen Vergleich zwischen der konventionellen SFE und der SFE mit integrierter Membranabscheidung aufzustellen. Ziel dieser Untersuchung ist es, den erzielbaren wirtschaftlichen Vorteil des Membrantrennverfahrens zu bestimmen.

## 2. Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand

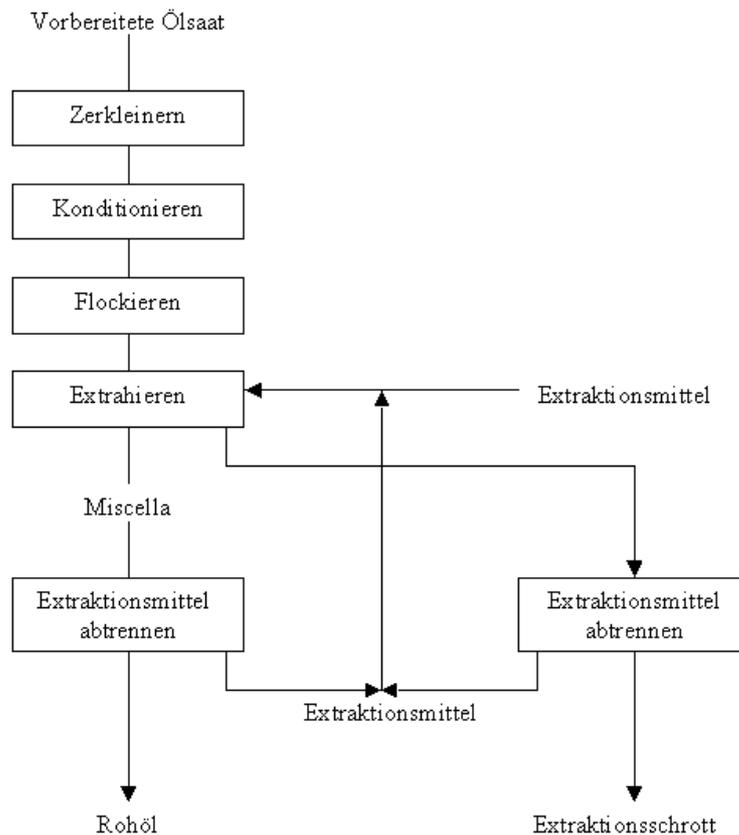
In diesem Kapitel sollen die Grundlagen erläutert werden, die für das Verständnis der in den nachfolgenden Kapiteln dargestellten Zusammenhänge notwendig sind. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> (SFE) und die energetische und wirtschaftliche Optimierung dieses Verfahrens durch die Integration eines Membrantrennschritts in den Lösungsmittelkreislauf dieses Prozesses. Die SFE kann zur Gewinnung von Speiseölen aus Ölsaat eingesetzt werden und stellt damit eine Alternative zur konventionellen Extraktion mit organischen Lösungsmitteln dar. Diese zwei Verfahren werden in den Abschnitten 2.1 und 2.2 vorgestellt und verglichen. In Abschnitt 2.3 folgt schließlich eine Darstellung einiger Grundlagen der Membrantechnik.

### 2.1 Ölgewinnung durch Lösungsmittelextraktion

Die Ölgewinnung durch Lösungsmittelextraktion findet immer dann Anwendung, wenn der Ölgehalt im Rohstoff unter 2% gesenkt werden soll. Bei einem sehr hohen Ölgehalt des Rohstoffes wird das Öl i.d.R. durch Pressen gewonnen, da es wirtschaftlicher ist. Ist der Gehalt an Öl in der Saat jedoch gering, so stellen die 2 – 3% absolut nach dem Pressen im Schrot verbleibenden Öls einen erheblichen Prozentsatz der Gesamtölmenge dar. Diese hohen Restgehalte machen die Extraktion attraktiv, da die Ölausbeute bei der Extraktion wesentlich höher ist als bei der Ölgewinnung durch Schraubpressen. Früher wurde die Extraktion mit einem Vorpress-Schritt kombiniert, in dem der Ölgehalt von Ölfrüchten, die einen hohen Ölgehalt haben, auf 15 – 20% gesenkt wird. Man zieht so Nutzen aus den jeweiligen wirtschaftlichen Vorteilen beider Verfahren, nämlich den geringeren Kosten der Pressung und der besseren Ölausbeute der Extraktion. In jüngerer Zeit geht man allerdings bei vielen Saaten zur alleinigen Extraktion über, um einen insgesamt einfacheren Prozess zu haben. Im Folgenden soll dieses Verfahren kurz erläutert werden. Die Beschreibung erfolgt dabei in Anlehnung an Bockisch [20].

Der Extraktionsprozess für die Ölgewinnung mittels Extraktion mit organischen Lösungsmitteln ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Nach der Zerkleinerung werden die Saaten konditioniert und flockiert. Ziel der Konditionierung ist es, den Wassergehalt des Feststoffes einzustellen, vorhandene Enzyme zu inaktivieren, die Zellmembranen zu zerstören und die Viskosität des Öls zu erniedrigen. Diese Maßnahme trägt dazu bei die Ausbeuten bei der Extraktion zu optimieren. Nach der Konditionierung werden die Saatpartikel flockiert. Hierbei handelt es sich um einen weiteren Zerkleinerungsschritt, bei dem die Partikel mit Hilfe eines Walzwerks zu flocken von 0,2 – 0,35 mm Dicke ausgewälzt werden. Anschließend wird das Öl mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels extrahiert. In der Regel werden Hexan oder Benzine engen Siedebereichs als Extraktionsmittel eingesetzt. Üblicherweise wird die Extraktion in einem Zellenradextrakteur durchgeführt. Das anfallende Extraktgemisch, die sogenannte Miscella, wird in einem Auffangbehälter gesammelt. Die Abtrennung des Lösungsmittels vom Öl erfolgt anschließend in zwei Stufen. Zunächst wird der Großteil des Lösungsmittels in einem Vakuumverdampfer abgetrennt. Die aufkonzentrierte Miscella gelangt danach in eine Strippkolonne, in der die letzten Reste des Extraktionsmittels ebenfalls unter Vakuum entfernt werden. Das regenerierte Extraktionsmittel wird nach der Abtrennung kondensiert und in den Lösungsmittelkreislauf zurückgeführt. Das anfallende Rohöl wird anschließend raffiniert. Bei Bedarf können letzte Feuchtigkeitsreste noch vor der Raffination durch Anlegen eines Vakuums ausgetrieben werden. Da das Extraktionsschrot nach der Extraktion noch 25 – 35% Extraktionsmittel enthält, muss es ebenfalls vom Lösungsmittel befreit werden, bevor es weiterverarbeitet werden kann. Die Lösungsmittelabtrennung erfolgt dabei in einem sogenannten „Toaster“, in dem das Extraktionsmittel mit Hilfe von Wasser-

dampf angetrieben wird. Das anfallende Dampfgemisch wird getrennt, das Extraktionsmittel wird kondensiert und dem Lösungsmittelkreislauf zugeführt. Das restliche Schrot wird danach pelettiert, abgewogen und abgesackt. Durch den relativ hohen Proteingehalt wird das Extraktionsschrot oft als Futtermittel eingesetzt. Für eine ausführlichere Beschreibung der einzelnen Prozessschritte wird auf Bockisch verwiesen [20].



**Abbildung 2.1:** Verfahrensschema der Ölgewinnung durch Lösungsmittlextraktion [20].

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, dass sämtliche hexan- und benzinlöslichen Substanzen, wie z.B. Wachse, Farbstoffe, Bitterstoffe, mit aus der Ölsaart herausgelöst werden. Es muss sich also eine sehr umfangreiche Nachbearbeitung anschließen, um das Öl genussfähig zu machen. Ferner müssen solche Anlagen, aufgrund der leichten Entzündbarkeit der verwendeten Lösungsmittel, explosionsgeschützt aufgebaut werden [20].

## 2.2 Ölgewinnung durch Extraktion mit überkritischen Fluiden

Um von den gebräuchlichen Extraktionsmitteln loszukommen, hat man immer wieder versucht neue Verfahren zur Gewinnung von Ölen und Fette zu finden. Die Extraktionsmittel sind zwar nicht im Öl enthalten, aber dass sie mit dem Öl in Berührung kommen, empfinden bestimmte Verbrauchergruppen schon als negativ. Ein alternatives Verfahren, das für die Gewinnung von Fetten und Ölen in Frage kommt, ist die Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE). Bei diesem Verfahren wird anstelle eines flüssigen Lösungsmittels ein komprimiertes Gas als Extraktionsmittel eingesetzt. Großtechnisch wird die SFE zur Entkoffeinierung von Kaffee, zur Entbitterung von Hopfen sowie zur Gewinnung von natürlichen Aromen eingesetzt. Häufig wird CO<sub>2</sub> als Extraktionsmittel verwendet. Im Folgenden sollen auf die Grundlagen der SFE und seine Vor- und Nachteile im Vergleich zur konventionellen Lösungsmittlextraktion eingegangen werden.

## 2.2.1 Der überkritische Zustand

Ein Fluid befindet sich dann im überkritischen Zustand, wenn sowohl die Temperatur als auch der Druck oberhalb der kritischen Parameter ( $T_{\text{krit}}$ ,  $P_{\text{krit}}$ ) liegen. Dieser Zustand wurde erstmals 1822 von Cagniard de La Tour entdeckt. Der für den überkritischen Zustand maßgebliche kritische Punkt wird durch den Endpunkt der am Tripelpunkt beginnenden Dampfdruckkurve charakterisiert. An diesem Punkt verschwindet die Phasengrenze; die Verdampfungsenthalpie ist an diesem Punkt gleich null. Oberhalb der kritischen Temperatur ist es unmöglich, das Fluid durch Druckerhöhung zu verflüssigen. Abbildung 2.2 zeigt das Druck-Temperatur-Diagramm eines Reinstoffes am Beispiel von  $\text{CO}_2$ . Die Werte für den Tripelpunkt TP und den kritischen Punkt KP sind im Diagramm gekennzeichnet.

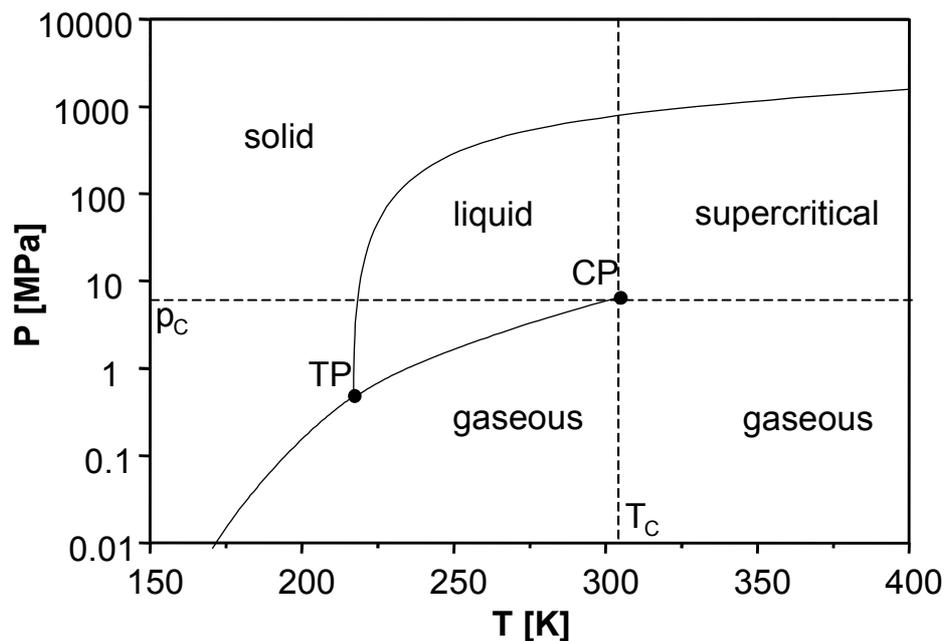


Abbildung 2.2: P-T Diagramm für  $\text{CO}_2$ .

In Tabelle 2.1 ist ein Vergleich der Dichte, der Viskosität und des Diffusionskoeffizienten für ein Gas, ein überkritisches Fluid und eine Flüssigkeit gegeben. Hinsichtlich der aufgeführten Stoffeigenschaften erkennt man, dass ein überkritisches Fluid, eine Stellung zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit einnimmt. Die Dichte eines überkritischen Fluids ist von der gleichen Größenordnung wie die einer Flüssigkeit, während sich die Viskosität eines überkritischen Fluids im Bereich der Viskosität eines Gases bewegt. Der Diffusionskoeffizient eines überkritischen Fluids nimmt Werte zwischen denen einer Flüssigkeit und eines Gases an. Diese Stoffeigenschaften wirken sich positiv auf die Fließeigenschaften und das Lösungsvermögen von überkritischen Fluiden sowie auf den Stofftransport mit und in überkritischen Fluiden aus. In Kombination mit der Variierbarkeit der Dichte und damit auch die Lösefähigkeit durch Druck- und Temperaturänderung machen die günstigen Stoffeigenschaften überkritische Fluide, vor allem bei der Feststoffextraktion, zu attraktiven Extraktionsmitteln.

**Tabelle 2.1:** Physikalische Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden.

	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Dyn. Viskosität [Pas]	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
Gase	0,6...2	10 <sup>-5</sup> ...3·10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup> ...4·10 <sup>-5</sup>
Überkritische Fluide (bei T <sub>c</sub> ,P <sub>c</sub> )	200...500	10 <sup>-5</sup> ...3·10 <sup>-5</sup>	7·10 <sup>-8</sup>
Flüssigkeiten	600...1600	0,2·10 <sup>-3</sup> ...3·10 <sup>-3</sup>	0,2·10 <sup>-9</sup> ...2·10 <sup>-9</sup>

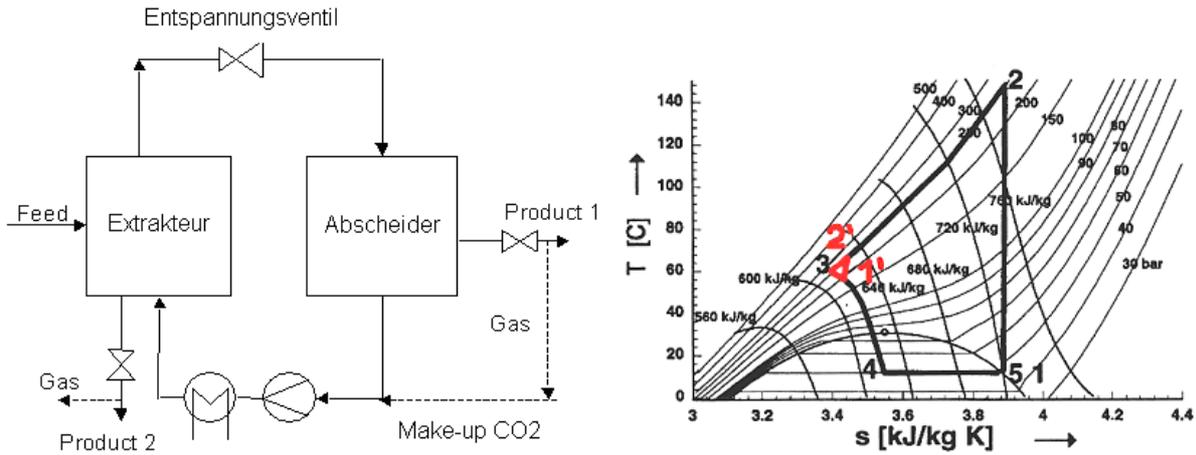
### 2.2.2 Überkritisches CO<sub>2</sub> in der SFE

Nicht jede Substanz lässt sich auch praktisch in den überkritischen Zustand überführen, da viele Substanzen so hohe kritische Temperaturen besitzen, dass diese vor Erreichen dieser Temperatur bereits anfangen würden, sich thermisch zu zersetzen. CO<sub>2</sub> besitzt sehr niedrige kritische Parameter: Durch eine kritische Temperatur von 31,1 °C und einen kritischen Druck von 73,8 bar lässt sich das CO<sub>2</sub> mit relativ geringem apparativen Aufwand in den überkritischen Zustand überführen. Somit ist es besonders für die Extraktion temperatursensibler Stoffe geeignet. Durch die geringe dynamische Viskosität und einen hohen Diffusionskoeffizienten wird die Extrahierbarkeit verschiedener Substanzen merklich verbessert. Zudem lässt sich insbesondere die Lösefähigkeit von überkritischem CO<sub>2</sub> durch Variation der Temperatur und des Druckes gezielt verändern. Bei der Entspannung des Extraktes auf Umgebungsdruck entweicht das ohnehin physiologisch unbedenkliche CO<sub>2</sub> nahezu rückstandsfrei aus dem Produkt, wodurch es als Extraktionsmittel für Lebensmittel insbesondere für Babynahrung konventionellen Lösemitteln gegenüber große Vorteile besitzt. CO<sub>2</sub> gilt als das wohl am weitesten erforschte und am häufigsten industriell eingesetzte überkritische Fluid überhaupt, was auf im Folgenden noch einmal zusammengefasster Eigenschaften beruht:

- niedriger kritischer Druck
- niedrige kritische Temperatur
- nicht toxisch
- nicht brennbar
- nicht explosionsgefährlich
- günstig
- gute Lagermöglichkeit

### 2.2.3 Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub>

Eine schematische Darstellung des SFE-Prozesses ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Prinzipiell benötigt eine SFE-Anlage zwei Druckbehälter, einen in dem Extrahiert wird und einen in dem der Extrakt abgeschieden wird. Das Extraktionsgut wird in den Extraktor vorgelegt. Danach wird der Extraktionsbehälter mit überkritischem CO<sub>2</sub> gefüllt, bis der gewünschte Extraktionsdruck erreicht ist. Zur eigentlichen Extraktion wird das überkritische Lösungsmittel durch den Extraktor gepumpt. Dort belädt es sich mit dem zu extrahierenden Stoff. Das Extraktionsgemisch verlässt den Extraktor und wird anschließend über ein Entspannungsventil in einen Abscheider auf einen Druck von ca. 50 bar entspannt. Bedingt durch das drastisch reduzierte Lösungsvermögen des CO<sub>2</sub> kommt es zu einer Kondensation des extrahierten Stoffes. Das in den gasförmigen Zustand übergegangene CO<sub>2</sub> wird nach der Regenerierung über eine Pumpe oder einen Kompressor in den Lösungsmittelkreislauf zurückgeführt. Nach der Kompression wird das CO<sub>2</sub> in einem Erhitzer bzw. einem Kühler auf die gewünschte Extraktionstemperatur gebracht und erneut durch den Extraktor gefördert.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des SFE-Verfahrens mit Lösungsmittelregenerierung durch Entspannung. Darstellung des SFE-Prozesses im T-s-Diagramm.

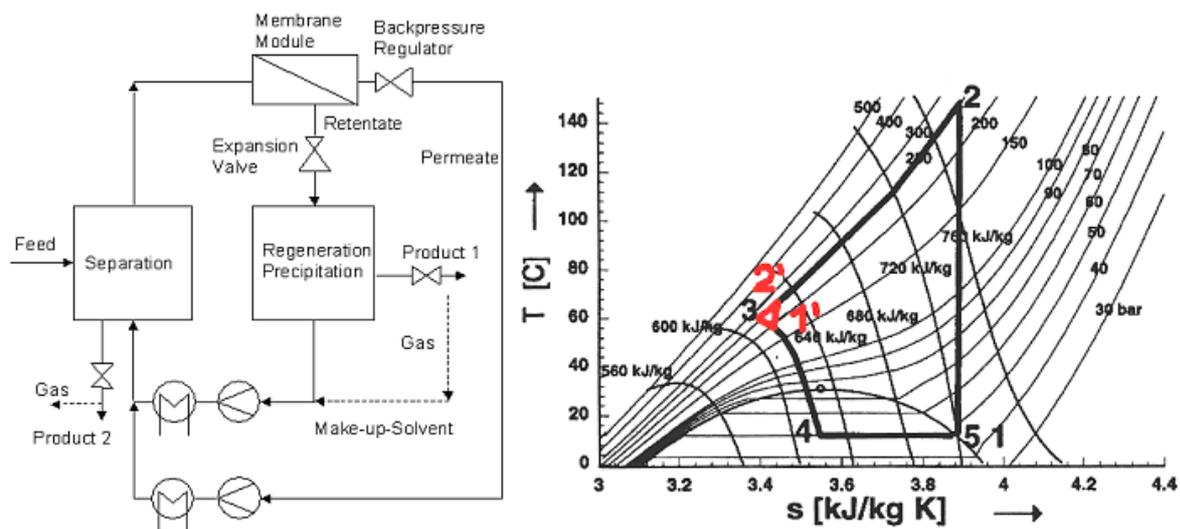
Abbildung 2.3 zeigt den Gaskreislauf des SFE-Prozesses in einem T-s-Diagramm. Die Extraktion findet bei den mit der (3) gekennzeichneten Prozessbedingungen statt. Zur Abtrennung des Extraktes wird das Extraktionsgemisch isenthalp in den unterkritischen Bereich gedrosselt (3 – 4) und das CO<sub>2</sub> isobar verdampft. Das gasförmige CO<sub>2</sub> wird anschließend isentrop auf den Extraktionsdruck komprimiert (1 – 2) und auf Extraktionstemperatur (2 – 3) gekühlt. Die vom Kreislauf eingeschlossene Fläche im T-s-Diagramm ist proportional zum Energiebedarf dieses Verfahrens.

Der Energiebedarf des SFE-Verfahrens stellt einen wesentlichen Nachteil dieses Prozesses dar. Der hohe Kompressions- und Energieaufwand für die Aufrechterhaltung des CO<sub>2</sub>-kreislaufs führt häufig dazu, dass eine Entscheidung zugunsten dieses umweltfreundlichen Verfahrens verhindert wird. Um möglichst hohe Löslichkeiten für den zu extrahierenden Stoffes im CO<sub>2</sub> zu erzielen, erfordert das SFE-Verfahren zudem sehr hohe Extraktionsdrücke. Dies führt zu relativ hohen Investitionskosten für die Druckbehälter und Peripheriegeräte einer SFE-Anlage. Die SFE ist der konventionellen Lösungsmittelextraktion jedoch in einem Punkt überlegen: Das Verfahren kommt ohne den Einsatz von organischen Lösungsmitteln aus. Dies könnte bei steigendem Umweltbewusstsein zu großen psychologischen Vorteilen für das Produkt führen, so dass sich der Mehraufwand für die Investition lohnt. Sollte auch bei einer Weiterentwicklung dieser Technologie hin zu höheren Ausbeuten eine Raffination unnötig bleiben, würde die Investition für die Hochdruckextraktion mit Sicherheit niedriger liegen als die für die konventionelle Ölgewinnung und die zusätzliche Raffination [20]. Des Weiteren hat die SFE den prinzipiellen Vorteil, dass die Entfernung des CO<sub>2</sub> aus dem Extrakt und der Saat einfacher ist und Restmengen an CO<sub>2</sub> im Produkt völlig unbedenklich sind. CO<sub>2</sub> kommt in der Luft und in Lebensmitteln vorhanden sind. CO<sub>2</sub> ist zudem als Lösungsmittel in der Lebensmittelindustrie zugelassen.

#### 2.2.4 Lösungsmittelregeneration mittels Membranen

Die in Kapitel 2.2.3 vorgestellte Variante des SFE-Verfahrens beruht auf eine Regenerierung des Lösungsmittels durch Entspannung. Neben dieser Regenerierungsmöglichkeit gibt es weitere Alternativen zur Lösungsmittelregenerierung und Extraktückgewinnung. Der Extrakt kann beispielsweise mittels Absorption oder Adsorption aus dem überkritischen Lösungsmittel abgetrennt werden. Dies hätte den Vorteil, dass eine Regenerierung bei konstantem Druck durchgeführt werden kann. Es kann auf eine Entspannung des Lösungsmittels

verzichtet werden. Zur Anwendung der Ab- oder der Adsorption muss jedoch ein geeignetes Ab- bzw. Adsorptionsmittel gefunden werden, das eine hohe Selektivität bezüglich des Extraktes aufweist und die Qualität des Extraktes nicht vermindert. Bei der Entkoffeinierung von Kaffeebohnen mit überkritischem  $\text{CO}_2$  wird das Koffein beispielsweise durch eine Absorption mit Wasser aus dem  $\text{CO}_2$ -Kreislauf entfernt. Ein Nachteil dieser Regenerierungsmethode ist, dass ein zusätzlicher Trennschritt für die Rückgewinnung des Extraktes bzw. die Regenerierung des Ab- oder Adsorptionsmittels notwendig ist. Die Zugabe einer Substanz mit einem geringen Lösungsvermögen zum Extraktionsgemisch stellt eine weitere Alternative zur Lösungsmittelregenerierung dar. Durch die Zugabe eines geeigneten Stoffes kann die Löslichkeit des Extraktes im Lösungsmittel drastisch reduziert werden, so dass die Extraktabtrennung durch eine isobare Ausfällung erfolgt. Eine Extraktabtrennung wäre somit auch ohne eine Entspannung möglich. Bevor das Lösungsmittel erneut in den Gaskreislauf zurückgeführt werden kann, muss der hinzugegebene Stoff in einem zusätzlichen Trennschritt abgetrennt werden. Die Anwendung dieser Regenerierungsmethode wirft somit die gleiche Problematik wie die Lösungsmittelregenerierung mittels Ab- oder Adsorption auf.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des SFE-Verfahrens mit Lösungsmittelregenerierung mittels Membranen. Darstellung des Prozesses im T-s-Diagramm.

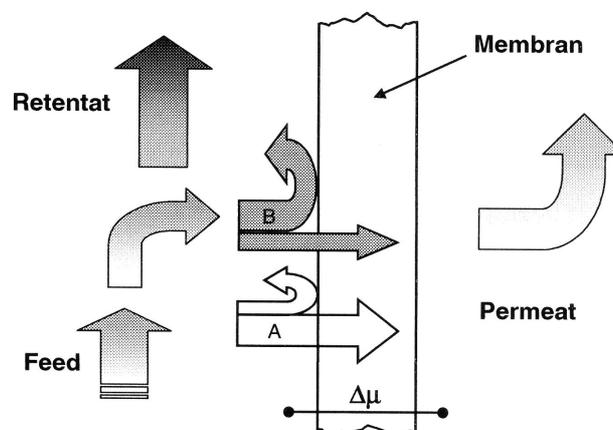
Die Regenerierung von überkritischem  $\text{CO}_2$  mittels Membranen stellt eine Alternative dar, bei der die Extraktabscheidung und die Lösungsmittelregenerierung in einem Schritt durchgeführt werden kann. Eine schematische Darstellung des SFE-Verfahrens mit Lösungsmittelregenerierung mittels Membranen ist in Abbildung 2.4 dargestellt und soll im Folgenden vorgestellt werden.

Bei der SFE mit Lösungsmittelregenerierung mittels Membranen wird das Extraktgemisch nach der Extraktion in ein Membranmodul geleitet, in dem der Feedstrom in zwei Ströme gespalten wird. Die Membran stellt dabei eine für den Extrakt nicht durchdringbare Barriere dar, während das  $\text{CO}_2$  durch die Membran permeieren kann. Der Transport des  $\text{CO}_2$  durch die Membran wird durch das Anlegen einer transmembranen Druckdifferenz hervorgerufen. Das vom Extrakt befreite Lösungsmittel wird anschließend um die transmembrane Druckdifferenz komprimiert und in den Lösungsmittelkreislauf zurückgeführt. Aufgrund der Selektivität der Membran reichert sich der Extrakt membranseitig an. Zur Abtrennung des Extraktes und

Rückgewinnung des übrigen Lösungsmittels wird dieser Produktstrom in den unterkritischen Bereich entspannt, ähnlich wie bei der SFE mit Lösungsmittelregenerierung mittels Entspannung. Das in dem Extrakt noch gelöste  $\text{CO}_2$  wird auf diese Weise zurückgewonnen und ebenfalls über eine Pumpe oder einen Kompressor in den Lösungsmittelkreislauf zurückgeführt. Da die Hauptmenge an  $\text{CO}_2$  bei dieser Verfahrensvariante nur eine geringe Druckdifferenz beim permiieren durch die Membran erfährt, ist der Kompressionsaufwand im Vergleich zur konventionellen SFE mit Lösungsmittelregenerierung durch Entspannung deutlich niedriger. Die potentielle Energieeinsparung kann maximiert werden, indem der durch die Membran permiierende Strom maximiert wird und die anzulegende transmembrane Druckdifferenz minimiert wird. Dies wird deutlich, wenn man die Darstellung dieses Prozesses im T-s-Diagramm betrachtet. Der Kreislauf des durch die Membran permiierenden Stromes wird durch die Fläche ( $3 \rightarrow 1' \rightarrow 2'$ ) dargestellt. Der zurückgehaltene  $\text{CO}_2$ -Strom durchläuft die Zustandspunkte 1 bis 5 im Diagramm. Da die vom Kreislauf eingeschlossene Fläche im T-s-Diagramm proportional zum Energiebedarf dieses Verfahrens ist, wird die Energieeinsparung umso größer, je mehr  $\text{CO}_2$  durch die Membran regeneriert wird.

### 2.3 Grundlagen der Membrantechnik

Kernstück aller Membrantrennprozesse ist die Membran selber, welche im Allgemeinen als Diskontinuität zwischen zwei Phasen definiert werden kann, also gasförmig, flüssig oder fest sein könnte. Gasförmige Membranen sind bis jetzt jedoch noch nicht beobachtet worden, flüssige Membranen sehr wohl [21]. Der Grossteil aller Membranen natürlichen Ursprungs oder vom Menschen hergestellt besitzen jedoch den festen Aggregatzustand. Hauptmerkmal einer jeden Membran ist eine selektive Wirkung bezüglich spezifischer Lösungszusammensetzungen. Die schematische Darstellung eines Membrantrennprozesses ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Der die Membran durchdringende Stoffstrom wird Permeat genannt, der von der Membran zurückgehaltene wird als Retentat bezeichnet. In diesem Fall ist die Membran für die Komponente A besser durchlässig, als für die Komponente B. Das treibende Gefälle für den Stofftransport durch die Membran ist der Unterschied des chemischen Potentials  $\Delta\mu$  zwischen Feed- und Permeatstrom. Die Potentialdifferenz kann durch unterschiedliche Prozessparameter aufgeprägt werden. Dazu gehören Druckdifferenz, Absenkung des Partialdruckes auf der Permeatseite, sowie das Anlegen eines elektrischen Feldes orthogonal zur Membran. Bei dem passiven Stofftransport werden Partikel bzw. Komponenten von der Seite mit dem höheren chemischen Potential auf die Seite mit geringerem Potential transportiert.



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung einer Membrantrennung.

### 2.3.1 Klassifizierung von Membranen

Ein Überblick über die allgemeine Klassifizierung von Membranen ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die erste Klassifizierungsebene unterscheidet zwischen in der Natur vorkommenden biologischen und synthetischen Membranen. Biologische Membranen bestehen in der Regel aus einer sich selbst organisierenden Doppellipidschicht, in die Proteine und andere Moleküle eingebettet sind. In pflanzlichen, tierischen und menschlichen Zellen übernehmen biologische Membranen eine überlebenswichtige Funktion. Sie schützen zum einen gegen äußere Einwirkungen und lassen zum anderen die für den Stoffwechsel erforderlichen Stoffe passieren und halten ebenfalls andere zurück. Synthetische Membranen können weiter in flüssige und feste Membranen unterteilt werden. Materialien zur Herstellung fester, synthetischer Membranen können sowohl organischer, als auch anorganischer Natur sein, wobei letztere ausschließlich nur zur Herstellung poröser Membranen, oder zur Herstellung einer Trägerschicht für Kompositmembranen Verwendung finden. Membranen, deren aktive Trennschicht eine organische Matrix darstellt, können auch porenfrei hergestellt werden. Diese werden oft auch als „dichte“ Membranen bezeichnet. Morphologisch können poröse Membranen in symmetrische und asymmetrische klassifiziert werden. Nichtporöse Membranen besitzen immer eine asymmetrische Struktur, da deren selektive Schicht zu dünn ist, um sich selbst stabilisieren zu können. Gleiche oder über den Membranquerschnitt veränderliche Eigenschaften der Struktur bestimmen dabei die Klassifizierung. Innerhalb der asymmetrischen Membranen kann wiederum zwischen integralsymmetrischen und Kompositmembranen unterschieden werden. Während integralsymmetrische Membranen aus ein und derselben Substanz mit einer sich über den Querschnitt ändernden Porosität bestehen, setzen sich Kompositmembranen aus einer sehr dünnen aktiven Polymertrennschicht, welche auf einer mikroporösen Trägerschicht aufgebracht ist zusammen. Dabei können Trennschicht und Trägerschicht aus verschiedenen Substanzen bestehen [4].

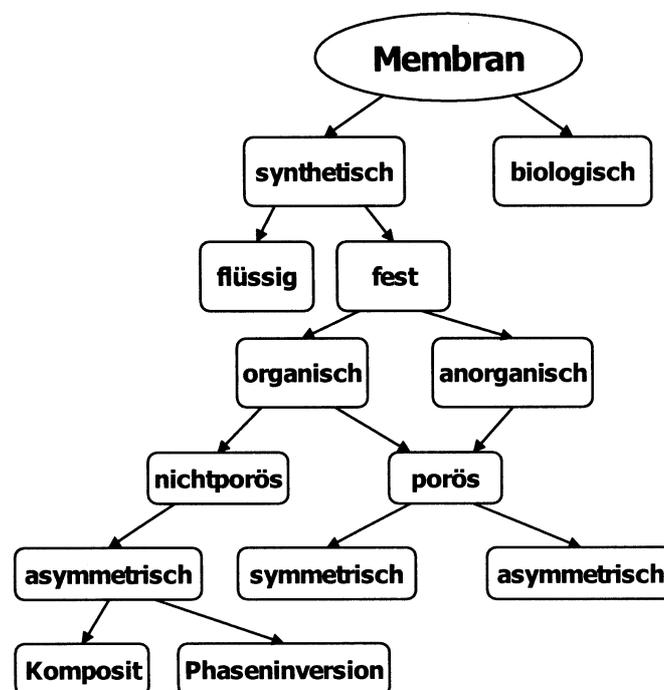


Abbildung 2.6: Klassifizierung von Membranen [4].

### 2.3.2 Membrankenngrößen

Das Permeationsverhalten und die Trennleistung einer Membran können anhand des spezifischen Permeatflusses, der Permeabilität und der Selektivität der Membran charakterisiert werden. Der spezifische Permeatfluss  $J_i$  ist definiert als der Fluss durch die Membran pro Zeit- und Flächeneinheit und lässt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnen:

$$J_i = \frac{\dot{m}_i}{M_i \cdot A} = \frac{\dot{n}_i}{A} \quad \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (2.1)$$

Um den Stofftransport durch die Membran zu quantifizieren wird der Permeabilitätskoeffizient, häufig auch Permeabilität  $P_i$  genannt, definiert:

$$P_i = \frac{J_i \cdot \ell}{\Delta p} \quad \left[ \frac{\text{kmol} \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right] \quad (2.2)$$

Der spezifische Permeatfluss  $J_i$  wird durch die transmembrane Druckdifferenz  $\Delta p$  geteilt und mit der Dicke der Membran  $\ell$  multipliziert. Unter der Dicke der Membran ist der Teil der Membran zu verstehen, der eine aktive Rolle im Trennprozess spielt. Da die Dicke der aktiven Schicht nicht immer genau bekannt ist und/oder nicht homogen auf der Fläche aufgebracht werden kann und deshalb nicht eindeutig zu quantifizieren ist, wird in manchen Fällen der drucknormalisierte Fluss  $Q_i$  zur Charakterisierung des Stofftransportes durch Membran die verwendet:

$$Q_i = \frac{P_i}{\ell} = \frac{J_i}{\Delta p} \quad \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right] \quad (2.3)$$

Die Permeabilität quantifiziert den Stofftransport durch die Membran. Sie gibt keine Information über die Qualität der Trennung. Hierfür dient die Selektivität  $\alpha_{i,j}$ . Mit Hilfe dieser Größe wird die Fähigkeit einer Membran, zwischen den Komponenten eines Feedgemisches zu unterscheiden, beschrieben. Sie ist definiert als das Verhältnis der Permeabilitätskoeffizienten. Berechnet wird die Selektivität aus dem Konzentrationsverhältnis zwischen zwei im Feed und im Permeat enthaltenen Komponenten. Die Trennung zweier Komponenten ist unmöglich, wenn die Selektivität gleich eins ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden Selektivitäten  $< 0,1$  angestrebt.

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{(y_i / y_j)_{\text{Permeat}}}{(x_i / x_j)_{\text{Feed}}} \quad (2.4)$$

### 2.3.3 Literaturüberblick

Schon in der Vergangenheit war das Interesse an einer möglichen Regenerierung überkritischer Lösemittel mittels Membranen groß, was unter anderem auch durch eine Vielzahl von Patenten und Veröffentlichungen in der Fachliteratur deutlich wird. Das folgende Kapitel stellt eine Zusammenfassung über Veröffentlichungen und Patentschriften dar, die sich mit der Abtrennung von überkritischen Lösemitteln mittels Membranen befassen. Bereits Mitte der 80er Jahre erforschte Gehring die Abtrennung von Koffein aus einer überkritischen  $\text{CO}_2$ -Phase mittels einer Polyimid-Umkehrosomosemembran und erhielt 1986 ein Patent auf dieses Verfahren [22]. Bei diesem Verfahren fällt das Koffein infolge einer

Übersättigung an der Membranoberfläche aufgrund einer Konzentrationspolarisation aus, bildet eine feste poröse Schicht und wird in regelmäßigen Abständen mit Wasser entfernt. Über eine technische Anwendung oder weitere Versuchsergebnisse wurde allerdings nichts bekannt.

1988 beschreibt Ersolmaz erstmals die Abtrennung von Naphthalin und Benzolderivaten aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit einer Nafion-Membran der Firma DuPont [23]. Trotz sehr hoher Selektivitäten (Permeatkonzentrationen unter der Nachweisgrenze) fand dieses Trennverfahren keine industrielle Anwendung, da die Permeatflüsse eindeutig zu niedrig waren, um dieses Verfahren in einer technischen Anwendung wirtschaftlich betreiben zu können. Die Permeatflüsse lagen bei einem Systemdruck von 100 bar, sowie einer Temperatur von ca. 30°C und einer transmembranen Druckdifferenz von 1 bar bei nur 0,6 kg CO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>.

Ungefähr ein Jahrzehnt später beschäftigt sich Sarrade [24] ebenfalls mit Nafion-Membranen zur Abtrennung schwerflüchtiger organischer Substanzen, allerdings mittels Rohrmembranen aus einer keramischen Stützschrift, auf welche die aktive Trennschicht aus Nafion aufgebracht wurde. Bei Feeddrücken von 110 bis 310 bar und Temperaturen von 40 bis 80 °C wurden Permeationsversuche durch die Trägerschicht mit transmembranen Druckdifferenzen von 10 bis 50 bar durchgeführt. Der CO<sub>2</sub>-Fluss konnte erfolgreich mit dem Poiseuille'schen Fluss-Modell modelliert werden. Selektivitätsmessungen an dieser Membran wurden mit einer mit Polyethylenglykol gesättigten überkritischen CO<sub>2</sub>-Phase als Modellstoffsystem durchgeführt. Die Trennversuche führten jedoch nicht zum erwünschten Erfolg.

Spiricigo et al. beschäftigte sich 2001 mit der Abtrennung von natürlichem ätherischen Muskatnussöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit einer Celluloseacetatmembran, wie sie auch in der Meerwasserentsalzung/Umkehrosmose verwendet wird [16]. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Parameter wie der transmembranen Druckdifferenz, der Temperatur und der Feedkonzentration auf die Trennleistung und Permeabilität der Membran untersucht. Dabei konnte ein linearer Anstieg des Permeatflusses mit der transmembranen Druckdifferenz, sowie eine Reduktion des Permeatflusses bei höheren Feedkonzentrationen, jedoch kein Einfluss auf die Trennleistung beobachtet werden.

Saramento et al. führte ähnliche Versuche mit 3 verschiedenen kommerziell eingesetzten Umkehrosmosemembranen durch, wobei er nicht nur die Abrennung von Muskatnussöl, sondern auch die von Zitronengras- und Orangenöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> untersuchte [25]. Im Vergleich zu Spiricigo et al. konnte er einen Einfluss der transmembranen Druckdifferenz auf das Rückhaltevermögen beobachten.

Satorelli [6] untersuchte 2002 die Trennung von  $\alpha$ -Tocopherolacetat von überkritischem CO<sub>2</sub> mit verschiedenen organischen und anorganischen Membranen. Als beste Membran beschreibt sie eine INOTEF-Membran, welche aus einer Trennschicht aus Teflon AF2400 auf einem AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerrohr besteht. Membranen mit demselben Membranmaterial (Trennschicht) zeigten auch bei Versuchen von Kulke [26] im Jahr 2001 die besten Trennleistungen. Er untersuchte neben der Trennung von  $\alpha$ -Tocopherolacetat auch noch die Trennung von Fettsäureethylester aus überkritischem CO<sub>2</sub>, sowie neben CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten auch N<sub>2</sub>-Permeationsverhalten.

### 2.3.4 Modulkonstruktionen

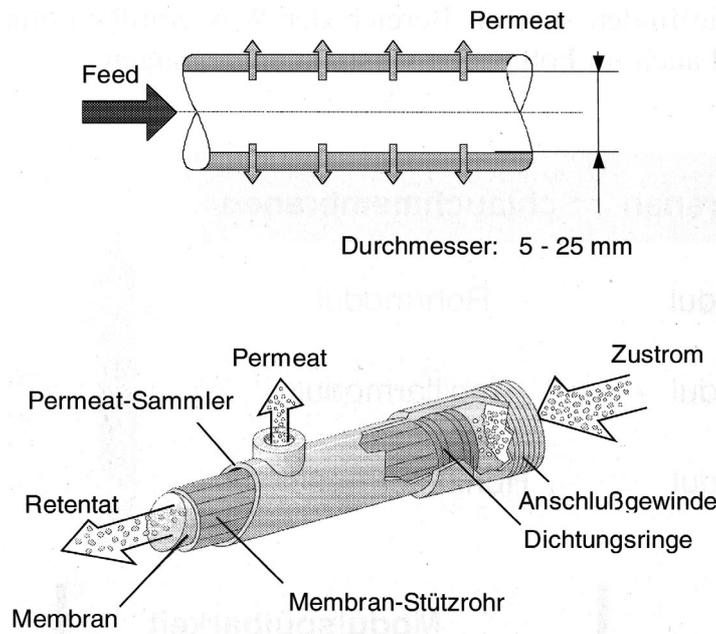
Um Membranen im technischen Maßstab nutzbar machen zu können, müssen diese in einer anwendungsspezifisch handhabbaren Form in den Prozess integriert werden. Die dabei entstehenden Membrankonfigurationen werden als Membranmodule bezeichnet und bilden das Kernstück einer Membrantrennanlage. Technisch und ökonomisch ist es von großem Interesse, eine möglichst hohe Packungsdichte zu erzielen. Allerdings werden dieser Optimierung häufig anwendungsspezifische Einschränkungen bezüglich der Realisierbarkeit entgegengestellt. Bei der Modulentwicklung gilt es daher einen Kompromiss zwischen diversen Anforderungen zu finden, welche sich oft gegenseitig ausschließen oder behindern. Die häufigsten Schlüsselanforderungen an ein Membranmodul sind:

- gleichmäßige Überströmung der Membran
- mechanische und thermische Stabilität
- große Packungsdichte
- unsensibel gegen hohe feedseitige Feststoffbeladung
- kostengünstige Fertigung
- gute Reinigungsmöglichkeit
- kostengünstiger Membranwechsel
- geringe Druckverluste
- geringe Konzentrationspolarisationseffekte

Membranmodule können prinzipiell in Modulen mit Schlauchmembranen und Modulen mit Flachmembranen eingeteilt werden. Module mit schlauchförmigen Membranen werden wiederum in Rohrmodule, Kappilarmodule und Hohlfasermodule unterteilt. Module mit Flachmembranen können ebenfalls verschiedene Konstruktionsmerkmale besitzen. Hier werden zwischen Plattenmodul-, Kissenmodul- und Wickelmodulbauweise unterschieden. Im folgenden werden der Aufbau und die Funktionsweise der folgenden Modultypen vorgestellt und kurz beschrieben: Rohrmodul, Kappilarmodul, Hohlfasermodul, Wickelmodul und Kissenmodul.

#### 2.3.4.1 Rohrmodule

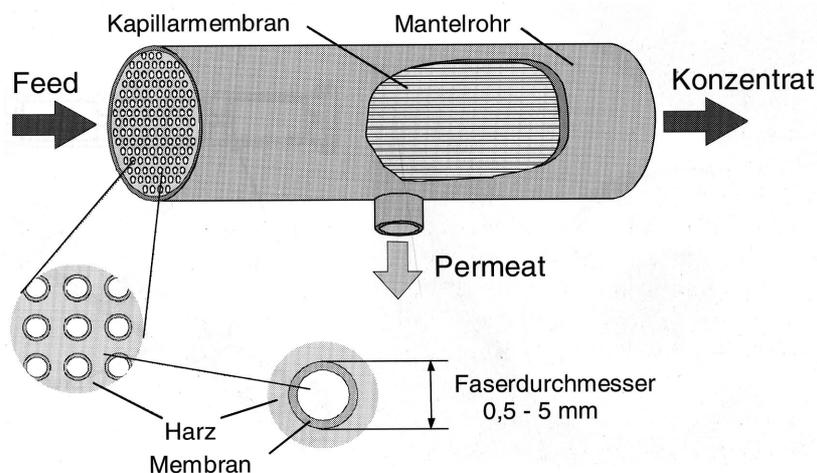
Bei Rohrmodulen liegt die Membran in Schlauchform auf der Innenseite druckfester Rohre mit einem Durchmesser von ca. 5-25 mm. Wie Abbildung 2.7 veranschaulicht, durchströmt das Feed die Rohre axial und das Permeat wird in radialer Richtung abgezogen. Aufgrund des großen Strömungsquerschnittes hat der Rohrmodul eine sehr geringe Verblockungsneigung. Dieser Modultyp ist somit unsensibel gegen hohen feedseitigen Feststoffbeladungen. Der Druckverlust im Rohrmodul ist aufgrund des großen Strömungsquerschnitts zwar gering. Dies führt jedoch dazu, dass nur relativ geringe Packungsdichten ( $< 200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) erzielt werden können. Daraus resultieren hohe Modulkosten.



**Abbildung 2.7:** Aufbau eines Rohrmoduls [4].

### 2.3.4.2 Kappilarmodule und Hohlfasermodule

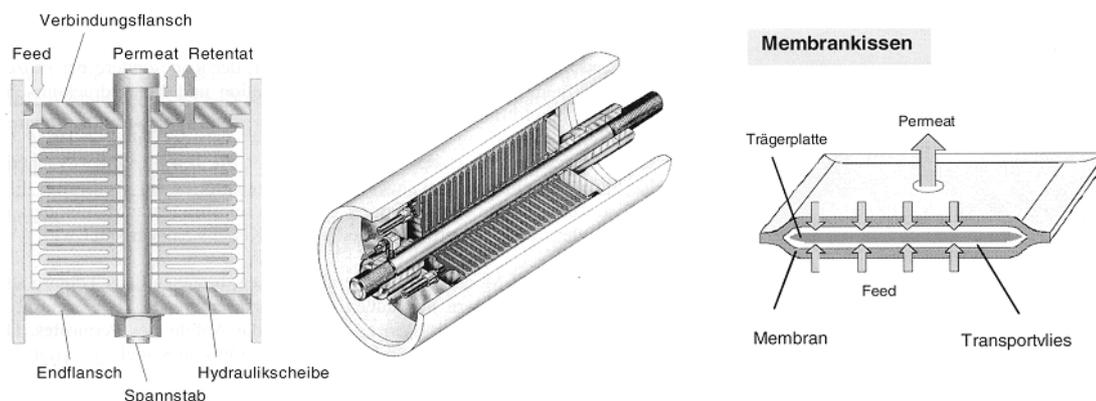
Kappilarmodule und Hohlfasermodule sind prinzipiell baugleich mit Rohrmodulen, nur besitzen sie aufgrund des geringeren Membrandurchmessers (Kappilarmembranen 0,5-5 mm, Hohlfasermembranen 80-500  $\mu\text{m}$ ) wesentlich höhere Packungsdichten ( $200\text{-}10000\text{ m}^2/\text{m}^3$ ). Dadurch steigen allerdings die Verblockungsneigung, der Strömungswiderstand und die Sensibilität gegenüber Feststoffe im Feed. Daher werden diese Membranen überwiegend bei der Gastrennung und der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Aufgrund des geringen Membrandurchmessers kann sich bei ausreichend stabiler Stützscheit die aktive Trennschicht der Membranen auch auf der Außenseite befinden und somit das Feed mantelseitig zugeführt werden. Das kann sich unter Umständen sehr positiv auf die Verblockungsneigung des Moduls auswirken. Der Aufbau eines Kappilarmembranmoduls zeigt Abbildung 2.8.



**Abbildung 2.8:** Aufbau eines Kappilarmembranmoduls [4].

### 2.3.4.3 Kissenmodule

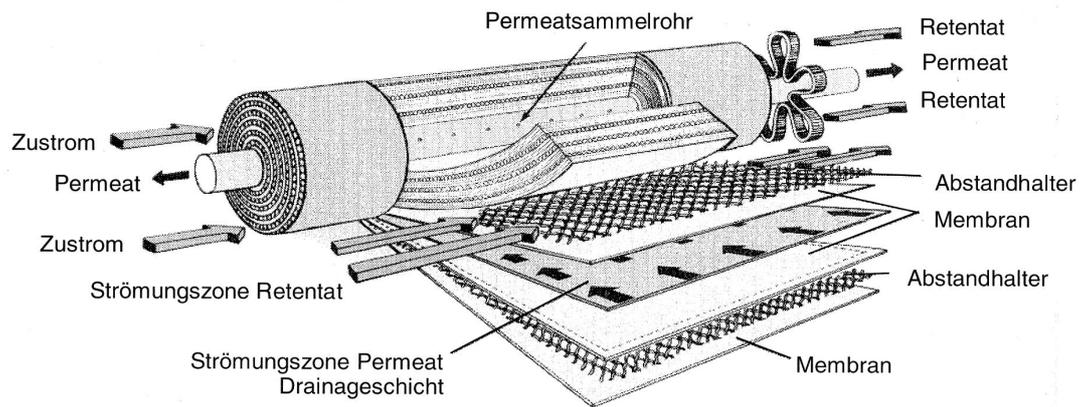
Der Aufbau eines Kissenmoduls ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Bei diesem Modultyp werden zwei Flachmembranen mit einem dazwischenliegenden Spacer an den Rändern zu einem Kissen verklebt oder verschweißt. Im Membranmodul erfolgt die Stapelung der Kissen in der Regel abwechselnd mit feedseitigen Spacern oder Trägerplatten. Das zu trennende Feedgemisch wird am Kissenstapel entlang geleitet. Das Permeat passiert die Membran und wird im Kissen zentral nach Innen abgeleitet und in einem Permeatsammelrohr aufgefangen. Im Kissen zentrierte Bohrungen ermöglichen die Permeatabfuhr aus dem Innenbereich der Kissen. Ein mit der zurückgehaltenen Komponente angereichertes Retentat wird am Ausgang des Moduls abgezogen. Pro Membrankissen sind bei diesem Modul 2 O-Ringe erforderlich. Diese übernehmen die Funktion der Abdichtung des Permeatraumes innerhalb der Kissen gegenüber dem außen liegenden Feedraum. Ein innerhalb der Permeatabführung angeordneter Spannstab ermöglicht die erforderliche Abdichtung des Stapels. Vorteile des Membrankissenmoduls sind, dass nur wenige Dichtungen erforderlich sind, geringe permeatseitige Druckverluste auftreten, eine geringe Verschmutzungsgefahr besteht und ein Einsatz dieses Modultyps im Hochdruckbetrieb möglich ist. Allerdings müssen die verwendeten Membranmaterialien verschweißbar oder verklebbar sein. Damit ist die Auswahl der zur Verfügung stehenden Membranmaterialien bereits deutlich eingeschränkt. Eine Packungsdichte von  $< 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$  lässt sich mit einem Membrankissenmodul realisieren [4].



**Abbildung 2.9:** Aufbau eines Kissenmoduls [4].

### 2.3.4.4 Wickelmodule

Prinzipiell ist ein Wickelmodul ein Membranmodul, in dem ein oder mehrere Membrankissen zusammen mit jeweils einem feedseitigen Spacer um ein Permeatabflussrohr spiralförmig gewickelt werden (siehe Abb. 2.10). Die Feedzufuhr und Retentatabfuhr erfolgt in axialer Richtung. Das Permeat durchströmt die Kissen in tangentialer Richtung bis zum Permeatabflussrohr, durch den es dann ebenfalls axial aus dem Modul herausgeführt wird. Von allen Flachmembranmodulen besitzen Module der Wickelbauweise die mit Abstand höchste Packungsdichte, welche mit denen von Kappilarmodulen vergleichbar ist. Nachteile dieser Bauweise sind die durch die feedseitig eingearbeiteten Spacer schlechte Spülbarkeit, sowie der hohe permeatseitige Druckverlust. Daher finden Wickelmodule in der Regel nur Einsatz bei Trennprozessen mit geringem Foulingpotential, wie z.B. der Umkehrosmose.



**Abbildung 2.10:** Aufbau eines Wickelmoduls [4].

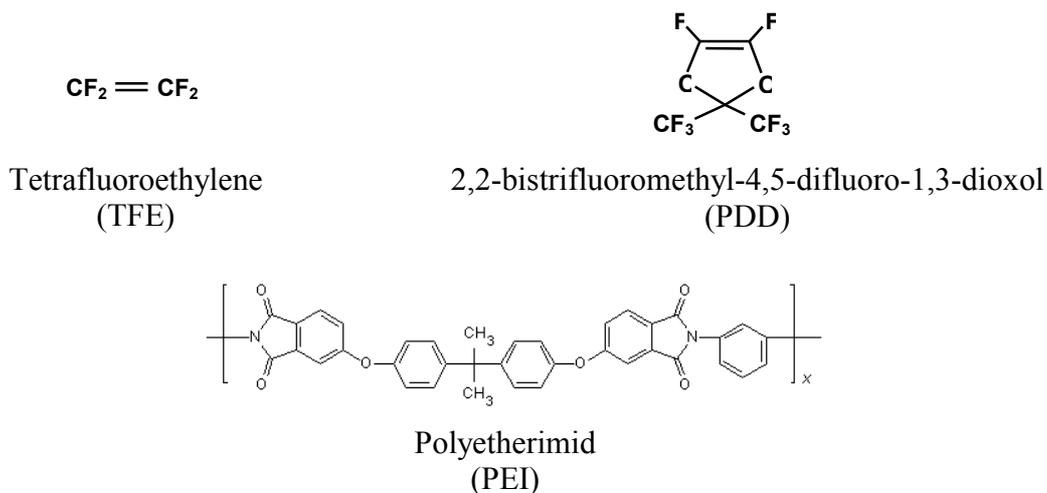
### 3. Materialien, Apparate und Methoden

In diesem Abschnitt werden auf die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Materialien eingegangen. Weiterhin werden der Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Versuchsanordnungen und die Membrankissenherstellung erläutert.

#### 3.1 Membranen

##### 3.1.1 Teflon AF2400-PEI Membran

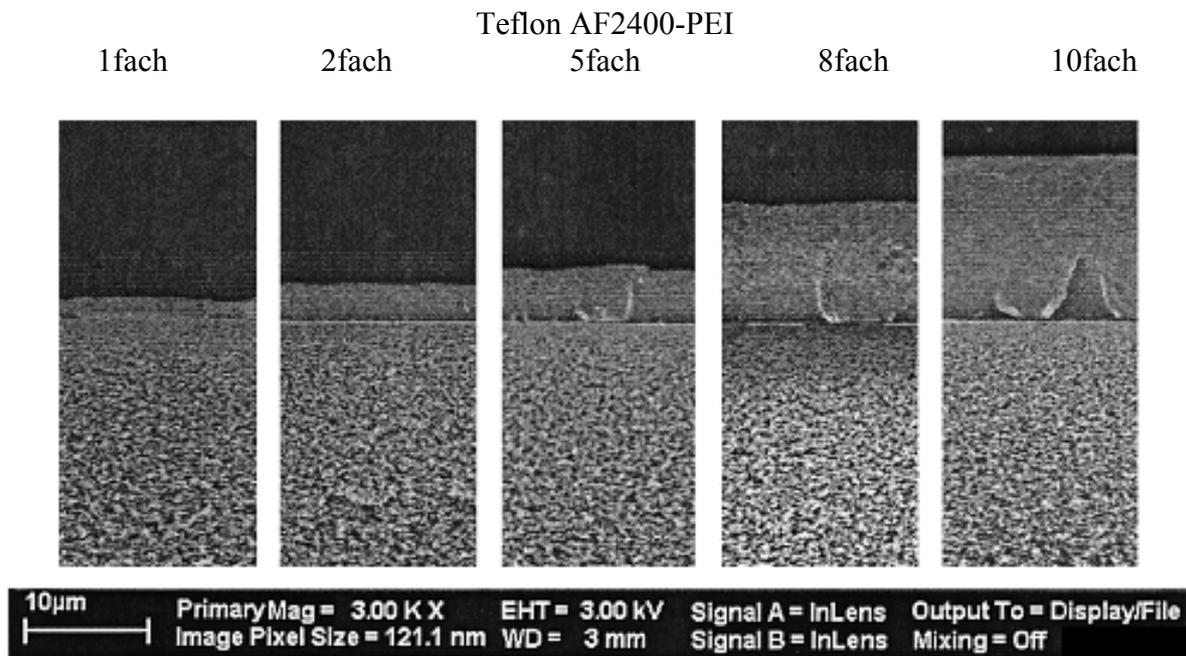
Die asymmetrisch aufgebaute Teflon AF2400-PEI Membran besteht aus drei Schichten: Eine Polyetherimid (PEI) Schicht, aufgetragen auf ein Polyester Vlies, bildet die Stützschiicht der Membran. Die chemische Struktur des PEI ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Dieses Material besitzt eine Glasübergangstemperatur von 215°C und ist durch seine hohe thermische und chemische Resistenz ausgezeichnet. Auf die PEI-Stützschiicht wird eine Teflon AF2400 Schicht aufgetragen. Diese Schicht, ein Copolymer aus 87 mol% PPD (2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluor-1,3-dioxole) und 13 mol% TFE (tetrafluoroethylene) ist maßgeblich für das Trennverhalten der Membran verantwortlich. Teflon AF2400 weist eine hohe Gaspermeabilität im Vergleich zu anderen Polymeren auf und es besitzt eine außerordentliche chemische Beständigkeit. Es lässt sich in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht lösen. Die Glasübergangstemperatur von Teflon AF2400 liegt bei 240°C.



**Abbildung 3.1:** Chemische Strukturen von TFE, PPD und PEI.

Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Membrankenngrößen Permeabilität und Selektivität zu untersuchen, wurden Teflon AF2400-PEI Membranen mit 1facher, 2facher, 5facher, 8facher und 10facher Beschichtung von der GKSS vorbereitet. Die Vorbereitung der Membranproben erfolgte durch die manuelle Beschichtung der Stützschiicht mit einer 0,9 Gew%igen Teflon AF2400 Lösung. Die Qualität der Teflon AF2400-PEI Membranen wurden mittels  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Selektivitätsmessungen kontrolliert [9]. Die gemessene Selektivität gibt eine Indikation über die Anwesenheit von Fehlstellen. Zur Bestimmung der Dicke der aktiven Schicht der gelieferten Membranen wurden Rasterelektronenmikroskopische-(REM)-Aufnahmen von der GKSS angefertigt. In Abbildung 3.2 ist ein Vergleich der REM-Aufnahmen der 1fach, 2fach, 5fach, 8fach und 10fach beschichteten Membranen dargestellt. Aus den Aufnahmen wurde eine durchschnittliche Dicke einer Schicht von 1  $\mu\text{m}$  ermittelt. Dieser Wert

wurde bei der Berechnung der Membranpermeabilitäten zugrunde gelegt. Die Kosten für die Herstellung einer Teflon AF2400-PEI Membran mit 5facher Beschichtung wurden zu 1000 €/m<sup>2</sup> ermittelt [10].

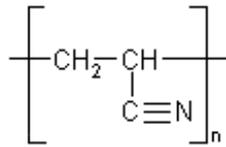


**Abbildung 3.2:** REM-Aufnahmen der von der GKSS gelieferten Teflon AF2400-PEI Membranen in Abhängigkeit von der Dicke der aktiven Schicht.

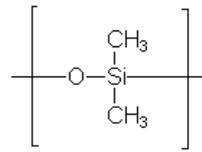
Zur Reduktion der erforderlichen Anzahl Beschichtungsschritte bei der Membranherstellung wurde die Beschichtungsmethode im Laufe der Arbeit verändert. Die Teflon AF2400-PEI Membranen wurden dabei durch eine zweistufige Beschichtung des Trägermaterials hergestellt, wobei eine 0,9 Gew%ige Teflon AF2400-Lösung für die 1. Schicht und einer 2,0 Gew%ige Teflon AF2400-Lösung für die 2. Schicht verwendet wurde. Der Aufwand bei der Membranherstellung konnte durch die veränderte Beschichtungsmethode stark reduziert werden. Die nach der neuen Methode hergestellten Membranen wurden ebenfalls mittels N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Selektivitätsmessungen in der GKSS getestet. Nach Aussage der GKSS weisen die nach der neuen Methode hergestellten Membranen die gleichen Eigenschaften wie eine, mit einer 0,9 Gew%igen Teflon AF2400-Lösung 5fach beschichteten Teflon AF 2400 Membran auf [9].

### 3.1.2 PDMS-PAN Membran

Die verwendeten PDMS-PAN Membranen wurden von der GKSS in zwei Ausführungen mit unterschiedlich Dicken aktiven Schichten (2 µm und 10 µm) angefertigt. Die Herstellung erfolgte maschinell. Bei diesen asymmetrisch aufgebauten Membranen besteht die aktive Schicht aus Polydimethylsiloxane (PDMS) und die Stutzschicht aus Polyacrylnitril (PAN). Die chemischen Strukturen dieser beiden Moleküle sind in Abbildung 3.3 dargestellt. PAN ist als reiner Stoff hart und steif und beständig gegenüber den meisten Chemikalien und Lösungsmitteln; außerdem liegt die Schmelztemperatur (317°C) über der Zersetzungstemperatur. Die Glasübergangstemperatur von PAN liegt unter Atmosphärendruck bei 120°C. PDMS ist thermisch stabil bis Temperaturen von 250°C und besitzt eine hohe Gaspermeabilität. Für Kohlendioxid liegt die Permeabilität bei 3200 Barrer [13]. Die CO<sub>2</sub>-Permeabilität von Teflon AF2400 liegt zum Vergleich bei 2800 Barrer [14].



Polyacrylnitril (PAN)

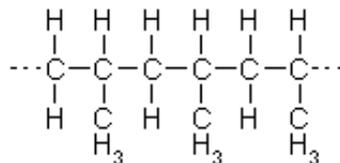


Polydimethylsiloxane (PDMS)

**Abbildung 3.3:** Chemische Strukturen von PAN und PDMS.

### 3.1.3 Polypropylen Membran

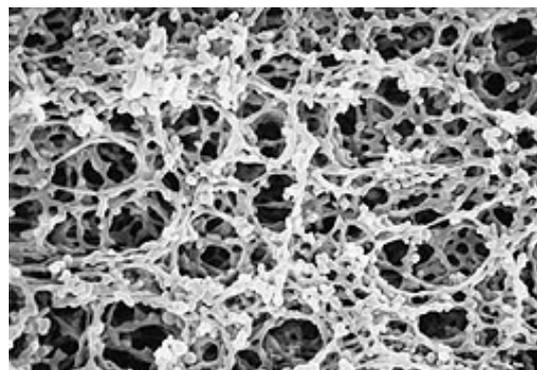
Die verwendeten Polypropylen Membranen wurden von der Firma Membrana GmbH bezogen. Die Wahl fiel auf eine Accurell Polypropylen Flachmembran vom Typ 2E HF. Die chemische Struktur des Polypropylenmoleküls ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Dieses von Natur aus hydrophobe Material besitzt einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,2 µm und weist eine hohe Resistenz gegen organische Lösungsmittel, Säuren und Basen auf.



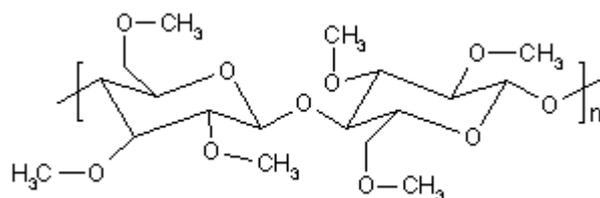
**Abbildung 3.4:** Chemische Struktur von Polypropylen.

### 3.1.4 Celluloseacetat Membran

Handelsübliche Celluloseacetat Membranen vom Typ CF wurden von der Firma Appli-Chem GmbH bezogen. Dieses für die Umkehrosmose konzipierte Material besitzt einen hydrophilen Charakter und weist eine gleichmäßige Porengrößenverteilung auf. Es ist außerdem durch eine hohe thermische Stabilität gekennzeichnet, bis Temperaturen von 135°C bleibt das Material unverändert [12]. Ausgelegt ist die Celluloseacetat Membran für eine 92 %ige Rückhaltung einer 1000 mg/l NaCl-Lösung bei einer Druckdifferenz von 13,79 bar und einer Temperatur von 25°C. In Abbildung 3.5 ist eine mikroskopische Aufnahme des Membranmaterials dargestellt. Abbildung 3.6 zeigt die chemische Struktur von Celluloseacetat.



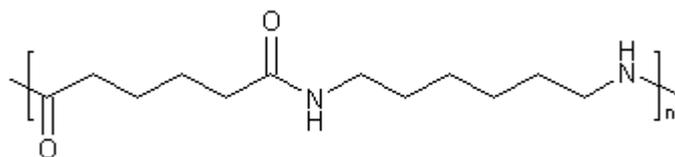
**Abbildung 3.5:** Mikroskopische Aufnahme einer Celluloseacetat Membran.



**Abbildung 3.6:** Chemische Struktur von Celluloseacetat.

### 3.1.5 Polyamid Membranen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polyamid Membranen wurden von der Firma AppliChem GmbH bezogen. Bei den durchgeführten Experimenten wurden zwei Polyamid Membrantypen eingesetzt: AD und AG. Diese Membranen werden bei der Aufbereitung von Salzwasser industriell eingesetzt. Beide Membranen sind ausgelegt für eine 99,5 %ige Rückhaltung einer 1000 mg/l NaCl-Lösung bei einer transmembranen Druckdifferenz von 13,79 bar und einer Temperatur von 25°C. Die chemische Struktur von Polyamid ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Das hydrophile Material ist durch seine hohe mechanische Stabilität sowie seine Stabilität gegenüber organischen Lösungsmitteln gekennzeichnet.



**Abbildung 3.7:** Chemische Struktur von Polyamid.

### 3.1.6 Teflon AF2400-PAN SSM

Eine Möglichkeit die Trennleistung und –qualität einer Teflon AF2400-PEI Membran zu verbessern wäre durch den Einsatz einer entsprechenden Sub Surface Membran (SSM). Bei einer SSM befindet sich die aktive Schicht der Membran vollständig im oberen Teil des Porensystems der Stützschiicht, wodurch der Membran eine verbesserte mechanische Stabilität verliehen wird. Das Aufquellen des Polymermaterials bei hohem Druck, das zu einer Verschlechterung der Trennleistung der Membran führt, kann auf diese Weise verhindert werden. Dieses Prinzip wurde bereits von der GKSS bei der Trennung von Methan und Butan mit einer POMS-(Polyoctylmethylsiloxane)-SSM erfolgreich getestet [3]. In diesem Fall konnte eine Verbesserung der Selektivität der Membran um 20 % und eine Steigerung der Butan-Permeabilität um 60 % im Vergleich zu einer herkömmlichen POMS Membran erzielt werden.

Teflon AF2400-PAN SSM wurden von der GKSS vorbereitet, um zu untersuchen, ob eine Verbesserung der Membranstabilität im Vergleich zur Teflon AF2400-PEI Membran erzielt werden kann. Bei der Membranvorbereitung wurde ein offener PAN-Träger 2fach mit Teflon AF2400 beschichtet. Zur Membranherstellung wurde offener PAN aufgrund seiner großen Porenstruktur als Material für die Stützschiicht ausgewählt. Durch die Verwendung eines solchen Trägers sollte das selbstständige Einfließen des Polymers in die Porenstruktur der Stützschiicht bei der Membranbeschichtung ermöglicht werden. Bei den von der GKSS durchgeführten N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Selektivitätsmessungen zur Qualitätskontrolle wurden festgestellt, dass bereits bei einer 2fach beschichteten Teflon AF2400-PAN SSM eine Permeabilität, die mit der einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran vergleichbar ist, erzielt wurde.

Nach Aussage der GKSS ist das Erreichen einer vergleichbaren Permeabilität bei einer geringeren Anzahl Beschichtungsschritte eine Indikation dafür, dass das Polymer bei der Beschichtung in die Porenstruktur des PAN Trägers geflossen ist.

## 3.2 Chemikalien und Gemische

### 3.2.1 Kohlendioxid

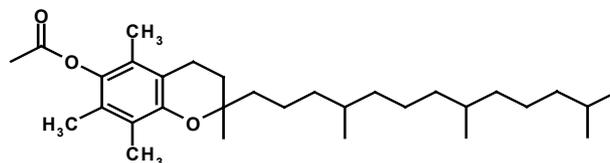
Das verwendete Kohlendioxid wurde von Yara (Bad Hönningen) bezogen. Die Reinheit wird mit größer als 99,95 Vol % angegeben. Das Kohlendioxid wird in einem 2 t fassenden Kugeltank im Technikum der TUHH gelagert. Für die Versuche wurde das Kohlendioxid der Gasphase verwendet. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Stoffdaten des Kohlendioxids ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Stoffdaten von Kohlendioxid.

Eigenschaft	Wert
kritische Temperatur	304,20 K
kritischer Druck	73,81 bar
kritische Dichte	468,2 kg/m <sup>3</sup>
azentrischer Faktor	0,225
kritische Kompressibilität	0,239
Molekulargewicht	44,011 g/mol
Siedepunkt bei Normalbedingungen	194,68 K

### 3.2.2 $\alpha$ -Tocopherolacetat

$\alpha$ -Tocopherolacetat ist eine gelbe, hochviskose Flüssigkeit mit einer Dichte von 0,96 g/cm<sup>3</sup> bei Raumbedingungen und eine Molmasse von 472,73 g/mol. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete  $\alpha$ -Tocopherolacetat wurde von Roth GmbH bezogen. Die Reinheit wird mit > 99% angegeben. Die Strukturformel von  $\alpha$ -Tocopherolacetat ist in Abbildung 3.8 dargestellt. In Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Stoffeigenschaften von  $\alpha$ -Tocopherolacetat zusammengefasst.  $\alpha$ -Tocopherolacetat wurde als Modellschubstanz eingesetzt, um die Trenneigenschaften der unterschiedlichen Membranen zu testen.



**Abbildung 3.8:** Strukturformel von  $\alpha$ -Tocopherolacetat.

Das Phasengleichgewicht des Systems  $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub> wurde bereits von Pietzonka [8] gemessen. In Tabelle 3.3 ist die Löslichkeit von  $\alpha$ -Tocopherolacetat in CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen und Drücken dargestellt.

**Tabelle 3.2:** Stoffdaten von  $\alpha$ -Tocopherolacetat.

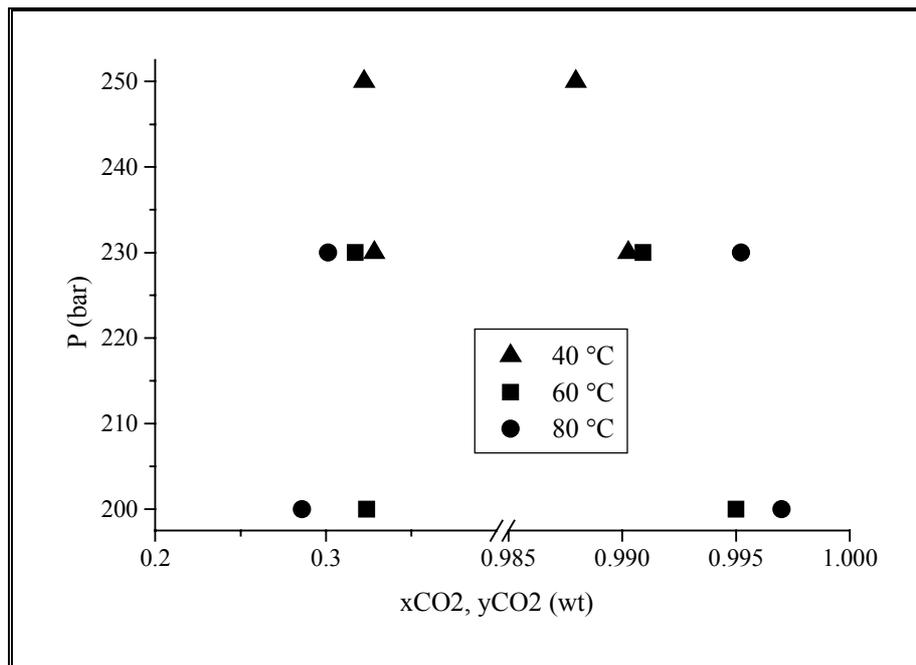
Eigenschaft	Wert
Summenformel	$C_{32}H_{52}O_3$
Molmasse	472,73 g/mol
Kritische Temperatur	605 °C
Kritischer Druck	9,4 bar
Kritische Dichte	302 kg/m <sup>3</sup>
Siedetemperatur bei 0,1013 MPa	443 °C

**Tabelle 3.3:** Löslichkeit von  $\alpha$ -Tocopherolacetat in CO<sub>2</sub> [8].

P [bar]	T [°C]	Gew% $\alpha$ -TCA	T [°C]	Gew% $\alpha$ -TCA	T [°C]	Gew% $\alpha$ -TCA
150	40	2,15	60	2,16	80	0,52
200	40	3,76	60	3,76	80	2,25
250	40	5,80	60	5,80	80	4,69
280	40	7,16	60	7,16	80	6,06

### 3.2.3 Reisöl

Die Trennung von Reisöl und CO<sub>2</sub> kommt als mögliches reales Trennproblem im Rahmen dieses Projektes in Frage. Das verwendete Reisöl wurde an der TUHH mittels Batchextraktion mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 50°C aus Reisschleifmehl gewonnen. Das bei der Extraktion verwendete Reisschleifmehl wurde von Euryza (Hamburg) zur Verfügung gestellt. Das gewonnene Reisöl wurde gaschromatographisch analysiert. In Tabelle 3.4 ist die mittlere Zusammensetzung des Reisöls dargestellt. Das Phasengleichgewicht des Stoffsystems Reisöl-CO<sub>2</sub> wurde bei in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen von Danielski et. al. [11] gemessen. Abbildung 3.9 zeigt das P-x-y-Diagramm dieses Stoffsystems.



**Abbildung 3.9:** P-x-y-Diagramm für das Stoffsystem Reisöl-CO<sub>2</sub> [11].

**Tabelle 3.4:** Zusammensetzung von Reisöl [2].

Komponente	Zusammensetzung [Gew%]
Palmitinsäure	14,0
Stearinsäure	2,0
Olein und Linolensäure	80,5

### 3.2.4 Sanddornöl

Sanddorn gehört zu den Ölweidengewächsen und ist ein mittelgroßer Strauch mit weidenähnlichen Blättern. Aus den Früchten lassen sich Öle gewinnen, die in letzter Zeit Bedeutung in medizinischer und kosmetischer Sicht bekommen haben. Es wird gegen Verbrennungen und Wunden der Haut verwendet. Das Fruchtfleischöl ist kräftig orangerot gefärbt, schmeckt und riecht typisch nach Sanddorn. Das Kernöl dagegen ist von gelbroter Farbe und weist keinen Sanddorngeruch auf. Wenn von Sanddornöl gesprochen wird, handelt es sich um ein Gemisch beider Öle. Es wird aus den Pressrückständen der Fruchtschalen und der Samen gewonnen und ist reich an fettlöslichen Vitaminen und ungesättigten Fettsäuren. Carotenoide und Tocopherole sind im Produkt wertgebend. Sanddornöl kann mittels Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, mittels Extraktion mit pflanzlichen Ölen oder mittels Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid gewonnen werden.

Die Trennung von Sanddornöl und CO<sub>2</sub> mittels Membran kommt als weiteres reales Trennproblem in Frage. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Sanddornextrakt wurde vom Projektpartner Mothes Hochdrucktechnik zur Verfügung gestellt. Der Sanddornextrakt wurde mittels Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 50°C gewonnen. Der Extrakt ist bei Umgebungsbedingungen eine feste zähe Paste. Die Schmelztemperatur des Sanddornextrakts liegt bei 50°C. Eine grobe Zusammensetzung des Sanddornöls ist in Tabelle 3.5 zu sehen.

**Tabelle 3.5:** Zusammensetzung von Sanddornöl [1].

Komponente	Zusammensetzung [Gew%]
Oleinsäure	16,55
Linolsäure	47,61
Linolensäure	18,30
Vitamin E	0,26
Carotin	0,04

Die Löslichkeit von Sanddornöl in Kohlendioxid wurde von Stastova et al. (1996) [7] gemessen. Es wurden die Löslichkeiten vom Kernöl und vom Fruchtlöl in Kohlendioxid bei Drücken von 174 bar und 270 bar und bei Temperaturen zwischen 20°C und 60°C ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Im Durchschnitt lag die Kohlendioxidlöslichkeit des Fruchtlöls um 19 % höher als die des Kernöls. Ein wesentlicher Einfluss der Temperatur wurde nicht beobachtet.

**Tabelle 3.6:** Löslichkeit von Sanddornöl in Kohlendioxid [7].

	Löslichkeit [ $\text{mg}_{\text{Sanddornöl}}/\text{g}_{\text{Kohlendioxid}}$ ]			
	Druck [bar] / Temperatur [°C]			
	270 / 25	270 / 40	270 / 60	174 / 40
Kernöl	6,8	6,9	6,4	3,5
Fruchtöl	8,0	8,3	7,8	4,1

### 3.2.5 Mandarinenöl

Das verwendete, durch Kaltpressen gewonnene Mandarinenöl wurde von der Firma Sensient Essential Oils Germany GmbH bezogen. Am Arbeitsbereich wurde eine gaschromatographische Analyse des Ausgangsstoffes durchgeführt. Die Zusammensetzung des Mandarinenöls ist in nachstehender Tabelle dargestellt.

**Tabelle 3.7:** Zusammensetzung von Mandarinenöl [19].

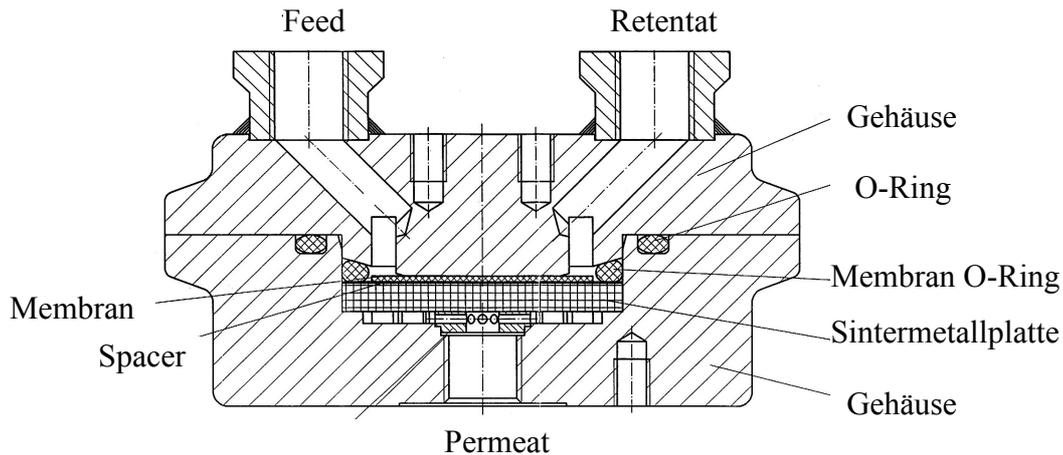
Komponente	Zusammensetzung [Gew%]
Limonene	95,65
Decanal	0,21
$\alpha$ -Pinene	0,49
Myrcene	1,75
Linalool	0,40

## 3.3 Versuchsapparaturen

In diesem Abschnitt werden der Aufbau und die Funktionsweise der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Versuchsapparaturen erläutert. Des Weiteren werden die Membrantestzelle und die vom Projektpartner NWA gebaute Membranmodule, die bei den Untersuchungen im Pilotanlagenmaßstab eingesetzt werden sollten, beschrieben.

### 3.3.1 Membrantestzelle

Eine von der GKSS aus Edelstahl angefertigte Membrantestzelle wurde bei der Durchführung der Versuche im Labormaßstab verwendet. Die Testzelle, mit der Membranen mit einem Durchmesser von 47 mm getestet werden können, ist ausgelegt für Drücke bis 200 bar und Temperaturen bis 80°C. Eine detaillierte Zeichnung der Testzelle ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Abdichtung der Zelle erfolgt mit zwei Viton O-Ringe (40 mm x 3,55 mm und 55 mm x 4 mm, Otto Gehrken GmbH). Unter der Voraussetzung, dass der Membran-O-Ring beim Versuch nicht aufschwillt, beträgt der aktive Membrandurchmesser 40 mm.

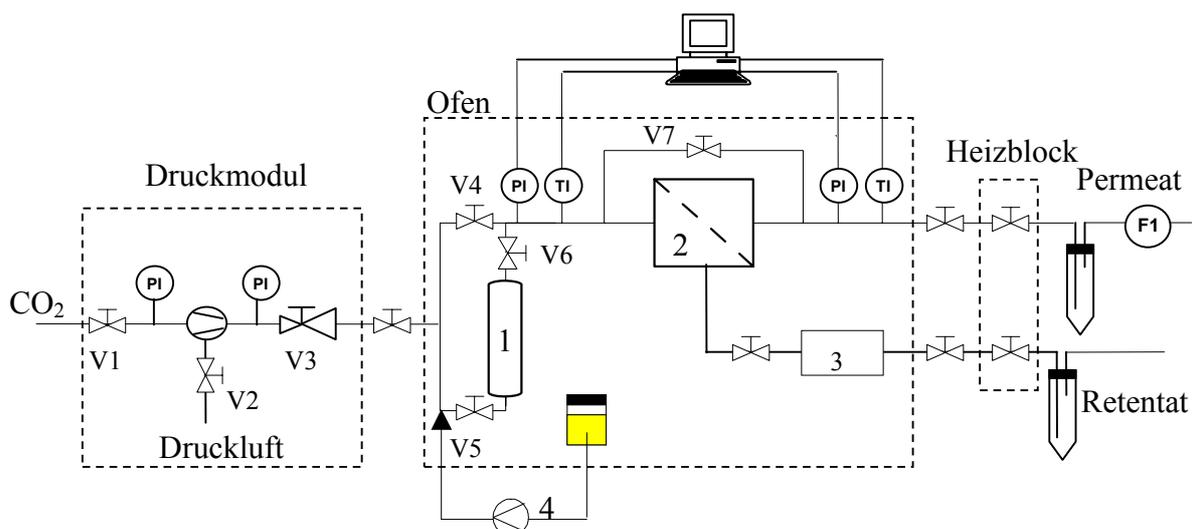


**Abbildung 3.10:** Detaillierte Zeichnung der 47 mm Membrantestzelle.

### 3.3.2 Membran-Laboranlage

Eine schematische Darstellung der Membran-Laboranlage ist in Abbildung 3.11 zu sehen. Die Anlage besteht aus einem Druckmodul, einer Extraktionskolonne, der Membrantestzelle und einer Probenahmeeinheit. Die Membrantestzelle und die Extraktionskolonne, die den Kern der Anlage darstellt, sind zur Temperierung in einem Ofen eingebaut. Die gewünschte Versuchstemperatur lässt sich am Thermostat einstellen.

Die Anlage erhält das CO<sub>2</sub> aus der Gasphase des Lagertanks, der sämtliche Anlagen des Arbeitsbereichs mit Kohlendioxid versorgt. Das Kohlendioxid wird in einem Druckmodul mit Hilfe einer druckluftbetriebenen Pumpe zunächst auf einen Druck von 250 bar komprimiert. An dem dahintergeschalteten Druckminderer (V3) kann der gewünschte Versuchsdruck eingestellt bzw. angepasst werden. Hinter dem Druckminderer durchströmt das Kohlendioxid ein 2 m langes, in den Ofen eingebautes 1/8" Rohr, um auf die gewünschte Betriebstemperatur gebracht zu werden. Anschließend wird das Kohlendioxid in das Membranmodul geleitet, in dem der Feedstrom in ein Permeat- und ein Retentatstrom getrennt wird.



**Abbildung 3.11:** Schematische Darstellung der Membran-Laboranlage. 1: Extraktionskolonne, 2.: Membranmodul, 3: Massendurchflussmessgerät, 4: HPLC-Pumpe.

Die Drücke bzw. Temperaturen an der Feed- und Permeatseite werden von zwei elektronischen Druckaufnehmern bzw. zwei Thermoelemente gemessen. Messwerte werden mit Hilfe eines GFA-Basic Programms erfasst. Die Retentatflussrate wird von einem elektronischen Massenstrommessgerät angezeigt. Die Messung der Permeatflussrate erfolgt mit Hilfe eines Rothameters, der vor jedem Versuch bei den entsprechenden Versuchsbedingungen zu kalibrieren ist. Permeat- und Retentatflussraten werden mit Hilfe von Feinreguliertventilen eingestellt und kontrolliert. Um Eisbildung bei der Entspannung des Kohlendioxids zu vermeiden, werden die Feinreguliertventile mit Hilfe eines Heizblocks beheizt.

An der Anlage besteht die Möglichkeit Gemischversuche und Reingasversuche durchzuführen. Bei der Durchführung von Gemischversuchen wird die zu untersuchende Substanz in die Extraktionskolonne vorgelegt. Nachdem eine neue Membran in das Membranmodul gelegt wurde, wird die gewünschte Versuchstemperatur eingestellt und der Druck langsam (1 bar/min) auf den gewünschten Versuchsdruck erhöht. Um eine Beschädigung der Membran beim Druckaufbau zu vermeiden wird das Bypassventil (V7) geöffnet, um den gleichen Druck auf der Feed- und der Permeatseite der Membran zu haben. Bei diesem Vorgang wird die Extraktionskolonne nicht durchströmt; das Kohlendioxid wird direkt ins Membranmodul geleitet. Nach Erreichen der gewünschten Versuchsbedingungen wird die Anlage über Nacht bei konstanten Versuchsbedingungen gelassen.

Zur Durchführung der Trennung wird das Kohlendioxid durch die Extraktionskolonne in das Membranmodul geleitet, indem die Ventile V5 und V6 geöffnet und das Ventil V4 geschlossen wird. Zur Gleichgewichtseinstellung wird die Apparatur zunächst 30 min mit dem zu trennenden Gemisch durchströmt. Anschließend kann mit der Probenahme begonnen werden. In einer definierten Zeit wird der im Permeat- und Retentatstrom gelöste Stoff in separaten Probegläsern gesammelt und anschließend gewogen. Während dieser Zeit werden die Massenströme an Permeat und Retentat notiert. Aus diesen Daten können die Zusammensetzungen aller Ströme, der Permeatfluss und die Selektivität (siehe Abschnitt 2.3.2) ermittelt werden. An jedem gefahrenen Betriebspunkt werden Messungen mindestens zwei Mal wiederholt. Bei einer Veränderung der Versuchsparameter (transmembrane Druckdifferenz, Druck oder Temperatur) wird die Messung erst nach einer Wartezeit von 30 min fortgesetzt.

Bei den Messungen mit der Extraktionskolonne konnte die Feedkonzentration nicht gezielt eingestellt werden. Um den Einfluss der Feedkonzentration auf die Trennleistung der Membran untersuchen zu können, wurde die Apparatur um eine HPLC-Pumpe erweitert. Durch eine Einstellung der CO<sub>2</sub>-Flussrate und der Flussrate der HPLC-Pumpe war es möglich die Zusammensetzung des Feedstroms einzustellen.

Die Durchführung von Reingasversuchen erfolgt analog wie bei der Durchführung von Gemischversuchen. Das Kohlendioxid wird allerdings über das Ventil V4 direkt in die Membrantestzelle geleitet. Beim Versuch bleiben die Ventile V5 und V6 geschlossen. Mit dieser Konfiguration kann der Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz gemessen werden. Aus den aufgenommenen Versuchsdaten lassen sich die Permeabilität und der drucknormalisierte Fluss bestimmen. Die bei der Versuchsauswertung verwendeten Gleichungen zur Bestimmung dieser Größen wurden in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt.

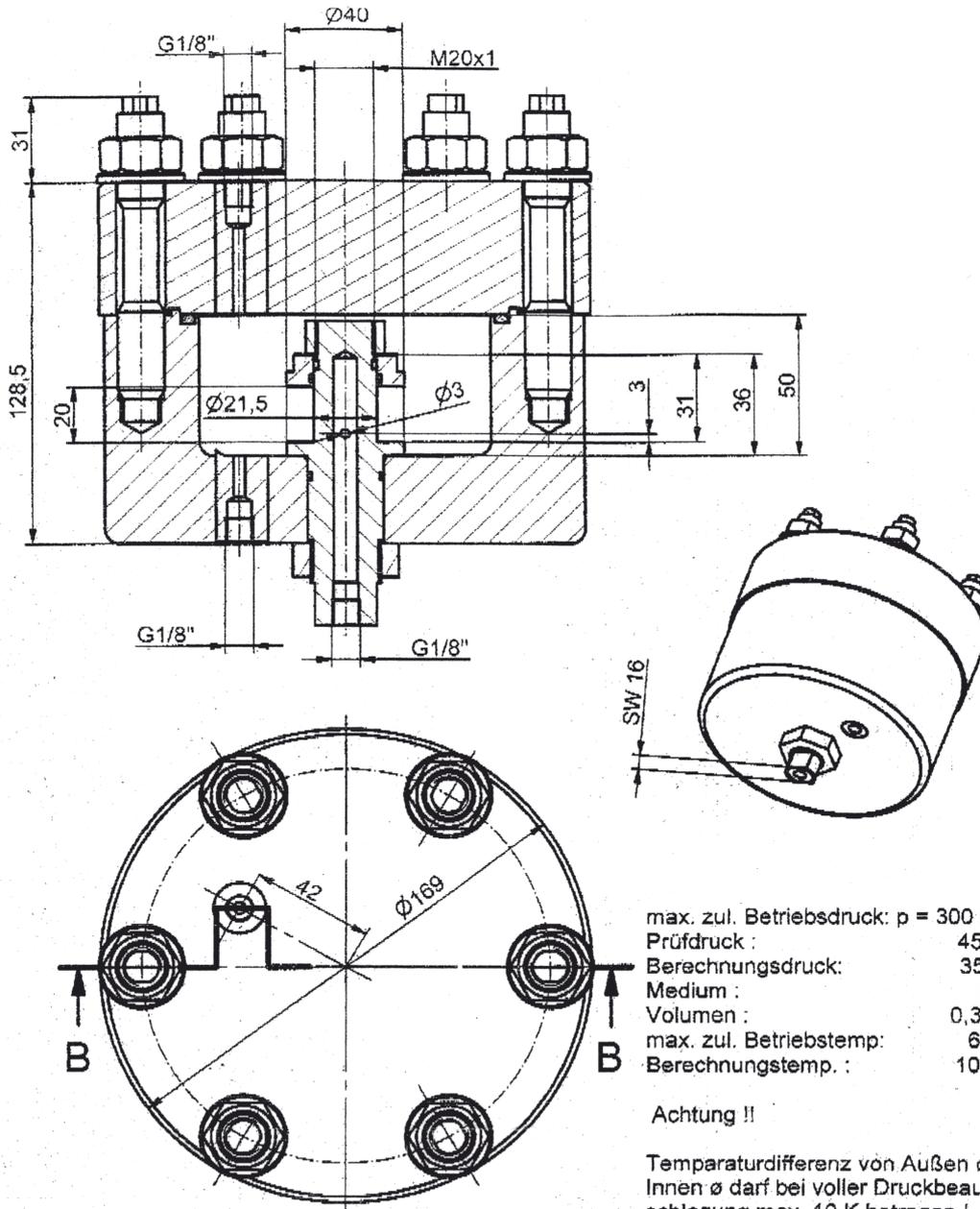
### **3.3.3 Membrantasche**

Zur Durchführung der ersten Scale-Up Versuche wurden 3 Membrantaschen vom Projektpartner New Ways of Analytics konstruiert und gebaut. Das Design der Membrantaschen basiert auf dem Prinzip eines Membrankissenmoduls (siehe Kap 2.3.4). Eine detaillierte

technische Zeichnung einer im Rahmen dieses Projektes gebaute Membrantaschen ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Membrantaschen wurden aus Edelstahl angefertigt und sind für einen maximalen Betriebsdruck bis 300 bar und eine maximale Betriebstemperatur von 60 °C ausgelegt. Das Innenvolumen der Membrantasche beträgt 390 ml. Die Membrantasche wird mit einem Deckel, der mit 6 Sechskantschrauben befestigt wird, verschlossen. Die Abdichtung der Membrantasche erfolgt mit einem O-Ring (102 mm x 4 mm). Für den normalen Betrieb sollten die Schrauben mit einem Drehmoment von 150 Nm angezogen werden. Das Permeat wird im zentral positionierten Permeatsammelrohr gesammelt. Für die Ableitung des Permeats befinden sich zwei 3 mm Bohrungen, am unteren Ende des Permeatsammelrohrs. Die Zu- und Ableitung für Feed, Permeat und Retentat erfolgen über 1/8“ Rohrleitungen. Die Membrantasche wird mit Hilfe eines Heizbands temperiert. Im Betrieb sollte darauf geachtet werden, dass die Temperaturdifferenz von Außendurchmesser zum Innendurchmesser bei voller Druckbeaufschlagung maximal 10°C beträgt. Die Aufheizzeit zum Erreichen der maximal zulässigen Betriebstemperatur von 60°C beträgt etwa 1 Stunde. Die Kosten für die Fertigung einer Membrantasche beliefen sich auf € 1100.

Die Membrantaschen sind konstruktiv so gestaltet, dass neben einem einzigen Membrankissen auch mehrere Membrankissen eingebaut werden können. In eine Membrantasche können maximal 3 Membrankissen integriert werden. Bei einer aktiven Fläche eines Membrankissens von 100 cm<sup>2</sup> lässt sich die aktive Gesamtmembranfläche somit zwischen 100 cm<sup>2</sup> und 300 cm<sup>2</sup> variieren. Für die Abdichtung zwischen den einzelnen Membrankissen wurden Zwischenringe angefertigt. Ein Zwischenring besteht aus einer 3,4 mm dicken Ringscheibe, ( $d_i = 21,7$  mm,  $d_a = 39,5$  mm) in die eine 1,2 mm tiefe und 2,85 mm breite kreisförmige Nut mit einem Innendurchmesser von 32,1 mm beidseitig eingefräst ist, in die jeweils ein O-Ring eingelegt wird. Diese Dichtungsscheiben sorgen für die erforderliche Abdichtung zwischen Feed- und Permeatraum und halten die einzelnen Membrankissen auf einen Abstand von 3,4 mm. Membrankissen für die Durchführung der Versuche wurden von der GKSS angefertigt. Auf eine Beschreibung der Membrankissenherstellung wird in Kapitel 3.4 eingegangen. Vor dem Verschweißen der Membrankissen werden 0,1 mm dünne Ringscheiben zwischen der Membran und dem Polyestervlies gelegt, die als membranseitige Dichtfläche für den O-Ring dienen soll. Erste Versuche haben gezeigt, dass eine Abdichtung zwischen Feed- und Permeatraum beim Weglassen der Ringscheiben nicht möglich ist. Das Dichtungsprinzip für die Abdichtung zwischen Feed- und Permeatraum ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

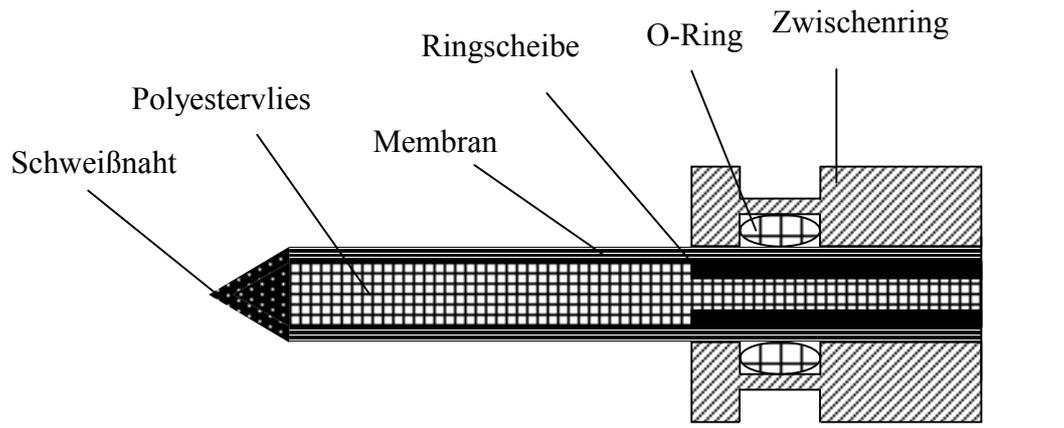
Für diese Zeichnung gelten die Bestimmungen über den Schutz für Urheberrecht



Maßstab:		Material: 1.4571							
		Dichtsatz:							
Zust.	Index/Änderung	Datum	Name			Abt.	geprüft:	Datum	Unterschrift
Kom.			Datum		Name				
Stückz.			Bearb.		Gepr.				
Termin			Gewicht:						

NEW  
WAYS OF  
ANALYTICS  
ARENDE-BRAYE-STR. 13  
79540 LÖRRACH  
☎ 07621 / 12 12 4

Abbildung 3.12: Technische Zeichnung der Membrantasche.



**Abbildung 3.13:** Zeichnung des Dichtungsprinzips für die Abdichtung zwischen Feed- und Permeatraum.

Vor Inbetriebnahme der Membrantasche wurde die Dichtigkeit der Membrankissen und die Abdichtung zwischen Feed- und Permeatraum mittels CO<sub>2</sub>- und Wasserdruckproben bei der GKSS überprüft. Die Dichtigkeit des Systems konnte für Drücke bis 60 bar und für Druckdifferenzen von bis zu von 40 bar nachgewiesen werden.

### 3.3.4 Membran-Pilotanlage

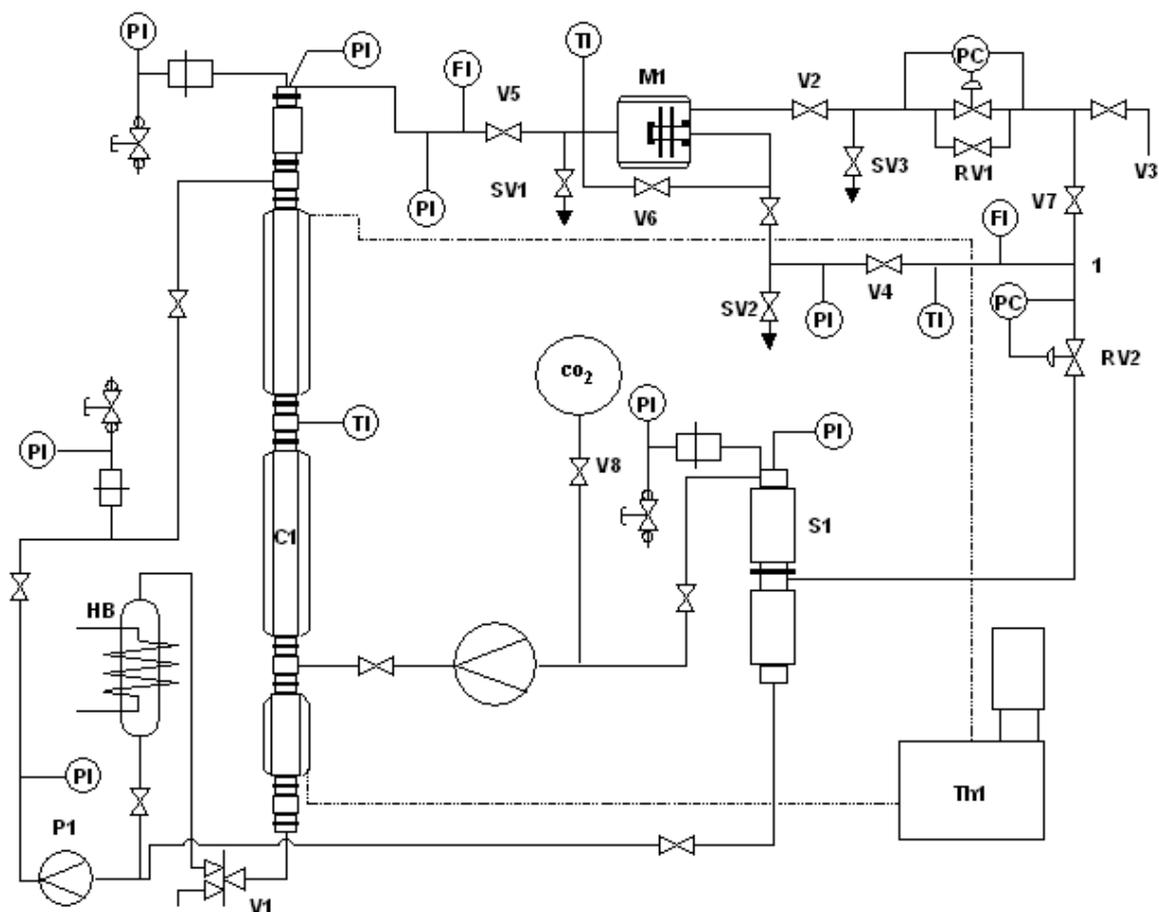
Zur Durchführung der experimentellen Arbeiten mit der vom Projektpartner New Ways of Analytics angefertigte Membrantasche wurde diese in den Lösungsmittelkreislauf einer bereits bestehenden Versuchsanlage am Institut für thermische Verfahrenstechnik eingebaut. Anhand der in Abbildung 3.14 gezeigten schematischen Darstellung der Versuchsanlage soll der Aufbau und die Funktionsweise dieser Pilotanlage erläutert werden. Die Anlage besteht hauptsächlich aus einer Extraktionskolonne, die für Drücke bis 250 bar und Temperaturen bis 80°C ausgelegt ist, einem Kompressor, einer Kolbenpumpe, einem Vorlagebehälter, der Membrantasche, 3 Probenahmestellen und einem Abscheider.

Die zu untersuchende Substanz wird in ein Vorlagebehälter, der mit der Sumpfberuhigungszone der Kolonne über ein 3-Wege-Ventil verbunden ist, vorgelegt. Die Kolbenpumpe fördert die flüssige Phase kontinuierlich in die Kolonne, in der sich die flüssige Phase auf einer 2 x 1 m Sulzerpackung verteilt. Im Laufe der Zeit sammelt sich Flüssigkeit in der Sumpfzone der Kolonne, die bei normalem Betrieb in gleichmäßigen Zeitabständen (alle 20 Minuten) durch manuelles Öffnen des Ventils V1 in den Vorlagebehälter zurückgeleitet wird. Dieser wird durch ein Heizband geheizt und wird unter einem CO<sub>2</sub>-Druck von maximal 50 bar gehalten.

Das CO<sub>2</sub> wird zunächst mit einem Kompressor verdichtet und tritt anschließend in die Kolonne oberhalb der Sumpfberuhigungszone ein und fließt dann im Gegenstrom mit der flüssigen Phase zum Kopf der Kolonne. Eine 1/8“ Kapillare verbindet den Kopf der Kolonne mit dem Membranmodul, in dem eine Auftrennung des Feedgemisches unter einer geregelten Druckdifferenz stattfindet. Die Regelung des Permeatdruckes und der Druckdifferenz über die Membran erfolgt mit Hilfe von pneumatischen Ventilen RV1 und RV2. Da die Summe aus dem Permeatdruck und der Druckdifferenz den Feeddruck ergibt, ist der Feeddruck damit gleichzeitig geregelt. Zur Bestimmung der Feed-, Retentat- und Permeatzusammensetzungen sind Probenahmestellen vor und hinter der Membrantasche eingebaut. Die Feed- und Permeatflussraten lassen sich durch 2 elektronische Massendurchflussmesser bestimmen. Um

in einem geschlossenen Kreislauf arbeiten zu können, werden Permeat und Retentat nach den Probenahmestellen wieder gemischt. Da das Mischen unter Umständen bei einem niedrigeren Druck als in der Kolonne stattfindet, kann es an dieser Stelle zu einer Bildung einer flüssigen Phase kommen. Zur Abtrennung der flüssigen Phase ist ein Abscheider in der Saugleitung des Kompressors eingebaut. Das regenerierte CO<sub>2</sub> und die abgeschiedene flüssige Phase werden der Extraktionskolonne anschließend wieder zugeführt.

Die Kolonne und die Membrantasche werden unabhängig voneinander temperiert, um den Einfluss der Temperatur auf die Membraneigenschaften bei konstanten Extraktionsbedingungen untersuchen zu können. Das Temperiergerät Th1 der Extraktionskolonne wird mit Wasser betrieben. Temperaturen bis 60°C lassen sich einstellen. Die Membrantasche wird mit einem Heizband geheizt. Die Temperatur der Membrantasche kann zwischen 30 und 60°C geregelt werden. Drei Thermoelemente sind am Steuerschrank angeschlossen, um die Permeattemperatur, die Temperaturen in der Membrantasche und der Extraktionskolonne messen zu können. Der Kolonnendruck wird durch die Steuerung des Öldrucks auf das Überstromventil des Kompressors grob eingestellt. Eine präzisere Regelung wird indirekt über die Regelventile RV1 und RV2 realisiert. Druckanzeiger sind am Kopf der Kolonne, am Eingang der Membrantasche, auf der Permeatseite und am Abscheider positioniert, sodass alle in der Anlage herrschenden Drücke zu jeder Zeit bekannt sind.



**Abbildung 3.14:** Schematische Darstellung der Membran-Pilotanlage.

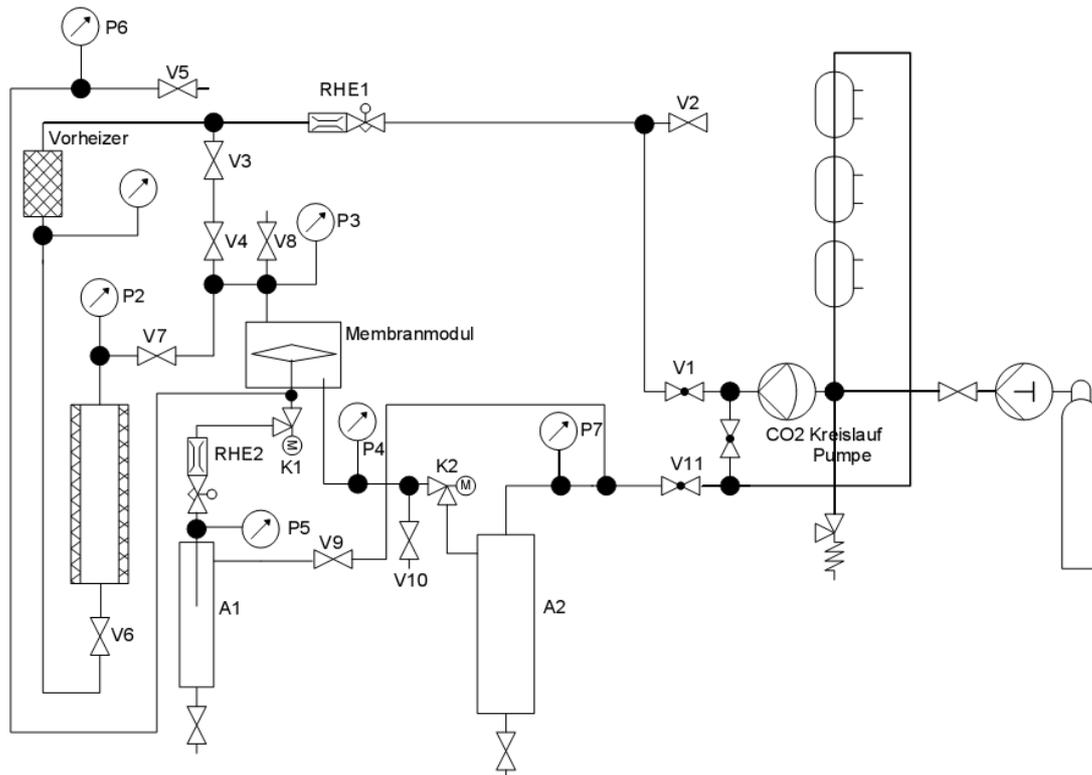
### 3.3.5 0,4 m<sup>2</sup>-Membranmodul

Für die Durchführung der Membranauftrennung im Feldversuch wurde ein industriell einsetzbares Membranmodul vom Projektpartner New Ways of Analytics geplant, konstruiert und gebaut. Eine detaillierte technische Zeichnung des 0,4 m<sup>2</sup>-Membranmoduls ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Wie die Membrantasche basiert auch das 0,4 m<sup>2</sup>-Membranmodul auf dem Prinzip eines Membrankissenmoduls. Das Membranmodul besitzt einen Innendurchmesser von 10 cm, eine Höhe von 30 cm und ein Innenvolumen von 2,5 l. Es wurde aus Edelstahl angefertigt und ist für einen maximalen Betriebsdruck von 300 bar und eine maximale Betriebstemperatur von 60°C ausgelegt. Das Permeatsammelrohr, das mit 3 mm Bohrungen für den Permeatfluss versehen ist, ist zentral in dem Hochdruckautoklav integriert. Eine technische Zeichnung des Permeatsammelrohrs ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Im Membranmodul ist es möglich 40 Membrankissen unterzubringen. Bei einer aktiven Membranfläche von 100 cm<sup>2</sup> pro Membrankissen beträgt die in diesen Modul integrierbaren Membranfläche 0,4 m<sup>2</sup>. Dies entspricht einem Scale-up der Membranfläche um einen Faktor 13 relativ zur Membrantasche. Zur Temperierung des Membranmoduls ist dieses mit einem Heizmantel, der mit Wasser oder mit Heizöl als Heizmedium betrieben werden kann, ausgestattet. An den Stirnseiten des Moduls sind ¼“Anschlüsse für Feed, Retentat und Permeat angebracht. Die Abdichtung des Hochdruckautoklavs erfolgt mit einem O-Ring. Im Autoklav wird zwischen Feed- und Permeatraum nach dem gleichen Prinzip wie bei der Membrantasche abgedichtet. Die Kosten für die Fertigung des 0,4 m<sup>2</sup> Membranmoduls beliefen sich auf € 6000.



### 3.3.6 SFE-Apparatur

Zur Überprüfung der Funktionalität des 0,4 m<sup>2</sup>-Membranmoduls wurde dieser in den Lösungsmittelkreislauf der SFE-Apparatur des Projektpartners Mothes Hochdrucktechnik integriert. Abbildung 3.16 zeigt eine schematische Darstellung der modifizierten SFE-Apparatur. Sie besteht aus einem Kühlsystem, einer CO<sub>2</sub>-Kreislaufpumpe, einem beheizten 12l Extraktionsbehälter, dem 0,4m<sup>2</sup>-Membranmodul, einem Retentat- und einem Permeatabscheider.



**Abbildung 3.16:** Schematische Darstellung der verwendeten SFE-Apparatur mit integrierter Membranabscheidung.

Nach der Verflüssigung des CO<sub>2</sub> wird es mit Hilfe der CO<sub>2</sub>-Pumpe auf den gewünschten Extraktionsdruck komprimiert und mittels eines Vorheizers auf Extraktionstemperatur erhitzt. Anschließend durchfließt das überkritische Lösungsmittel den beheizten Extraktionsbehälter, in dem sich das Extraktionsgut befindet. Zur Rückgewinnung des Extraktes und Regenerierung des überkritischen CO<sub>2</sub> wird das Extraktionsgemisch in das 0,4 m<sup>2</sup> Membranmodul geleitet und in einen Retentat- und einen Permeatstrom gespalten. Die transmembrane Druckdifferenz wird dabei mit Hilfe von Regelventilen eingestellt und reguliert. Nach der Trennung im Membranmodul werden beide Produktströme durch pneumatisch gesteuerten Regelventile auf einen Abscheidedruck von 50 bar in den jeweiligen Abscheider entspannt. Das gasförmige CO<sub>2</sub> verlässt die Abscheider und wird anschließend wieder verflüssigt und mit Hilfe der CO<sub>2</sub>-Pumpe in den Gaskreislauf zurückgepumpt. Das in dem Permeat und dem Retentat gelöste Öl kondensiert bei der Entspannung aus und wird in den jeweiligen Abscheider aufgefangen. Während des Extraktionsversuchs werden beide Abscheider regelmäßig entleert und das Öl aufgefangen. Am Ende des Extraktionsversuchs werden die Gesamtmassen ermittelt. Über die in der Apparatur eingebauten Massendurchflussmessgeräte werden die mittleren CO<sub>2</sub> Massenströme im Feed und im Permeat ermittelt. Aus den Extraktmassen im Retentat- und Permeatabscheider und den CO<sub>2</sub>-Massenströmen im Permeat und Retentat

lassen sich die mittleren Zusammensetzungen des Permeats und des Retentats berechnen. Hieraus lässt sich die erzielte Trennleistung mit Hilfe von Gleichung 2.4 bestimmen.

### 3.4 Membrankissenherstellung

Mit der zunächst angewendeten Schweißmethode wurden die Membranen mittels 8 manueller Schweißvorgänge an den Rändern zu Membrankissen verschweißt. Zum Verschweißen der Membrankissen wurde eine speziell dafür angefertigte Schweißmaschine der GKSS verwendet. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Schweißmethode ungeeignet ist, da bei vielen Membrankissen Undichtigkeiten an den Schweißnähten auftraten. Da die Schweißparameter und die Temperatur der Schweißbacken sich bei der verwendeten Schweißmaschine nur ungenau einstellen und regulieren lassen, kam es häufig zu einer Überhitzung des Gerätes. Dies führte häufig zu fehlerhaften Schweißnähten und Ausfällen bei der Membrankissenherstellung.

Zur Optimierung der Membrankissenherstellung wurde zu einer maschinellen Schweißmethode gewechselt, die eine Verschweißung der Membranen in einem Schweißschritt ermöglicht. Bei diesem maschinellen Schweißverfahren werden die zu verschweißenden Membranen auf eine Isolierplatte zwischen zwei in der Schweißvorrichtung eingebauten Schweißplatten gelegt. Diese werden dann mit einem konstanten Anpressdruck zusammengeführt. Während des darauffolgenden Schweißvorganges wird die zum Verschweißen der Membranen erforderlichen Schweißwärme mit Hilfe eines Schweißbandes zugeführt. Die Schweißzeit und die für das Verschweißen benötigte Wärmemenge können gezielt eingestellt und für das zu verschweißende Material optimiert werden. Um eine konstante Temperatur während der abschließenden Kühlphase zu haben, wird die Temperatur der Schweißplatten mittels einer Wasserkühlung reguliert. Auf diese Weise wird für konstante Bedingungen bei jedem Schweißvorgang gesorgt. Eine deutliche Verbesserung in der Qualität der Membrankissen wurde erzielt. Zur Verdeutlichung ist ein Vergleich des Schweißergebnisses mit der manuellen (links) und der maschinellen (rechts) Schweißmethode in Abbildung 3.17 dargestellt. Mit dieser Methode war es möglich fehlerfreie Membrankissen mit einer gleichmäßigen Schweißnaht herzustellen. Die benötigten Schweißplatten, die von der Größe der herzustellenden Membrankissen abhängig sind, wurden in den Werkstätten der TUHH und der GKSS angefertigt.



**Abbildung 3.17:** Vergleich des Schweißergebnisses mit der manuellen (links) und der maschinellen (rechts) Verschweißung.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Langzeitstabilität des PEI und PAN Polymersupports

Bei den von der GKSS gelieferten Membranen werden PEI und PAN als Materialien für den Polymersupport verwendet. Wie in Kapitel 3.1 erläutert, sind diese Materialien durch ihre hohen mechanischen Festigkeiten und ihre gute thermische Stabilität ausgezeichnet. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität dieser Materialien unter CO<sub>2</sub>-Einwirkung wurden jeweils 3 PEI und PAN Membranproben mit Kohlendioxid beansprucht. Die Beanspruchung der Membranproben erfolgte in zwei Stufen: Während der ersten Beanspruchungsstufe wurden die Membranproben über einen Zeitraum von einem Monat unter einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemperatur und einem mittleren Druck von 150 bar in einen Vorlagebehälter eingeschlossen. Die zweite Beanspruchungsstufe erfolgte bei den gleichen Bedingungen. Um die Einwirkung des Kohlendioxids auf die Membranproben zu quantifizieren, wurde der Wasserfluss durch die Proben vor der CO<sub>2</sub>-Beanspruchung und nach jeder Beanspruchungsstufe gemessen. Bei den PEI Proben wurde der Wasserfluss nach Vorbenetzung mit Isopropanol mit enthärtetem Leitungswasser mit einem filteraktiven Durchmesser von 6,8 cm und einem Überdruck von 3 bar gemessen. Die Wasserflussmessung durch die PAN Membranen wurde wie bei den PEI Membranen durchgeführt, jedoch ohne Vorbenetzung mit Isopropanol.

In Tabelle 4.1 sind die gemessenen Wasserdurchflusswerte für die PEI und PAN Membranproben vor und nach der Beanspruchung mit überkritischem Kohlendioxid zusammengefasst. Die Wasserdurchflusswerte vor der CO<sub>2</sub>-Beanspruchung sind in ihrer Größe im produktionsbedingten Schwankungsbereich. Nach der ersten Beanspruchungsstufe ist sowohl bei den PEI Membranproben als auch bei den PAN Membranproben eine deutliche Abnahme in den Wasserdurchflusswerten erkennbar. Die durchschnittliche Abnahme im Wasserdurchflusswert bei den PEI Proben betrug 42 % und bei den PAN Proben 20 %. Diese starke Veränderung der Membraneigenschaften kann durch eine Kompaktierung der porösen Membranstruktur unter dem hohen Druck erklärt werden. Das geringere Ausmaß der Kompaktierung bei den PAN Membranproben kann auf die Tatsache, dass PAN wesentlich robuster als PEI ist, zurückgeführt werden [10].

**Tabelle 4.1:** Gemessene Wasserdurchflusswerte durch PEI und PAN vor und nach der Beanspruchung mit überkritischem CO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und einem Druck von 150 bar.

Material	Vor CO <sub>2</sub> Beanspruchung		Nach 1. CO <sub>2</sub> Beanspruchung		Nach 2. CO <sub>2</sub> Beanspruchung	
	PEI	PAN	PEI	PAN	PEI	PAN
Wasserfluss [l/(m <sup>2</sup> ·h·bar)]	573	463	330	363	165	341
	606	485	330	385	176	330
	529	463	330	374	165	286
Durchschnitt [l/(m <sup>2</sup> ·h·bar)]	569	470	330	374	169	319

Nach der erneuten Beanspruchung der Membranproben wurde die Wasserdurchflussmessung wie oben beschrieben wiederholt. Die gemessenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Wasserdurchflusswerte zeigen, im Verhältnis zu den nach der 1. Beanspruchung gemessenen Werten, für alle Proben eine weitere Reduktion, die jedoch für die PAN Membranproben mit etwa 15 % signifikant geringer ist, als die nahezu 50 % bei den PEI Membranproben. Die Werte bestätigen eine weitere Kompaktierung der Membranproben und zeigen, dass PAN die bessere mechanische Stabilität gegenüber einer CO<sub>2</sub>-Einwirkung aufweist.

## 4.2 Untersuchungen im Labormaßstab

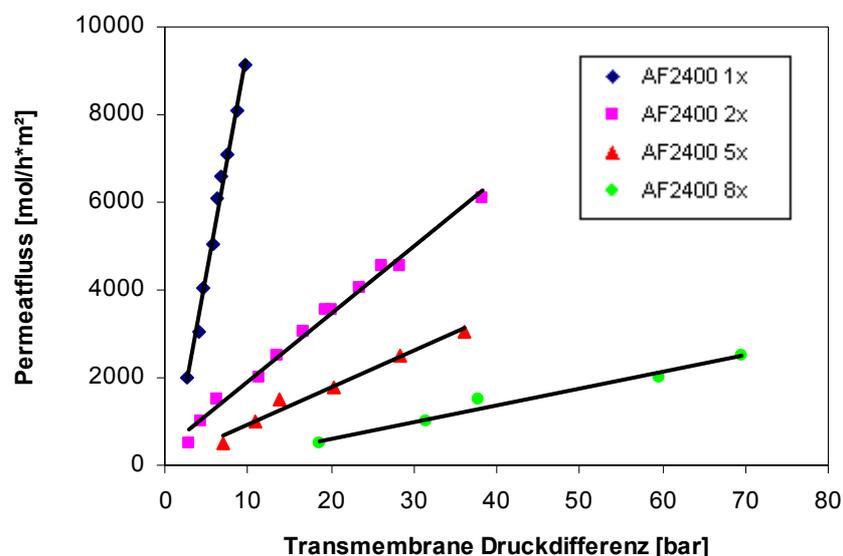
Ziel der Untersuchungen im Labormaßstab war es, ein Membranscreening durchzuführen, um Membranen zu identifizieren mit denen spezifische  $\text{CO}_2$ -Permeatflüsse  $> 1000 \text{ mol}/(\text{m}^2\text{h})$  und Selektivitäten  $< 0,1$  für die Abtrennung von Extrakten aus überkritischem  $\text{CO}_2$  erzielt werden können. Ferner sollte die Stabilität dieser Membranen im Rahmen von Langzeitversuchen untersucht werden. In Kapitel 4.2.1 wird zunächst das  $\text{CO}_2$ -Permeationverhalten der getesteten Membranen vorgestellt. Auf die Ergebnisse der durchgeführten Trennversuche wird in Kapitel 4.2.2 eingegangen.

### 4.2.1 $\text{CO}_2$ -Permeationsmessungen

Das  $\text{CO}_2$ -Permeationsverhalten der in Abschnitt 3.1 dargestellten Membranmaterialien wurden in Abhängigkeit vom Druck und Temperatur an der Membran-Laboranlage untersucht. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der  $\text{CO}_2$ -Permeationsuntersuchungen dargestellt. Die Ergebnisse sind in Unterkapiteln nach der untersuchten Membran eingeteilt.

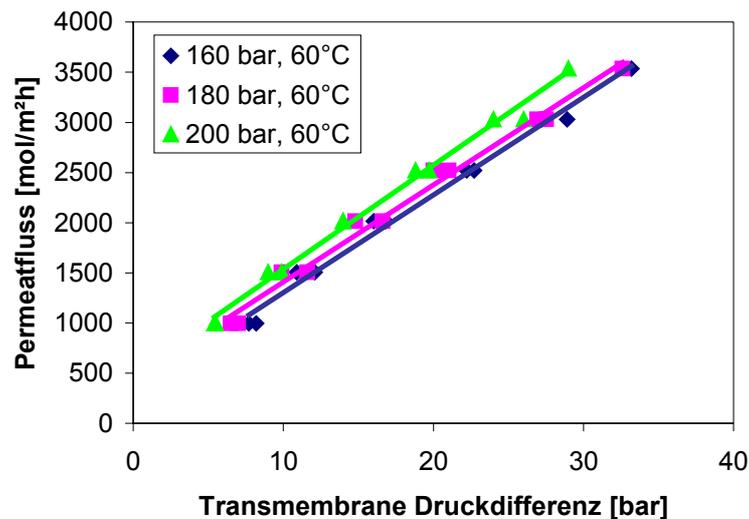
#### 4.2.1.1 Teflon AF2400-PEI-Membran

Die von der GKSS gelieferten Teflon AF2400-PEI Membranen wurden zunächst auf ihre  $\text{CO}_2$  Permeabilität getestet. Versuchsreihen wurden bei einem Feddruck von 200 bar und bei Temperaturen von  $50^\circ\text{C}$  bzw.  $60^\circ\text{C}$  mit den 1fach, 2fach, 5fach und 8fach beschichteten Membranen durchgeführt. Der Permeatfluss wurde in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz gemessen. Abbildung 4.1 zeigt die bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  ermittelte Abhängigkeit des Permeatflusses von der transmembranen Druckdifferenz. Für die hier getesteten Membranen nimmt der Permeatfluss durch die Membran linear mit zunehmender transmembranen Druckdifferenz zu. Mit zunehmender Dicke der Teflon AF2400 Schicht nimmt die Durchlässigkeit der Teflon AF2400-PEI Membranen ab.



**Abbildung 4.1:** Abhängigkeit des Permeatflusses von der transmembranen Druckdifferenz für Teflon AF2400-PEI Membranen mit unterschiedlicher Beschichtung bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$ .

Die Druckabhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Permeatflusses wurde für eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei einer Temperatur von 60°C und Drücke von 160, 180 und 200 bar untersucht. Die gemessene Druckabhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Permeatflusses ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Bei konstanter transmembranen Druckdifferenz wurde eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Permeatflusses mit zunehmendem Druck beobachtet. In diesem Fall könnte der Anstieg des CO<sub>2</sub>-Permeatflusses mit zunehmendem Druck durch die bessere Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Teflon AF2400 bei höheren Drücken erklärt werden. Dieses Verhalten wurde auch von Sartorelli [6] festgestellt. Sie untersuchte das CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten von Membranen, die durch die Beschichtung einer rohrförmigen anorganischen Stützschrift aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mit Teflon AF2400 hergestellt wurden.

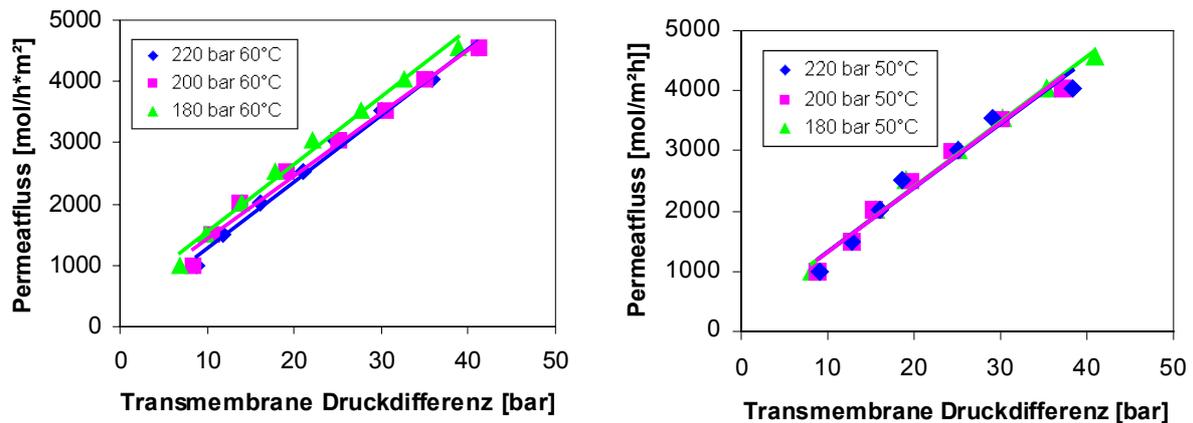


**Abbildung 4.2:** Abhängigkeit des Permeatflusses von der transmembranen Druckdifferenz für eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei einer Temperatur von 60°C und Drücke von 160, 180 und 200 bar.

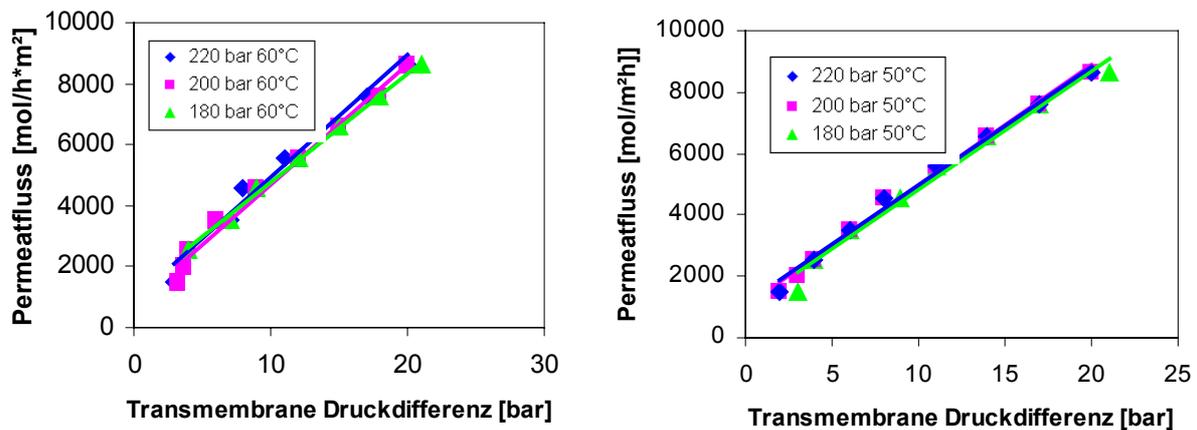
#### 4.2.1.2 PDMS-PAN-Membran

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Permeatflusses für die von der GKSS gelieferten PDMS-PAN Membranen wurde bei Temperaturen von 50°C und 60°C und Feeddrücken von 180 bar, 200 bar und 220 bar gemessen. Bei den durchgeführten Versuchen wurde der Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz aufgenommen. Abbildung 4.3 bzw. 4.4 zeigt die Abhängigkeit des Permeatflusses von der transmembranen Druckdifferenz für die getesteten PDMS-PAN Membranen mit einer Dicke von 2  $\mu$ m bzw. 10  $\mu$ m.

Aus Abbildungen 4.3 und 4.4 erkennt man, dass es bei konstanter Temperatur kein wesentlicher Druckeinfluss auf den Permeatfluss gibt. Bei den gewählten Versuchsbedingungen hat auch die Temperatur nahezu keinen Einfluss auf den Permeatfluss. Mit beiden Membrantypen wurden spezifische Permeatflüsse deutlich größer als 1000 mol/(m²h) bei relativ niedrigen transmembranen Druckdifferenzen erzielt.



**Abbildung 4.3:** Permeatfluss durch eine PDMS-PAN Membran in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz bei Temperaturen von 50°C und 60°C und Feeddrücken von 180 bar, 200 bar und 220 bar bei einer Dicke der aktiven Schicht von 10 µm.



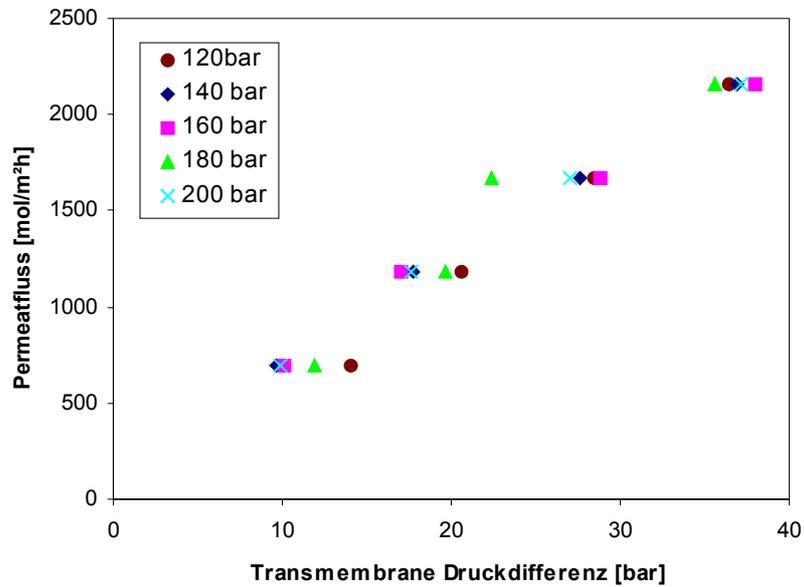
**Abbildung 4.4:** Permeatfluss durch eine PDMS-PAN Membran in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz bei Temperaturen von 50°C und 60°C und Feeddrücken von 180 bar, 200 bar und 220 bar bei einer Dicke der aktiven Schicht von 2 µm.

#### 4.2.1.3 Celluloseacetat-Membran

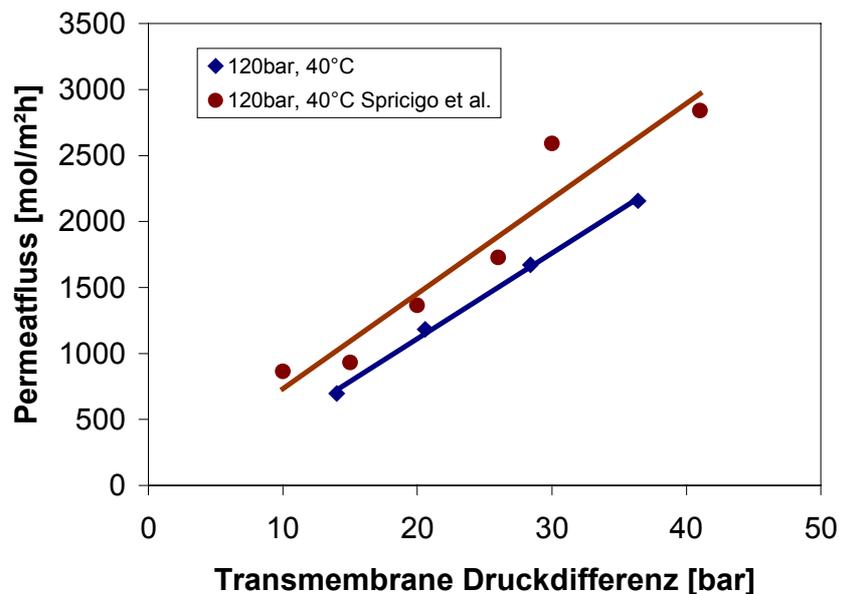
Das CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten der Celluloseacetat-Membran wurde bei einer Temperatur von 40°C über einen Druckbereich von 120 bis 200 bar untersucht. In Abbildung 4.5 ist die Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Permeatflusses von der transmembranen Druckdifferenz für Drücke von 120, 140, 160, 180 und 200 bar dargestellt. Es besteht einen linearen Zusammenhang zwischen dem Permeatfluss und der transmembranen Druckdifferenz. Weiterhin erkennt man, dass eine Erhöhung des Feeddrucks keinen Einfluss auf das CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten der Celluloseacetat-Membran bei der hier gewählten Bedingungen hat. Mit einer Celluloseacetat-Membran lässt sich der gewünschte spezifische Permeatfluss von mindestens 1000 mol/m<sup>2</sup>h bei einer transmembranen Druckdifferenz von 20 bar erzielen.

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Permeatflusses durch eine Celluloseacetat-Membran wurden von Sarmiento et al. [16] bei Temperaturen von 23°C, 40°C und 50°C und einem Druck von 120 bar durchgeführt. Im Rahmen der von ihm durchgeführten Messungen wurde keinen wesentlichen Einfluss der Temperatur auf den Permeatfluss bei den

gewählten Versuchsbedingungen festgestellt. In Abbildung 4.6 ist ein Vergleich der eigenen Versuchsergebnisse mit den von Sarmento gemessenen Werten bei einem Druck von 120 bar und einer Temperatur von 40°C dargestellt. Es herrscht eine gute Übereinstimmung zwischen den eigenen Messwerten und den Literaturwerten. Die im Rahmen dieser Arbeit, an einer Celluloseacetat-Membran durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass dieses Material eine Stabilität für Drücke bis 200 bar und transmembrane Druckdifferenzen bis 40 bar aufweist.



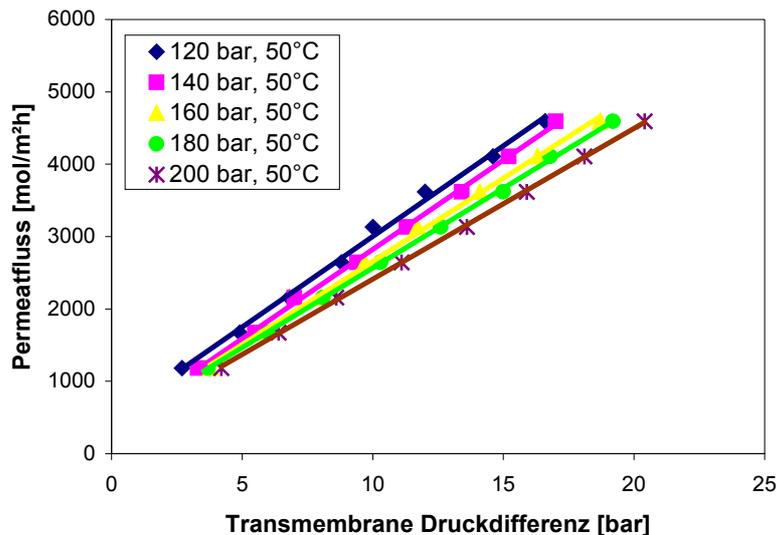
**Abbildung 4.5:** Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 40°C und Drücken von 120, 140, 160, 180 und 200 bar für eine Celluloseacetat-Membran.



**Abbildung 4.6:** Vergleich der Versuchsergebnisse der eigenen CO<sub>2</sub>-Permeationsuntersuchungen bei einem Druck von 120 bar und einer Temperatur von 40°C mit einer Celluloseacetat-Membran mit Literaturdaten.

#### 4.2.1.4 Polyamid AG Membran

Das CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten der Polyamid AG Membran wurde bei einer Temperatur von 50°C und über einen Druckbereich von 120 bis 200 bar untersucht. Abbildung 4.7 zeigt die Abhängigkeit des Permeatflusses von der transmembranen Druckdifferenz bei unterschiedlichen Drücken. Bei konstanter transmembranen Druckdifferenz nimmt der CO<sub>2</sub>-Permeatfluss mit zunehmendem Feeddruck ab. Die Membran wird mit zunehmendem Druck stärker kompaktiert, mit der Konsequenz, dass das freie Volumen reduziert wird und der Permeatfluss durch die Membran sinkt [15].



**Abbildung 4.7:** Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 50°C über einen Druckbereich von 120 bis 200 bar für eine Polyamid AG Membran.

#### 4.2.1.5 Polypropylen Membran

Die von Membrana GmbH bezogene Polypropylen Membranen wurden ohne eine weitere Vorbereitung eingesetzt. Es konnte jedoch keine transmembrane Druckdifferenz über die Membranen eingestellt werden. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Versuche mit dieser Membran durchgeführt.

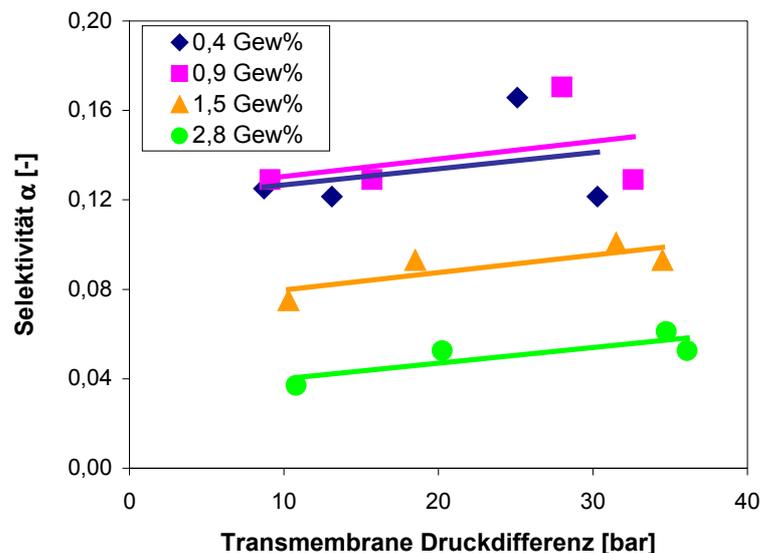
#### 4.2.2 Gemischuntersuchungen

Zur Untersuchung der Trenneigenschaften der ausgewählten Membranmaterialien wurden Gemischuntersuchungen mit dem Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub> Modelgemisch sowie mit den realen Gemischen Sanddornöl-CO<sub>2</sub>, Reisöl-CO<sub>2</sub> und Mandarinenöl-CO<sub>2</sub> durchgeführt im Labormaßstab. In diesem Abschnitt sind die Versuchsergebnisse je nach untersuchtem Stoffsystem in 4 Unterkapiteln eingeteilt. In den einzelnen Unterkapiteln sind die Versuchsergebnisse nach der getesteten Membran sortiert.

### 4.2.2.1 $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub>

#### Kondensationsversuche mit Teflon AF2400-PEI

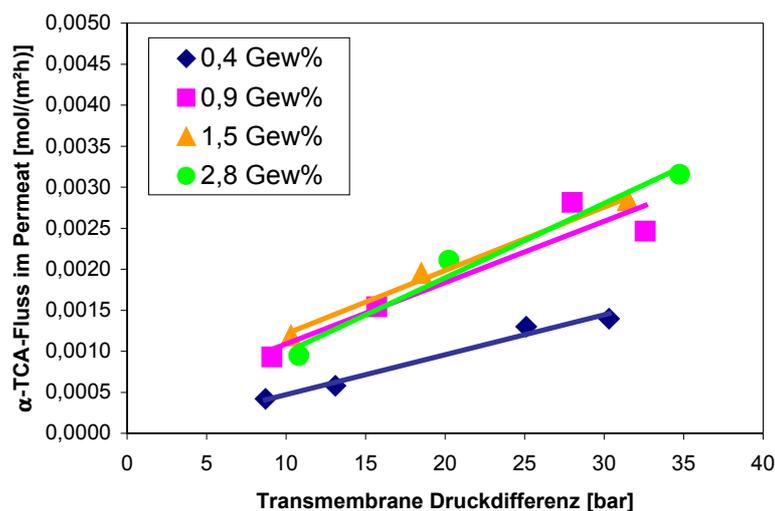
Bei einer Membrantrennung werden alle Komponenten einer zu trennenden Mischung entsprechend dem Permeatfluss konvektiv und diffusiv aus dem Kern der Strömung an die Membranoberfläche transportiert. Bedingt durch die Selektivität der Membran wird zumindest eine Komponente stark zurückgehalten, welches zu einer Ausbildung eines Konzentrationsprofils in der feedseitigen Grenzschicht führt. Dieses Phänomen wird Konzentrationspolarisation genannt [4]. Wird eine Trennung bei einer Feedkonzentration in der Nähe der Löslichkeitsgrenze einer Komponente durchgeführt, kann es unter Umständen zum Auskondensieren des gelösten Stoffes an der Membranoberfläche kommen. Um den Einfluss einer Auskondensation eines gelösten Stoffes an der Membranoberfläche auf die Trenneigenschaften der Membran zu untersuchen, wurden Versuche mit einem  $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub>-Gemisch bei unterschiedlichen  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentrationen durchgeführt. Die Trennung wurde mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 50°C und 4 unterschiedlichen Permeatflussraten von 1100, 1700, 2000 und 2500 mol/m<sup>2</sup>h durchgeführt.  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentrationen von 0,4 Gew%, 0,9 Gew%, 1,5 Gew% und 2,8 Gew% wurden eingestellt. Die Einstellung der gewünschten  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentration erfolgte mit Hilfe einer HPLC-Pumpe. Die sich einstellende transmembrane Druckdifferenz und die Selektivität der Membran wurden als Funktion der Feedkonzentration aufgenommen.



**Abbildung 4.8:** Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für verschiedene  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentrationen mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran.

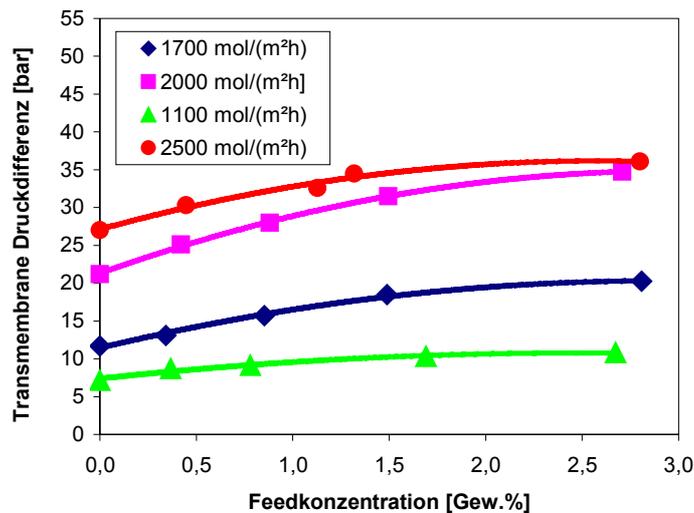
Abbildung 4.8 zeigt die Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Feeddruck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für verschiedene Feedkonzentrationen. Bei konstanter Feedkonzentration verschlechtert sich die Selektivität mit zunehmender transmembranen Druckdifferenz, da das treibende Gefälle für den Stofftransport durch die Membran vergrößert wird. Mit zunehmender Feedkonzentration verbessert sich die Selektivität überraschend von ca. 0,15 bei einer Feedkonzentration von 0,4 Gew% auf ca. 0,05 bei einer Feedkonzentration von 2,8 Gew%. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da

eine Konzentrationserhöhung an der Membranfläche i.d.R. die Treibkraft für die bevorzugt permeierende Komponente verringert und die der zurückgehaltenen Komponente erhöht, sodass es zu einer Verschlechterung der Trennqualität kommt. In diesem Fall passiert das Gegenteil. Dieses Verhalten kann mit Hilfe von Abbildung 4.9, in der der  $\alpha$ -Tocopherolacetatfluss im Permeat in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz für verschiedene Feedkonzentrationen dargestellt ist, erklärt werden. Mit zunehmender transmembranen Druckdifferenz nimmt der  $\alpha$ -Tocopherolacetatfluss durch die Membran aufgrund des gesteigerten treibenden Gefälles sinngemäß zu. Wird die Konzentrationsabhängigkeit des  $\alpha$ -Tocopherolacetatflusses betrachtet, erkennt man, dass der Transport von  $\alpha$ -Tocopherolacetat durch die Membran bei konstanter transmembranen Druckdifferenz sich bei einer Erhöhung der  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentration von 0,4 Gew% auf 0,9 Gew% etwa verdoppelt. Bei Konzentrationen größer als 0,9 Gew% ist der Transport von  $\alpha$ -Tocopherolacetat konzentrationsunabhängig. Aus diesem Grund führt die Erhöhung der Feedkonzentration auf Werte  $> 0,9$  Gew% zu einer Verbesserung der Trennleistung der Membran. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten, könnte darin liegen, dass die Sättigungskonzentration für  $\alpha$ -Tocopherolacetat in der Membran erreicht wird. Eine Erhöhung der feedseitigen  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Konzentration würde somit nicht zu einer Erhöhung der  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Konzentration in der Membran führen.



**Abbildung 4.9:** Abhängigkeit des  $\alpha$ -Tocopherolacetatflusses im Permeat von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für verschiedene Feedkonzentrationen.

In Abbildung 4.10 ist die Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz von der Feedkonzentration bei spezifischen Permeatflussraten von 1100, 1700, 2000 und 2500 mol/m²h dargestellt. Bei einem höheren Permeatfluss stellt sich eine höhere transmembrane Druckdifferenz ein. Bei konstantem Permeatfluss nimmt die transmembrane Druckdifferenz mit zunehmender  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentration zu und erreicht bei höheren Konzentrationen einen konstanten Wert. Die sich einstellende transmembrane Druckdifferenz bei einer  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentration von 2,8 Gew% liegt bei beiden untersuchten Permeatflussraten ca. 65 % höher als die sich einstellende transmembrane Druckdifferenz bei der Permeation von reinem CO<sub>2</sub>. Mit zunehmender  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentration wird der Transport von CO<sub>2</sub> durch die Membran beeinträchtigt und es muss somit eine immer größere transmembrane Druckdifferenz eingestellt werden, um den gewünschten Permeatfluss zu erzielen.

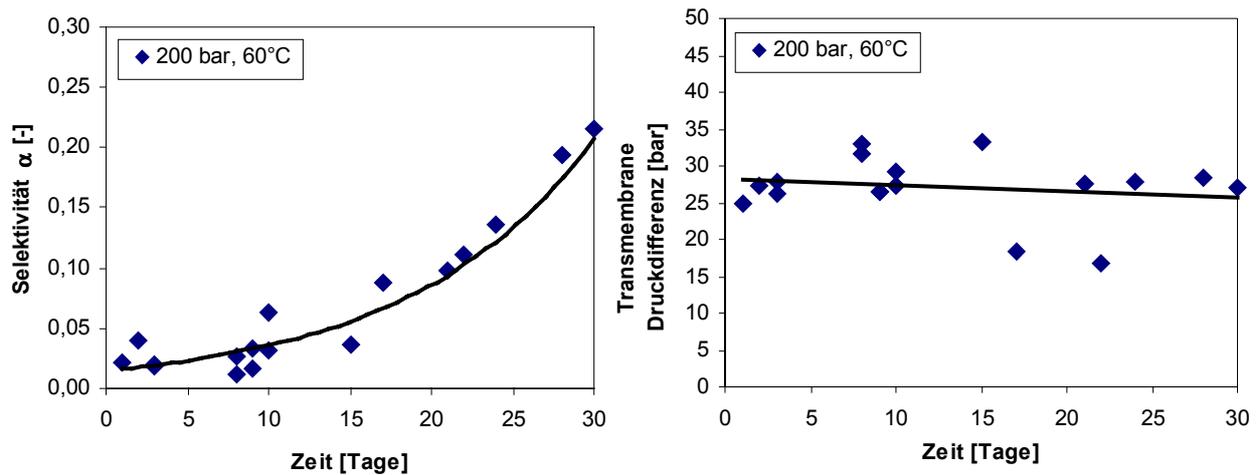


**Abbildung 4.10:** Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz von der  $\alpha$ -Tocopherolacetat-Feedkonzentration bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für verschiedene Permeatflussraten mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran.

#### Langzeitversuch mit Teflon AF2400-PEI

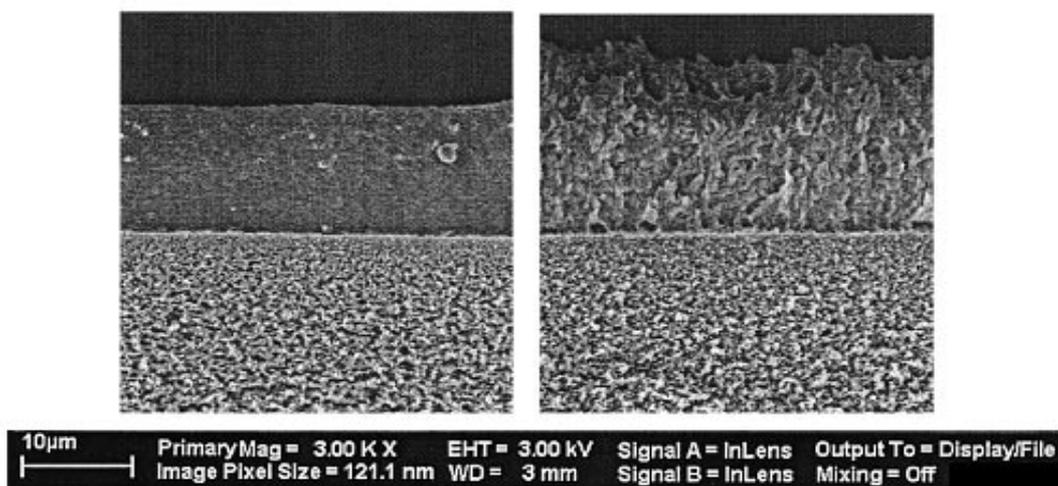
Zur Untersuchung der Langzeitstabilität der Teflon AF2400-PEI Membran bei Dauerbeanspruchung wurde ein Langzeitversuch mit dem Stoffsystem  $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub> mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran über einen Zeitraum von einem Monat durchgeführt. Die experimentelle Durchführung erfolgte bei einem Feeddruck von 200 bar, einer Temperatur von 60°C und einem konstanten Permeatfluss von 2000 mol/(m<sup>2</sup>h). Da ein unbeaufsichtigter Betrieb an der Membrananlage nicht möglich ist, wurde die Versuchsanlage während des Langzeitversuchs über Nacht immer unter Druck und bei konstanter Temperatur gelassen. Tagsüber wurden Trennversuche mit dem  $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub> Gemisch bei einem konstanten Permeatfluss von 2000 mol/(m<sup>2</sup>h) durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde am Tag ca. 5 Stunden mit dem Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub> Gemisch durchströmt. Die Probenahme erfolgte immer nach Einstellung des Gleichgewichts. Es wurden die transmembrane Druckdifferenz und die Selektivität der Teflon AF2400-PEI Membran als Funktion der Zeit aufgenommen. Nach jeder Messung wurde die Membrananlage ca. eine Stunde mit CO<sub>2</sub> gespült, bevor der nächtliche Ruhezustand eingestellt wurde.

Abbildung 4.11 zeigt die zeitliche Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz und der Selektivität der Teflon AF2400-PEI Membran über den Versuchszeitraum von 30 Tagen. In den ersten 20 Tagen konnte eine Selektivität < 0,1 erzielt werden. In den letzten 10 Tagen des Versuchs hat sich die Selektivität jedoch von 0,1 auf 0,2 verschlechtert. Im Gegensatz zur Selektivität, hat sich die transmembrane Druckdifferenz über den gesamten Versuchszeitraum nur unwesentlich verändert.



**Abbildung 4.11:** Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einem Feeddruck von 200 bar, einer Temperatur von 60°C und einem Permeatfluss von 2000 mol/(m<sup>2</sup>h) mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran.

Abbildung 4.12 zeigt REM Aufnahmen der verwendeten Teflon AF2400-PEI Membran vor und nach dem Langzeitversuch. Eine deutliche Veränderung der Struktur der aktiven Schicht ist zu erkennen. Diese Veränderung wurde vermutlich durch die Einwirkung des  $\alpha$ -Tocopherolacetat-CO<sub>2</sub> Gemisches während des Versuchs verursacht. Das starke Aufquellen der aktiven Schicht der Membran im Laufe des Versuchs und die damit verbundene höhere Durchlässigkeit für  $\alpha$ -Tocopherolacetat könnte die Abnahme der Trennleistung der Membran erklären.



**Abbildung 4.12:** REM-Aufnahmen einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran vor (links) und nach (rechts) dem Langzeitversuch.

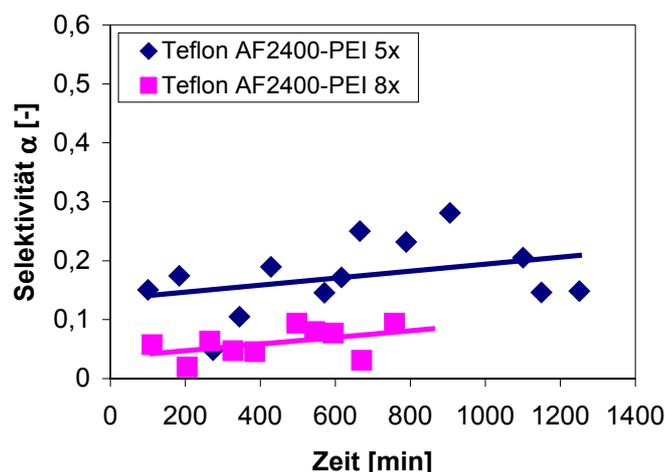
Nach Aussage der GKSS kann keine bedeutende Verbesserung der Trenneigenschaften dieser Membran durch eine maschinelle Beschichtung erwartet werden. Die einzige Möglichkeit die Langzeitstabilität der Teflon AF2400-PEI Membranen zu verbessern wäre der Einsatz einer Teflon AF2400-SSM (siehe Kap. 3.1.6).

#### 4.2.2.2 Reisöl-CO<sub>2</sub>

##### Teflon AF2400-PEI

Die Trennung von Reisöl und CO<sub>2</sub> wurde mit einer 5fach und einer 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 50°C und einem konstanten Permeatfluss von 1000 mol/(m<sup>2</sup>h) durchgeführt. Das Ziel dieser Untersuchung war es, den Einfluss der Dicke der aktiven Schicht der Teflon AF2400-PEI Membran auf die Selektivität bei der Trennung von Reisöl und CO<sub>2</sub> zu untersuchen. Um gleichzeitig die Stabilität dieser Membranen bei Dauerbeanspruchung zu erfassen, wurde die zeitliche Abhängigkeit der Selektivität für beide Membranen bei den oben genannten Versuchsbedingungen über einen Zeitraum von 10 Tagen (mit der 5fach beschichteten Membran) bzw. 5 Tagen (mit der 8fach beschichteten Membran) gemessen. Die aufgenommene zeitliche Abhängigkeit der Selektivitäten beider Membranen ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Es wurden nur die Zeiten aufgetragen bei denen die Membranen mit dem zu trennenden Gemisch beaufschlagt wurde. Zeiten bei denen die Versuchsanlage bei konstanten Bedingungen (z.B. über Nacht) gelassen wurde, wurden nicht zur Zeitskala hinzugefügt.

Mit der 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran konnte eine Selektivität  $< 0,1$  über den gesamten Versuchszeitraum erzielt werden. Bei den oben genannten Versuchsbedingungen stellte sich eine transmembrane Druckdifferenz von 35 bar ein. Bei der Trennung des Reisöl-CO<sub>2</sub> Gemisches mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran wurde eine durchschnittliche Selektivität von 0,2 bei einer transmembranen Druckdifferenz von 13 bar erzielt. Für die Trennung des Stoffsystems Reisöl-CO<sub>2</sub> bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C liegt die optimale Dicke der aktiven Schicht zwischen einer 5fachen und einer 8fachen Beschichtung. Bei einer Variation der Dicke der aktiven Schicht zwischen 5 und 8  $\mu\text{m}$  könnte eine weitere Optimierung bezüglich der transmembranen Druckdifferenz und der Selektivität erzielt werden.



**Abbildung 4.13:** Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 50°C und einem Permeatfluss von 1000 mol/(m<sup>2</sup>h) mit einer 5fach und einer 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran für das Stoffsystem Reisöl-CO<sub>2</sub>.

Bei beiden Versuchen konnte keine drastische Verschlechterung der Selektivität festgestellt werden. Um eine bessere Auskunft bezüglich der Stabilität der Teflon AF2400-PEI Membran gegenüber das Reisöl-CO<sub>2</sub> Gemisch zu erhalten, sollte die zeitliche Abhängigkeit der Selektivität über mehreren Wochen noch gemessen werden.

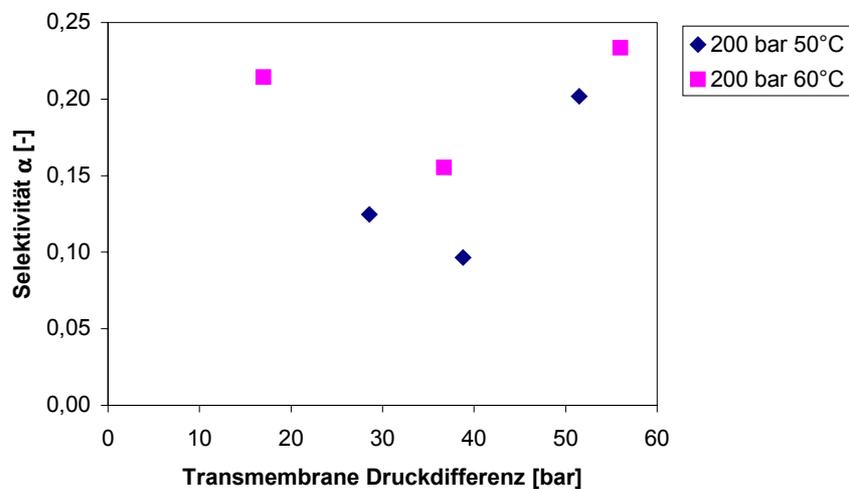
## Celluloseacetat-Membran

Die Trennung von Reisöl und CO<sub>2</sub> mit einer Celluloseacetat-Membran wurde bei einer Temperatur von 50°C und einer Feeddruck von 200 bar untersucht. Es konnte jedoch keine konstante transmembrane Druckdifferenz eingestellt werden. Beim Beaufschlagen der Membran mit dem zu trennenden Gemisch ist die transmembrane Druckdifferenz innerhalb von 20 Minuten auf über 100 bar angestiegen, vermutlich aufgrund einer Blockierung der Membran. Nach einem Spülschritt mit CO<sub>2</sub>, stellte sich nach etwa eine Stunde eine konstante, der eingestellten Flussrate entsprechende, transmembrane Druckdifferenz ein. Ein erneutes Beaufschlagen der Membran mit dem Reisöl-CO<sub>2</sub> Gemisch führte jedoch erneut zu dem rapiden Anstieg der transmembranen Druckdifferenz. Weitere Versuche zur Trennung von Reisöl und CO<sub>2</sub> mit einer Celluloseacetat-Membran wurden nicht durchgeführt.

### 4.2.2.3 Sanddornöl-CO<sub>2</sub>

#### Teflon AF2400-PEI

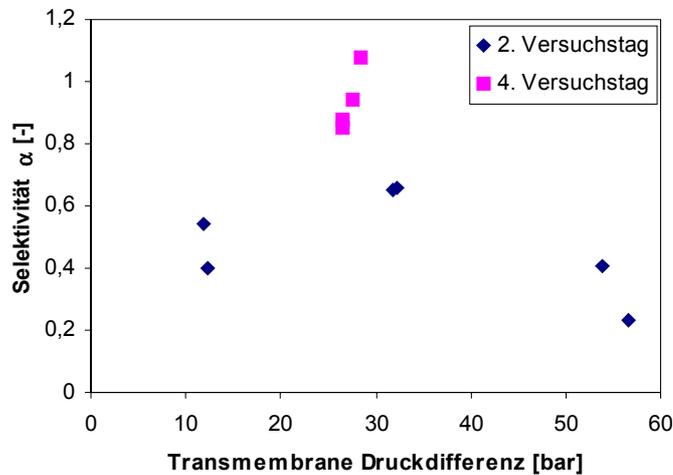
Das System Sanddornöl-CO<sub>2</sub> wurde bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 50°C und 60°C mit Hilfe einer 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran getrennt. Die Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz wurde untersucht. Abbildung 4.14 zeigt die Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 50°C und 60°C. Bei einer Temperatur von 50°C und einer transmembranen Druckdifferenz von 40 bar wurde eine Selektivität von 0,1 bei einem Permeatfluss von 600 mol/m<sup>2</sup>h erzielt.



**Abbildung 4.14:** Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz für das System Sanddornöl-CO<sub>2</sub> bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 50°C und 60°C mit einer 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran.

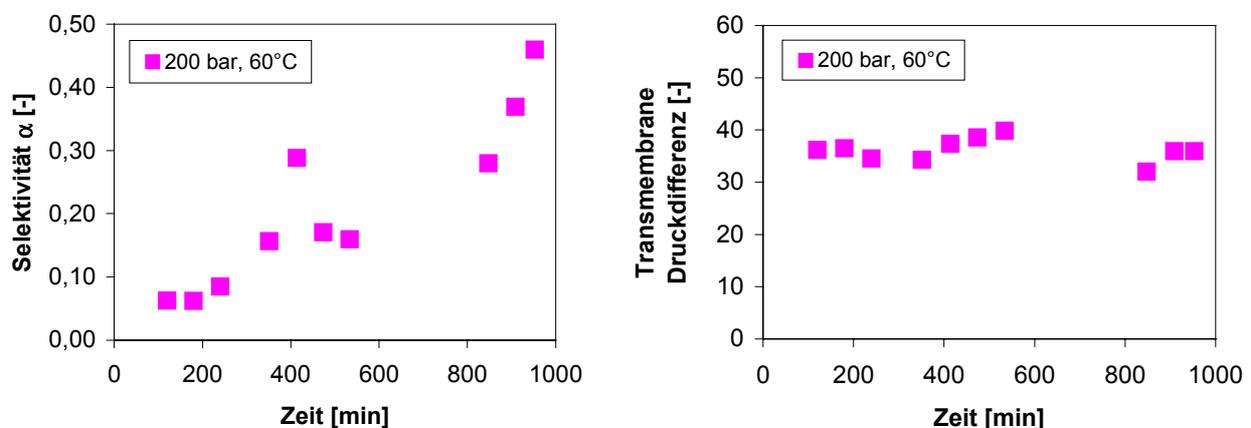
Zur Untersuchung der Stabilität der Teflon AF2400-PEI Membran wurde ein Langzeitversuch über einen Zeitraum von 4 Tagen mit einer 5fach beschichteten Membran durchgeführt. Am 1. und 3. Versuchstag wurde die Membrananlage bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C gelassen. Trennversuche wurden am 2. und am 4. Versuchstag durchgeführt. Die Selektivität wurde als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bestimmt. Abbildung 4.15 zeigt die Abhängigkeit der am 2. und am 4. Versuchstag ermittelten Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz.

tivitäten von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C. Während die Selektivität am 2. Versuchstag zwischen 0,2 und 0,6 lag, war eine Trennung von Kohlendioxid und Sanddornöl am 4. Versuchstag nicht mehr möglich. Der Grund für den drastischen Einbruch der Selektivität lag darin, dass die aktive Schicht sich im Laufe des Versuchs vollständig von der PEI-Stützschrift gelöst hat.



**Abbildung 4.15:** Abhängigkeit der am 2. und am 4. Versuchstag ermittelten Selektivitäten von der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran.

Ein Langzeitversuch mit einer 10fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran wurde mit dem Stoffsystem Sanddornöl-CO<sub>2</sub> wiederholt. Die Trennung wurde bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 60°C und einem konstanten Permeatfluss von 1000 mol/m<sup>2</sup>h durchgeführt. Bei diesen Versuchsbedingungen stellte sich eine konstante transmembrane Druckdifferenz von 40 bar ein, die sich im Laufe des Versuchs (Abb. 4.16) kaum veränderte. In Abbildung 4.16 ist auch die gemessene zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz dargestellt. Eine Selektivität < 0,1 konnte am Anfang des Versuchs erzielt werden. Im Laufe des Versuchs hat sich die Selektivität jedoch rasch von 0,1 auf ca. 0,5 verschlechtert. Die Ursache für den Einbruch der Selektivität konnte auch in diesem Fall auf die Ablösung der aktiven Schicht zurückgeführt werden.

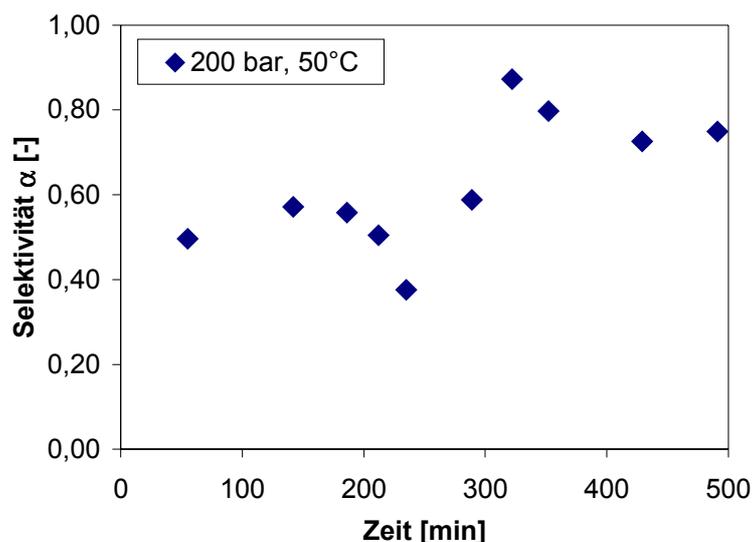


**Abbildung 4.16:** Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 60°C und einem Permeatfluss von 1000 mol/(m<sup>2</sup>h) mit einer 10fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran für das Stoffsystem Sanddornöl-CO<sub>2</sub>.

Sowohl bei der 5fach beschichteten als auch bei der 10fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran ist es zu Ablösung der aktiven Schicht von der Stützschiicht gekommen. In beiden Fällen zeigte die Membran eine unzureichende Stabilität gegenüber dem Sanddornöl-CO<sub>2</sub> Gemisch. Nach Aussage von Herrn Dr. Mörsel [17] könnte die Menge der Phospholipide im Sanddornöl ein wesentlicher Einflussfaktor sein. Die Bindung zwischen Membran und Stützschiicht könnte durch diese oberflächenaktiven Verbindungen zerstört werden. Zum anderen sind in den Extrakten auch Seifen von Fettsäuren enthalten, welche ebenfalls als Detergents wirksam sind [17].

### Teflon AF2400-PAN-SSM

Die Verwendung einer Teflon AF2400-PAN-SSM Membran wäre eine Möglichkeit das Ablösen der aktiven Schicht entgegenzuwirken und möglicherweise eine Verbesserung der Selektivität und des Permeatflusses zu erzielen. Zur Untersuchung der Stabilität dieser Membran wurde die Trennung von Sanddornöl und CO<sub>2</sub> im Rahmen eines Langzeitversuchs bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 50°C und einem konstanter Permeatfluss von 1500 mol/(m<sup>2</sup>h) durchgeführt. Bei diesen Versuchsbedingungen stellte sich eine transmembrane Druckdifferenz von 2 bar ein. Abbildung 4.17 zeigt die gemessene zeitliche Abhängigkeit der Selektivität. Zu Beginn des Versuchs lag die Selektivität bei ca. 0,5. Im Laufe des Versuchs verschlechterte sich diese auf ca. 0,8. Die erhoffte Verbesserung der Selektivität wurde mit der getesteten Membran nicht erzielt. Eine Ablösung der aktiven Schicht wurde jedoch nicht beobachtet.



**Abbildung 4.17:** Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität bei einem Druck von 200 bar und einer Temperaturen von 50°C mit einer 2fach beschichteten Teflon AF2400-PAN SSM für das Stoffsystem Sanddornöl-CO<sub>2</sub>.

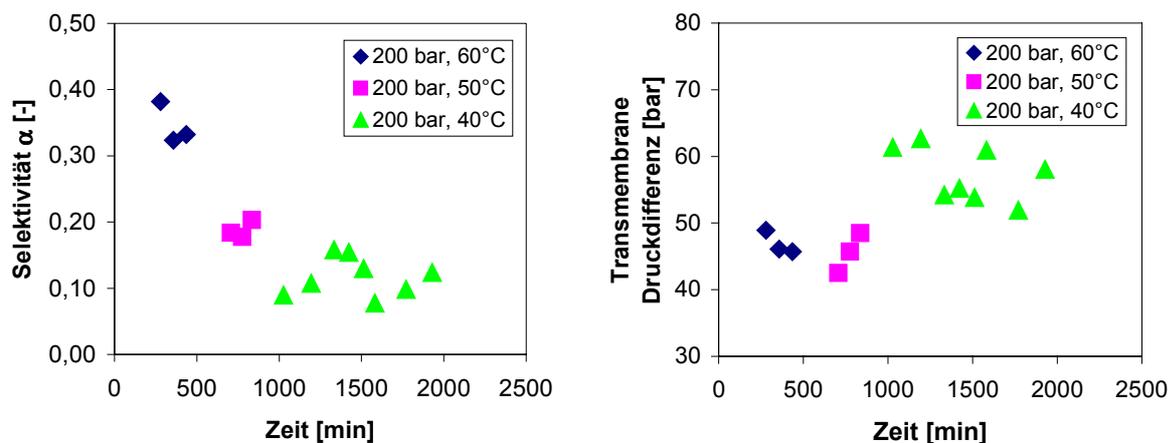
Die von der GKSS durchgeführte Selektivitätsmessung zur Qualitätskontrolle hat gezeigt, dass die für diesen Versuch hergestellte 2fach beschichtete Teflon AF2400-PAN-SSM Membran eine Permeabilität vergleichbar mit der einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran aufweist. Im Hochdruckbetrieb wurde dieses Verhalten allerdings nicht beobachtet. Bei dem hier durchgeführten Versuch wurde ein CO<sub>2</sub>-Permeatfluss von 1500 mol/(m<sup>2</sup>h) bei einer transmembranen Druckdifferenz von 2 bar erzielt. Bei gleichem Permeatfluss stellt sich bei einer 5fach beschichteten Teflon AF2400 PEI Membran eine transmembrane Druckdifferenz von 20 bar ein. Die hohe Durchlässigkeit lässt auf eine Undichtigkeit der Teflon AF2400-PAN-SSM schließen, die wie folgt erklärt werden kann:

Bei einem tiefen Eindringen des Polymers in den PAN-Träger würde die oberste Schicht der porösen Struktur des Trägermaterials frei liegen, sodass eine Abdichtung auf der Membranoberfläche mit einem O-Ring unmöglich wäre. In diesem Fall könnte das Feedgemisch zwischen dem Membran-O-Ring und der Membranoberfläche von der Feedseite direkt auf die Permeatseite fließen. Dies erklärt die relativ schlechte Trennleistung bei dem durchgeführten Versuch. Eine Möglichkeit diese Undichtigkeit zu beheben ist durch eine mehrfache Beschichtung des PAN-Trägers.

### Celluloseacetat-Membran

Die Auftrennung des Sanddornöl-CO<sub>2</sub>-Gemisches wurde auch mit einer Celluloseacetat-Membran untersucht. Ein Langzeitversuch wurde bei einem Druck von 200 bar und einem konstanten Permeatfluss von 800 mol/(m<sup>2</sup>h) durchgeführt. Im Laufe des Versuchs wurde das Einsatzgemisch bei drei Temperaturstufen (60°C, 50°C und 40°C) getrennt. Abbildung 4.18 zeigt die gemessene zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz. Bei den gewählten Versuchsbedingungen stellte sich eine transmembrane Druckdifferenz zwischen 40 und 60 bar ein. Eine eindeutige Verbesserung der Selektivität konnte mit sinkender Temperatur festgestellt werden. Bei einer Reduktion der Temperatur von 60°C auf 40°C verbesserte sich die Selektivität von 0,35 auf 0,1.

Die Verbesserung der Selektivität mit sinkender Temperatur lässt sich wie folgt erklären: Die Lösefähigkeit von Kohlendioxid steigt mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Dichte. Da die CO<sub>2</sub>-Dichte mit abnehmender Temperatur zunimmt, steigt somit die Tendenz für den gelösten Stoff bei tieferen Temperaturen in der fluiden Phase gelöst zu bleiben. Außerdem wird die polymere Struktur bei höheren Temperaturen stärker gequollen. Die hieraus resultierende verbesserte Mobilität der Ketten führt zu höheren Diffusionsgeschwindigkeiten für den in der Membran gelösten Stoff und damit zu einer schlechteren Trennleistung der Membran bei höheren Temperaturen. Im Vergleich zu der Teflon AF2400-PEI Membran weist die Celluloseacetat-Membran eine viel bessere Stabilität im System Sanddornöl-CO<sub>2</sub> auf. Allerdings spricht die hohe, sich einstellende transmembrane Druckdifferenz von ca. 60 bar und die verhältnismäßig niedrige Permeatflussrate von 800 mol/(m<sup>2</sup>h) gegen eine großtechnische Anwendung dieser Membran.

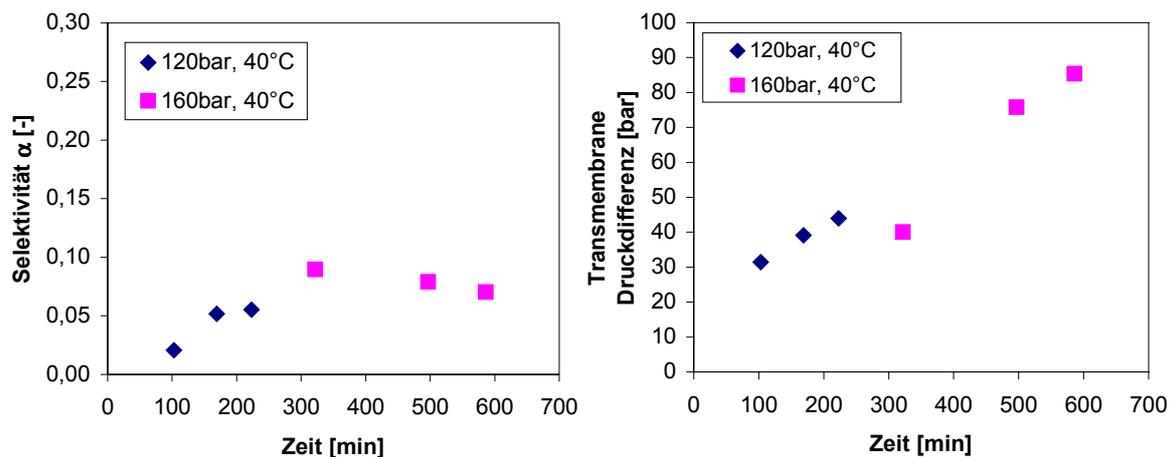


**Abbildung 4.18:** Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40°C, 50°C und 60°C mit einer Celluloseacetat-Membran für das Stoffsystem Sanddornöl-CO<sub>2</sub>.

#### 4.2.2.4 Mandarinenöl-CO<sub>2</sub>

##### Celluloseacetat-Membran

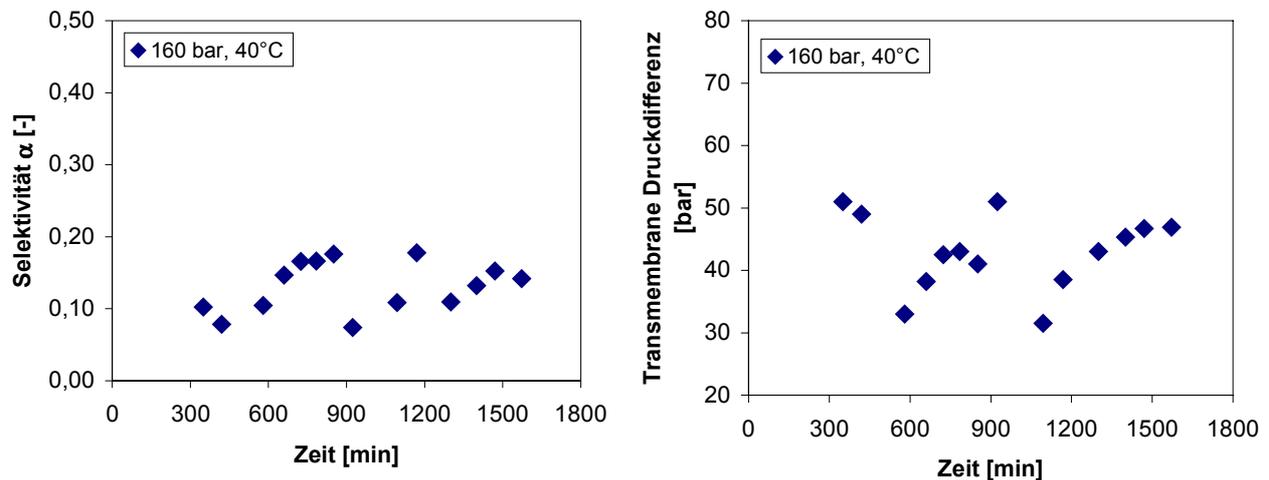
Die Abtrennung von Mandarinenöl aus einem Mandarinenöl-CO<sub>2</sub>-Gemisch wurde mit Hilfe einer Celluloseacetat-Membran bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von zunächst 120 bar untersucht. Die Versuchsdurchführung erfolgte bei einem konstanten Permeatfluss von 1000 mol/(m<sup>2</sup>h) und bei einer Mandarinenöl-Feedkonzentration von 0,6 Gew%. Die gewünschte Mandarinenölmenge wurde mit Hilfe einer HPLC Pumpe zudosiert. Über einen Versuchszeitraum von 3 Tagen wurde die zeitliche Veränderung der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz aufgenommen. Im Laufe des Versuchs ist es zu einem starken Anstieg der transmembranen Druckdifferenz gekommen (Abb. 4.19). Um zu gewährleisten, dass der Permeatdruck nicht unter dem kritischen Druck des Kohlendioxids fällt, wurde der Feeddruck im Laufe des Versuchs auf 160 bar erhöht. Die Ursache für den starken Anstieg der transmembranen Druckdifferenz von 30 bar zu Beginn des Versuchs auf 85 bar am Ende des Versuchs war das Auftreten von Fouling. Während des Versuchs hat sich eine klebrige Schicht auf der Membranoberfläche aufgebaut, die nach dem Ausbau der Membran zu beobachten war. Über den gesamten Versuchszeitraum konnte eine Selektivität < 0,1 erzielt werden. In Anbetracht der hohen und stetig steigenden transmembranen Druckdifferenz wäre eine großtechnische Anwendung einer Membrantrennung bei diesem Stoffsystem unrealistisch.



**Abbildung 4.19:** Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 40°C und Druckstufen von 120 und 160 bar für die Trennung eines Mandarinenöl-CO<sub>2</sub> Gemisches mit einer Celluloseacetat-Membran.

Um den Einfluss einer Senkung der Mandarinenöl-Feedkonzentration auf die Selektivität und die transmembrane Druckdifferenz zu untersuchen, wurde ein weiterer Langzeitversuch bei einer Mandarinenöl-Feedkonzentration von 0,3 Gew% durchgeführt. Die experimentelle Durchführung erfolgte wie oben bei einem Druck von 160 bar, einer Temperatur von 40°C und einem konstanten Permeatfluss von 1000 mol/(m<sup>2</sup>h). Abbildung 4.20 zeigt die gemessene zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz. In diesem Fall wurde eine annähernd konstante Selektivität von zwischen 0,1 und 0,2 über den gesamten Versuchszeitraum erzielt. Die transmembrane Druckdifferenz schwankte im Laufe des Versuchs zwischen 30 und 50 bar. Eine starke Zunahme der Druckdifferenz wurde nicht beobachtet. Durch eine Absenkung der Mandarinenölkonzentration im Feed konnte das Auftreten von Fouling auf der Membran vermindert werden. Eine transmembrane Druckdifferenzen von 40 bar ist für eine technische Anwendung allerdings zu groß. Ferner lagen die

gewählten Mandarinenölkonzentrationen im Feedstrom deutlich unterhalb der Sättigungskonzentration für Mandarinenöl in CO<sub>2</sub>. Bei der Raffination von rohem Mandarinenöl mit überkritischem Kohlendioxid, ein Verfahren bei dem eine Membranabscheidung eingesetzt werden könnte, würden Mandarinenölkonzentrationen allerdings im Bereich der Sättigungskonzentration liegen. Bei Konzentrationen von dieser Größenordnung würde in diesem Fall eine hohe Fouling-Gefährdung bei der technischen Anwendung einer Membranabscheidung bestehen.



**Abbildung 4.20:** Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität und der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck 160 bar für die Trennung eines Mandarinenöl-CO<sub>2</sub> Gemisches mit einer Celluloseacetat-Membran.

### Teflon AF2400-PEI

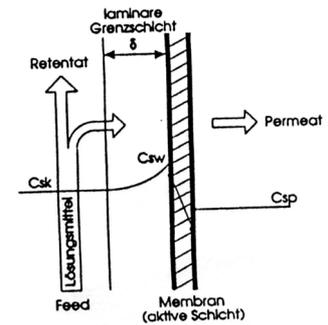
Die Trennleistung einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran wurde bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für das Stoffsystem Mandarinenöl-CO<sub>2</sub> untersucht. Bei diesen Versuchsbedingungen stellte sich eine transmembrane Druckdifferenz von 20 bar ein. Mit Hilfe der HPLC Pumpe wurde eine Mandarinenöl-Konzentration im Feed von 0,6 Gew% eingestellt. Bei diesen Versuchsbedingungen konnte jedoch keine Trennung zwischen Mandarinenöl und CO<sub>2</sub> erzielt werden. GC-Analysen von den im Raffinat und Extrakt aufgefangenen Proben zeigten, dass außerdem keine Fraktionierung zwischen den Gemischkomponenten bei den gewählten Versuchsbedingungen erzielt wurde.

### 4.2.3 Korrelation der α-TCA-CO<sub>2</sub> Trennung im Labormaßstab

Im Rahmen dieses Abschnitts wird eine Möglichkeit zur Korrelation der α-TCA-CO<sub>2</sub> Trennung im Labormaßstab auf Basis der Filmtheorie vorgestellt. Ziel dieser Korrelation ist es, experimentelle Versuchsergebnisse zu beschreiben und nach Möglichkeit vorherzusagen. Als Grundlage für die Korrelation dienen die Versuchsergebnisse, die in Abschnitt 4.2.2.1 (Kondensationsversuche mit Teflon AF2400-PEI) vorgestellt wurden.

### 4.2.3.1 Stofftransport an die Membran heran

Aufgrund der Selektivität einer Membran wird die Komponente, die von ihr zurückgehalten wird, an der Membran aufkonzentriert. Diese Komponente muss dann wieder in die Kernströmung der zu trennenden Lösung zurücktransportiert werden. Dies kann nur mittels Diffusion erfolgen. Im stationären Zustand stellt sich ein Gleichgewicht zwischen konvektivem Antransport und diffusivem Abtransport ein, welches zu einer Ausbildung eines Konzentrationsprofils in der feedseitigen Grenzschicht führt (siehe Abbildung 4.21). Dieses Phänomen wird Konzentrationspolarisation genannt [4]. Da die Konzentrationspolarisation einer der wichtigsten Einflussfaktoren auf die Effizienz von Membrantrennverfahren ist, ist die Vorhersage des Ausmaßes der Konzentrationspolarisation von entscheidender Bedeutung bei der Auslegung von Membrantrennverfahren. Die Konzentrationsüberhöhung an der Membran kann aus einer Bilanz über ein differentielles Volumenelement an der Membran hergeleitet werden.



**Abbildung 4.21:** Konzentrationspolarisation.

$$J_{\text{CO}_2} = \frac{D_{\text{A,B}}}{\delta} \ln \left( \frac{w_m - w_p}{w_f - w_p} \right) \quad (4.1)$$

Gleichung (4.1) stellt das Ergebnis der sogenannten Filmtheorie dar und beschreibt den Einfluss der Konzentrationspolarisation auf den Permeatfluss. Geht man davon aus, dass die Grenzschichtdicke nur von den Überströmungsverhältnissen der Membran und nicht vom Permeatvolumenstrom abhängt, kann man statt der Grenzschichtdicke einen Stoffübergangskoeffizienten  $k$  einführen. Diese Größe kann aus dem binären Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{A,B}}$  und der Dicke der laminaren Grenzschicht  $\delta$  ermittelt werden:

$$k = \frac{D_{\text{A,B}}}{\delta} \quad (4.2)$$

Aus Gleichungen (4.1) und (4.2) erhält man nach Substitution und Umformung die folgende Beziehung mit der die an der Membranoberfläche herrschende Konzentration  $w_m$  ermittelt werden kann. Gleichung (4.3) zeigt, dass die Konzentration für den gelösten Stoff an der Membranoberfläche vom Permeatfluss durch die Membran  $J_{\text{CO}_2}$ , dem feedseitigen Stoffübergangskoeffizienten  $k$ , der Feed-  $w_f$  und der Permeatzusammensetzung  $w_p$  abhängig ist:

$$w_m = (w_f - w_p) \cdot e^{\frac{J_{\text{CO}_2}}{k}} + w_p \quad (4.3)$$

Die Kenntnis der an der Membranoberfläche herrschenden Konzentration ist Voraussetzung für die Korrelation des Stofftransportes durch die Membran. Diese Größe lässt sich experimentell nicht bestimmen. Es ist jedoch möglich einen von den Stoffeigenschaften des zu trennenden Gemisches, den Strömungsverhältnissen im Membranmodul und der Geometrie des Moduls abhängigen Stoffübergangskoeffizienten  $k$  mit Hilfe von geeigneten Sherwood-Beziehungen mathematisch zu ermitteln. Mit Hilfe dieser Größe ist es möglich die Konzentration an der Membranoberfläche zu bestimmen. Mit dem hier verwendeten Membranmodul werden Membranen mit einem Durchmesser von  $d = 40$  mm in einem Strömungs-

kanal mit einer konstanten Höhe von  $h = 2 \text{ mm}$  von dem zu trennenden Feedgemisch überströmt. Für die laminare Überströmung einer kreisförmigen Membranoberfläche, wie es bei den durchgeführten Kondensationsversuchen der Fall war, existiert jedoch keine Sherwood-Beziehung für die Beschreibung des Stoffüberganges. Zur Abschätzung des feedseitigen Stoffüberganges wurde deshalb die vereinfachende Annahme getroffen, dass die Strömungsverhältnisse im Membranmodul durch eine laminar überströmte Platte, die mit einer nicht konstanten Strömungsgeschwindigkeit überströmt wird, angenähert werden können. Die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit in Strömungsrichtung wird dabei gemäß der Veränderung des Strömungsquerschnittes in Strömungsrichtung berücksichtigt. Die Herleitung einer Berechnungsgleichung für die Bestimmung des feedseitigen Stoffübergangskoeffizienten für das hier verwendete Membranmodul wird im Folgenden beschrieben.

Für eine laminar überströmte Platte existiert die folgende Sherwood Beziehung für die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten [4,13]:

$$\text{Sh} = \frac{k \cdot L}{D_{A,B}} = 0,646 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (4.4)$$

Aus Gleichung (4.4) lässt sich die folgende Beziehung für den Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von den Gemischeigenschaften, der Strömungsgeschwindigkeit und der Ortskoordinate ableiten:

$$k(x) = 0,646 \cdot (\nu \cdot D_{A,B}^2)^{1/3} \cdot \left( \frac{w(x)}{\nu \cdot x} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient für die Diffusion eines in einem Lösungsmittel gelösten Stoffes kann nach der Wilke-Chang Korrelation [27] berechnet werden. Mit Hilfe dieser Korrelation lässt sich der binäre Diffusionskoeffizient  $D_{A,B}$  bei einer Temperatur  $T$  aus der Molmasse  $M_B$ , der Viskosität  $\nu_B$  und dem Assoziationsfaktor  $\varphi$  des Lösungsmittels und dem molaren Volumen des gelösten Stoffes  $V_A$  ermitteln:

$$D_{A,B} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\varphi \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\nu_B \cdot V_A^{0,6}} \quad (4.6)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit des zu trennenden Gemisches kann, wie Gleichung (4.7) zeigt, aus dem Feedmassenstrom  $\dot{m}$ , der Gemischdichte  $\rho$  und dem Strömungsquerschnitt  $A$  berechnet werden. Die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit des zu trennenden Gemisches in Strömungsrichtung wird durch die Veränderung des Strömungsquerschnittes in Strömungsrichtung berücksichtigt. Für die gegebene Geometrie des Membranmoduls lässt sich die folgende Beziehung für Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der Ortskoordinate ableiten:

$$w(x) = \frac{\dot{m}}{\rho(T,P) \cdot A(x)} = \frac{\dot{m}}{\rho(T,P) \cdot 2 \cdot h \cdot \sqrt{x \cdot d - x^2}} \quad (4.7)$$

Für die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten wird die vereinfachende Annahme getroffen, dass kein Geschwindigkeitsprofil sich senkrecht zur Strömungsrichtung über den Strömungsquerschnitt ausbildet. D.h. dass die Strömungsgeschwindigkeit über den gesamten Strömungsquerschnitt konstant ist, und nur von der Ortskoordinate abhängig ist. Unter dieser

Voraussetzung lässt sich die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Ortskoordinate durch die folgende Beziehung beschreiben:

$$k(x) = 0,646 \cdot (\nu \cdot D_{A,B}^2)^{1/3} \cdot \left( \frac{\dot{m}}{\nu \cdot x \cdot \rho \cdot 2 \cdot h \cdot \sqrt{x \cdot d - x^2}} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann ein mittlerer Stoffübergangskoeffizient  $k$  berechnet werden, mit dem der feedseitige Stoffübergang beschrieben werden kann. Mit diesem Parameter lässt sich dann die an der Membranoberfläche einstellende Konzentration für den gelösten Stoff  $w_m$  mit Hilfe von Gleichung (4.3) berechnen. Diese Größe dient dann als Eingangsparameter für die Berechnung des Stofftransportes von  $\text{CO}_2$  und  $\alpha$ -TCA durch die Membran, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

#### 4.2.3.2 Stofftransport durch die Membran

Zur Beschreibung des Stofftransportes durch die Membran wird der Transport des  $\text{CO}_2$  und des  $\alpha$ -TCA durch die Membran separat voneinander betrachtet. Bei der Reinstoffpermeation ist der  $\text{CO}_2$ -Transport durch die Membran direkt proportional zur angelegten transmembranen Druckdifferenz. Eigene Untersuchungen haben dieses Verhalten bestätigt. Die Proportionalitätskonstante  $P_{\text{CO}_2}$  ist dabei gleich der  $\text{CO}_2$ -Permeabilität der Membran bei den entsprechenden Versuchsbedingungen:

$$J_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} \cdot \Delta P \quad (4.9)$$

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass der Transport von  $\text{CO}_2$  durch die Membran in der Anwesenheit von  $\alpha$ -TCA beeinträchtigt wird und, dass mit zunehmender  $\alpha$ -TCA-Feedkonzentration eine immer größere transmembrane Druckdifferenz eingestellt werden muss, um einen konstanten Permeatfluss zu erzielen (siehe Kap 4.2.2.1). Dieses Verhalten wurde auch von Gerald et al. [28] beobachtet. Zur korrekten Beschreibung des Lösungsmittelflusses durch eine Membran in der Anwesenheit eines gelösten Stoffes schlug Gerald et al. vor einen von der an der Membranoberfläche herrschende Konzentration abhängigen Korrekturfaktor  $\Lambda$  einzuführen. Mit Hilfe dieses aus experimentellen Daten zu ermittelnden Parameters war es möglich den Lösungsmittelfluss korrekt wiederzugeben. Die Korrektur des  $\text{CO}_2$ -Permeatflusses wird im Rahmen dieser Korrelation auch auf diese Weise durchgeführt. Zur Beschreibung des  $\text{CO}_2$ -Permeatflusses in der Anwesenheit von  $\alpha$ -TCA ändert sich Gleichung (4.9) damit wie folgt:

$$J_{\text{CO}_2} = \Lambda(w_m) \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot \Delta P \quad (4.10)$$

Der  $\alpha$ -TCA Transport durch die Membran erfolgt aufgrund von einer Konzentrationsdifferenz über die Membran. Gemäß dem Lösungs-Diffusions-Modell ist der Transport des  $\alpha$ -TCA durch die Membran proportional zur Konzentrationsdifferenz über die Membran. Die Proportionalitätskonstante entspricht in diesem Fall der  $\alpha$ -TCA-Permeabilität  $B$  der Membran (Gleichung 4.11). Dieser experimentell zu ermittelnde Parameter ist eine wichtige Größe die zur Korrelation der Versuchsergebnisse benötigt wird. Die Bestimmung dieses Parameters aus den experimentellen Daten wird in Abschnitt 4.2.3.3 beschrieben.

$$J_s = B(w_m) \cdot (c_m - c_p) \quad (4.11)$$

### 4.2.3.3 Bestimmung der Korrelationsparameter

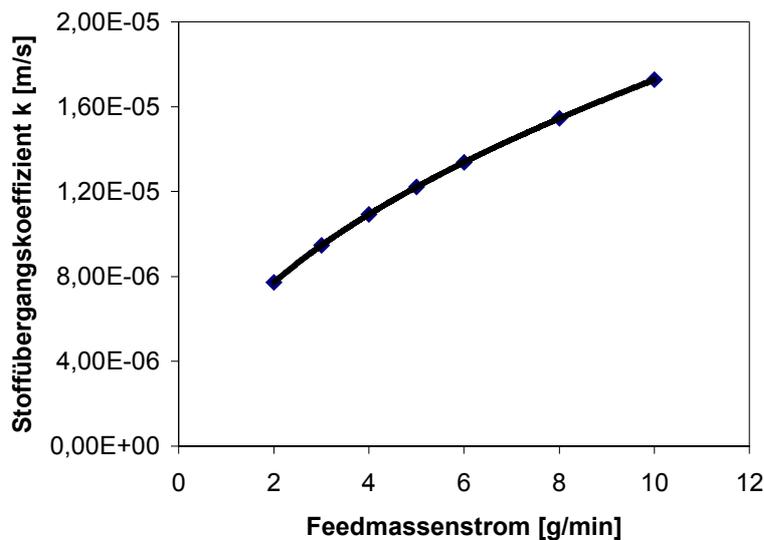
Die Abtrennung von  $\alpha$ -TCA aus  $\text{CO}_2$  wurde mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  für  $\alpha$ -TCA-Feedkonzentrationen von 0,4, 0,9, 1,5 und 2,8 Gew% untersucht. Aus den aufgenommenen Versuchsdaten wurden die folgenden für die Modellierung notwendigen Modellparameter ermittelt: Der mittlere feedseitige Stoffübergangskoeffizient  $k$ , der Korrekturfaktor  $\Lambda$  für die Beschreibung der  $\text{CO}_2$ -Permeation in Anwesenheit von  $\alpha$ -TCA und die Membrankonstante  $B$ . Die zur Ermittlung dieser Modellparameter benötigte Reinstoffeigenschaften und Stoffeigenschaften des  $\alpha$ -TCA- $\text{CO}_2$  Gemisches sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Im Folgenden wird auf die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten  $k$ , des Korrekturfaktors  $\Lambda$  und der Membrankonstanten  $B$  eingegangen.

**Tabelle 4.2:** Eigenschaften des  $\alpha$ -TCA- $\text{CO}_2$  Stoffsystems bei 200 bar und  $50^\circ\text{C}$ .

Binärer Diffusionskoeffizient $D_{A,B}$ [m <sup>2</sup> /s]	$5,6 \cdot 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s
$\text{CO}_2$ -Permeabilität $P_{\text{CO}_2}$ [kg/(m <sup>2</sup> ·s·bar)]	0,01481972
Kinematische Viskosität für $\text{CO}_2$ $\nu$	0,068674 cP
Molares Volumen für $\alpha$ -TCA $V_A$	492,43 [cm <sup>3</sup> /mol]

#### Stoffübergangskoeffizient $k$

Für die gegebene Geometrie des Membranmoduls wurde ein mittlerer Stoffübergangskoeffizient für unterschiedliche Feedmassenströme mit Hilfe von Gleichung 4.8 berechnet. Bei der Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit der Fluiden Phase wurde zur Vereinfachung angenommen, dass die Dichte des  $\alpha$ -TCA- $\text{CO}_2$ -Gemisches durch die Reinstoffdichte des  $\text{CO}_2$  bei 200 bar und  $50^\circ\text{C}$  angenähert werden kann. Des Weiteren wurde die Veränderung des Feedstroms und dessen Anreicherung an  $\alpha$ -TCA beim Durchströmen des Moduls bei der Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten nicht berücksichtigt.



**Abbildung 4.22:** Abhängigkeit des mittleren feedseitigen Stoffübergangskoeffizienten vom Feedmassenstrom bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$ .

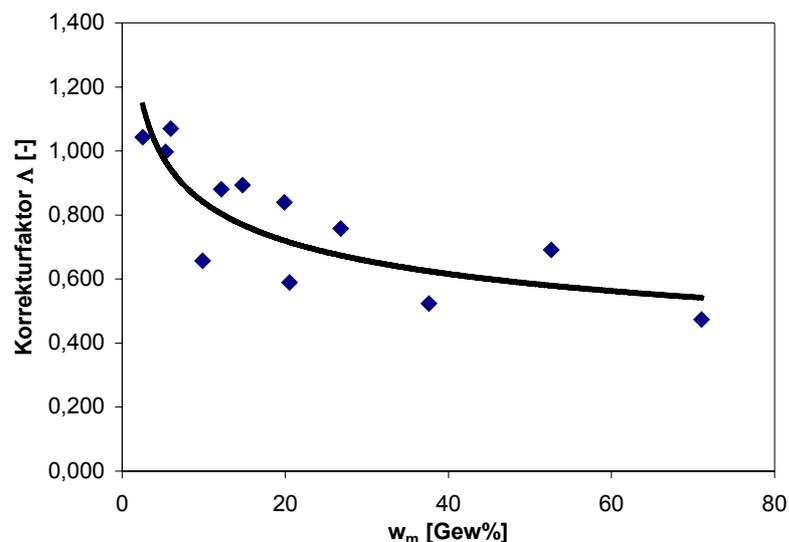
Abbildung 4.22 zeigt die berechnete Abhängigkeit des mittleren Stoffübergangskoeffizienten vom Feedmassenstrom für Feedmassenströme zwischen 2 und 10 g/min. Die Kondensationsversuche wurden bei Feedmassenströmen zwischen 2,5 und 4,6 g/min durchgeführt. Bei diesen Flussraten lag der mittlere Stoffübergangskoeffizient zwischen  $0,9$  und  $1,2 \cdot 10^{-5}$  m/s. Die Berechnung der an der Membranoberfläche herrschende  $\alpha$ -TCA-Konzentration erfolgte mit Hilfe dieser Stoffübergangskoeffizienten.

### Korrekturfaktor $\Lambda(w_m)$

Zur Korrelation des  $\text{CO}_2$ -Transportes durch die Membran in Anwesenheit von  $\alpha$ -TCA wird der Korrekturfaktor in Abhängigkeit von der an der Membranoberfläche herrschende Konzentration benötigt. Zur Berechnung dieser Funktion wurde die an der Membranoberfläche herrschende  $\alpha$ -TCA-Konzentration  $w_m$  mit Hilfe von Gleichung (4.3) für jeden gemessenen Datenpunkt aus den Versuchsdaten und dem ermittelten mittleren Stoffübergangskoeffizienten berechnet. Anschließend wurde der Korrekturfaktor für jeden Datenpunkt aus der Membranpermeabilität  $P_{\text{CO}_2}$ , der eingestellten transmembranen Druckdifferenz  $\Delta P$  und dem experimentell ermittelten  $\text{CO}_2$ -Permeatfluss  $J_{\text{CO}_2}$  mit Hilfe von Gleichung (4.10) ermittelt. Abschließend wurde der ermittelte Korrekturfaktor als Funktion der an der Membranoberfläche herrschende Konzentration aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Der funktionale Zusammenhang zwischen dem Korrekturfaktor und der an der Membranoberfläche herrschende Konzentration lässt sich mit Hilfe der folgenden Potenzfunktion beschreiben:

$$\Lambda = 1,4051 \cdot w_m^{-0,2235} \quad (4.12)$$

Mit Hilfe dieser Funktion ist es möglich den  $\text{CO}_2$ -Transport durch die Membran zu beschreiben und korrelieren. Auf die Ergebnisse der Korrelation des  $\text{CO}_2$ -Transportes durch die Teflon AF2400-PEI Membran und die Genauigkeit mit der der  $\text{CO}_2$ -Fluss wiedergegeben werden kann wird in Kapitel 4.2.3.4 eingegangen.



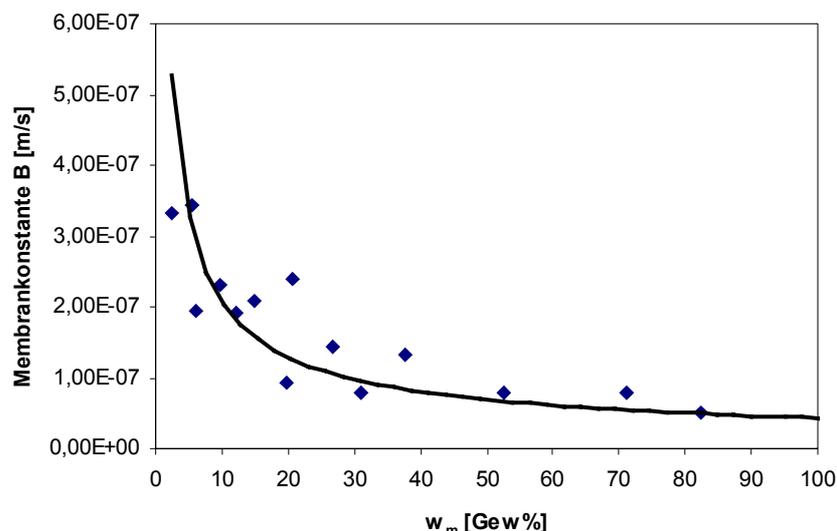
**Abbildung 4.23:** Abhängigkeit des Korrekturfaktors von der an der Membranoberfläche herrschenden  $\alpha$ -TCA-Konzentration bei 200 bar und  $50^\circ\text{C}$ .

## Membrankonstante B

Wie in Abschnitt 4.2.3.2 beschrieben wird eine Membrankonstante B zur Korrelation des  $\alpha$ -TCA-Transportes durch die Membran benötigt. Die Membrankonstante wurde aus dem experimentell gemessenen  $\alpha$ -TCA-Fluss durch die Membran und der Konzentrationsdifferenz über die Membran mit Hilfe von Gleichung (4.11) berechnet. Die Konzentrationsdifferenz wurde aus der  $\alpha$ -TCA-Konzentration an der Membranoberfläche und der  $\alpha$ -TCA-Konzentration im Permeat gebildet. In Abbildung 4.24 ist die Abhängigkeit der ermittelten Membrankonstanten von der  $\alpha$ -TCA-Konzentration an der Membranoberfläche dargestellt. Der funktionale Zusammenhang zwischen der  $\alpha$ -TCA-Konzentration an der Membranoberfläche und dem Membrankonstanten kann mittels der folgenden Potenzfunktion beschreiben werden.

$$B = 1 \cdot 10^{-6} \cdot w_m^{-0,6782} \quad (4.13)$$

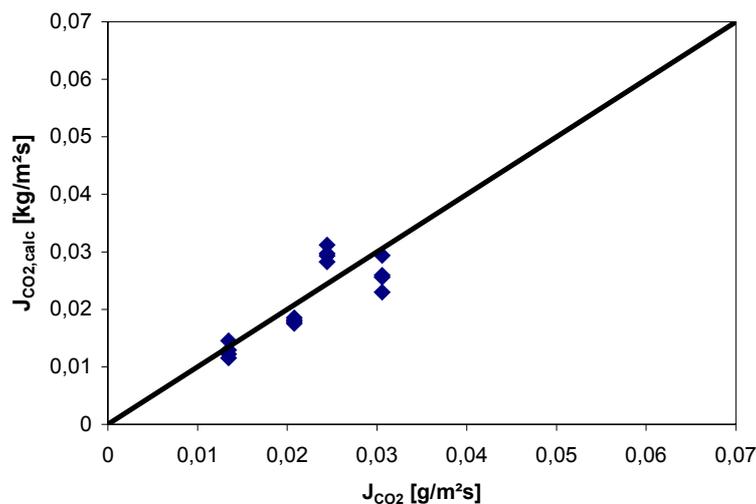
Das in Abbildung 4.24 dargestellte Ergebnis zeigt, dass die  $\alpha$ -TCA-Permeabilität der Teflon AF2400-PEI Membran genau wie die  $\text{CO}_2$ -Permeabilität von der  $\alpha$ -TCA-Konzentration an der Membranoberfläche abhängig ist. Die  $\alpha$ -TCA-Permeabilität nimmt mit zunehmender  $\alpha$ -TCA an der Membranoberfläche ab. Das bedeutet, dass der Widerstand gegen den Transport des  $\alpha$ -TCA durch die Membran mit zunehmender  $\alpha$ -TCA-Konzentration an der Membranoberfläche größer wird. Dieses Verhalten wurde auch von Drews et al [29] beobachtet. Sie untersuchten die Reinigung jodhaltiger Spülwasser aus der Röntgenkontrastmittelproduktion mittels Nanofiltration. Sie erklärten diese Beobachtung durch das Adsorptionsverhalten der von der Membran zurückzuhaltenden Moleküle an der Membranoberfläche. Es scheint möglich zu sein, dass mit zunehmender Feedkonzentration eine Abschirmung von weiteren Molekülen durch die Polarität der bereits adsorbierten Moleküle stattfindet, was zu einer niedrigeren Permeabilität für den gelösten Stoff führt. Um zu beurteilen, ob das hier beobachtete Verhalten auch auf diese Weise erklärt werden kann, benötigt man Information zum Sorptions-/Adsorptionsverhalten von  $\alpha$ -TCA auf einer Teflon AF2400-PEI Membran.



**Abbildung 4.24:** Abhängigkeit der Membrankonstanten B von der  $\alpha$ -TCA-Konzentration an der Membranoberfläche für eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei 200 bar und 50°C.

#### 4.2.3.4 Vergleich der Korrelationsergebnisse mit experimentellen Daten

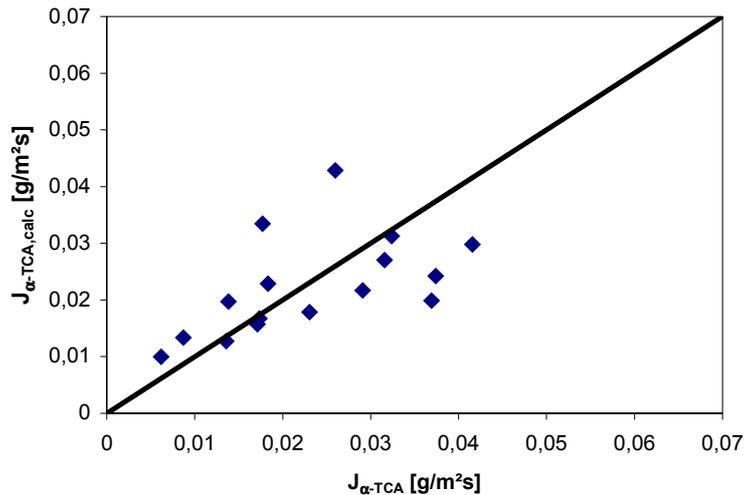
Auf Basis des in Abschnitt 4.2.3.1 und 4.2.3.2 beschriebenen Korrelationsansatzes und mit Hilfe der in Abschnitt 4.2.3.3 ermittelten Parameter wurden die Permeation von CO<sub>2</sub> und  $\alpha$ -TCA durch eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran korreliert. Abbildung 4.25 bzw. 4.26 zeigt einen Vergleich der mit Hilfe des Korrelationsansatzes berechneten und experimentell ermittelten spezifischen CO<sub>2</sub>-Permeatflüsse bzw.  $\alpha$ -TCA-Flüsse durch die 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran. Bezüglich der CO<sub>2</sub>-Permeation gibt es eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Korrelationsergebnissen. Die mittlere Abweichung zwischen dem berechneten und dem experimentell gemessenen CO<sub>2</sub>-Permeatfluss beträgt 15 %.



**Abbildung 4.25:** Vergleich der mit Hilfe des Korrelationsansatzes berechneten und experimentell ermittelten spezifischen CO<sub>2</sub>-Permeatflüsse durch eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei 200 bar und 50°C.

Der in Abbildung 4.26 dargestellten Vergleich zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten spezifischen  $\alpha$ -TCA-Permeatfluss zeigt, dass das Model die gemessenen Versuchsergebnisse nicht sehr gut wiedergibt. Die mittlere Abweichung zwischen dem berechneten und dem experimentell gemessenen  $\alpha$ -TCA-Permeatfluss beträgt in diesem Fall 33 %. Der Grund für die schlechte Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und den Korrelationsergebnissen liegt vermutlich darin, dass die Änderung des Feedmassenstroms und die Aufkonzentrierung der Feedlösung beim durchströmen des Membranmoduls bei der hier vorgestellten Modellierung nicht berücksichtigt wurden. Zur Optimierung der Modellierung sollte diese Veränderung des Feedstroms beim Durchströmen des Membranmoduls mitberücksichtigt werden. Des weiteren stellt die Berechnung des feedseitigen Stoffübergangskoeffizienten die größte Unsicherheit bei diesem Modellierungsansatz dar. Die Annäherung der Strömungsverhältnisse im Membranmodul durch eine Kanalströmung wäre ein weiterer Ansatz zur genaueren Bestimmung des feedseitigen Stoffübergangskoeffizienten.

Trotz der moderaten Übereinstimmung zwischen den Versuchs- und Modellierungsergebnissen zeigt diese Aufführung, dass eine Korrelation der  $\alpha$ -TCA-CO<sub>2</sub>-Trennung im Labormaßstab prinzipiell möglich ist. Mit den hier dargestellten Ergebnissen kann eine grobe Vorhersage über die  $\alpha$ -TCA-CO<sub>2</sub>-Trennung mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C für  $\alpha$ -TCA-Konzentrationen im Feed von 0,4 bis 2,8 Gew% gemacht werden.



**Abbildung 4.26:** Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten  $\alpha$ -TCA-Flüsse durch eine 5fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei 200 bar und 50°C.

### 4.3 Untersuchungen im Pilotmaßstab

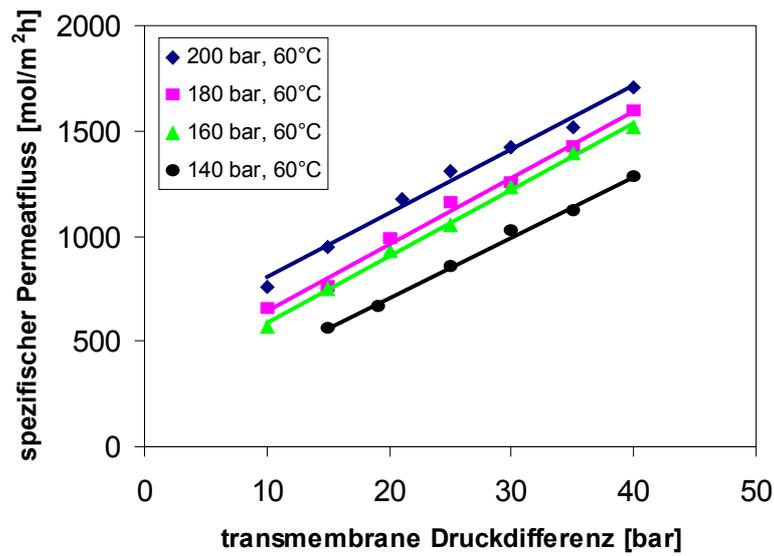
Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen zeigten, dass eine Trennung des Sanddornöl-CO<sub>2</sub>-Gemisches mit einer Celluloseacetat-Membran möglich ist und, dass die Abtrennung von Reisöl und  $\alpha$ -TCA aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit Teflon AF2400-PEI Membranen durchgeführt werden kann. Im Rahmen des zweiten Projektabschnittes sollten diese drei Trennprobleme im Pilotanlagenmaßstab durchgeführt werden, um den Einfluss einer Maßstabsvergrößerung auf die CO<sub>2</sub>-Regenerierung mittels Membranen zu untersuchen. Hierzu wurde die Membrantasche in den Lösungsmittelkreislauf der Membran-Pilotanlage integriert und in Betrieb genommen. Zur Überprüfung der Funktionalität der Membrantasche und die Durchführbarkeit des Prozesses wurden im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen im Pilotanlagenmaßstab wiederholt. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt und diskutiert. In Abschnitt 4.3.1 werden auf die Ergebnisse der Untersuchungen mit den Teflon AF2400 Membranen eingegangen. Die mit den Celluloseacetat-Membranen erzielten Versuchsergebnissen werden in Kapitel 4.3.2 gezeigt.

#### 4.3.1 Teflon AF2400-PEI Membranen

##### 4.3.1.1 CO<sub>2</sub>-Permeationsmessungen

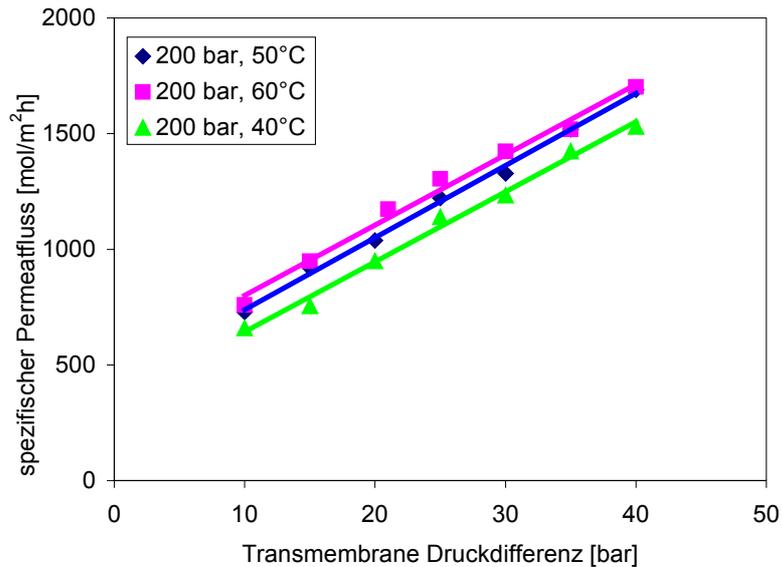
Das CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten von 5fach und 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen wurde im Pilotmaßstab untersucht. Bei den verwendeten Membranen handelte es sich um Membranen, die durch 5- bzw. 8facher Beschichtung mit einer 0,9 Gew%igen Teflon AF2400-Lösung hergestellt wurden. Bei diesen Messungen wurden 2 Membrankissen in die Membrantasche eingebaut, sodass die aktive Membranfläche 200 cm<sup>2</sup> betrug. CO<sub>2</sub>-Permeationsversuche wurden bei Drücken von 140, 160, 180 und 200 bar für Temperaturen von 40, 50 und 60°C durchgeführt. Der sich einstellende CO<sub>2</sub>-Permeatfluss wurde in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz gemessen. Aufgrund von diversen anfänglichen Schwierigkeiten bei der Inbetriebnahme der Pilotanlage mussten die meisten der mit den 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen gewonnenen Versuchsdaten verworfen werden. Probleme bei der Temperaturregelung und der Flussmessung führten zu ungenauen Messergebnissen. Es werden im Folgenden lediglich auf die Ergebnisse der Messungen mit den 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen eingegangen.

Abbildung 4.27 zeigt den gemessenen spezifischen CO<sub>2</sub>-Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 60°C und Drücken von 140 – 200 bar für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran. Ein linearer Anstieg des spezifischen CO<sub>2</sub>-Permeatflusses ist mit zunehmender transmembranen Druckdifferenz deutlich zu erkennen. Weiterhin erkennt man, dass der Permeatfluss durch die Membran mit zunehmendem Feeddruck ansteigt. Dieses Verhalten lässt sich durch die Zunahme der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in Teflon AF2400 mit steigendem Druck erklären. Ähnliche Beobachtungen zur Druckabhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Permeationsverhaltens wurden bereits bei Untersuchungen im Labormaßstab gemacht.



**Abbildung 4.27:** Spezifischer CO<sub>2</sub>-Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 60°C und Drücke von 140 – 200 bar für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran.

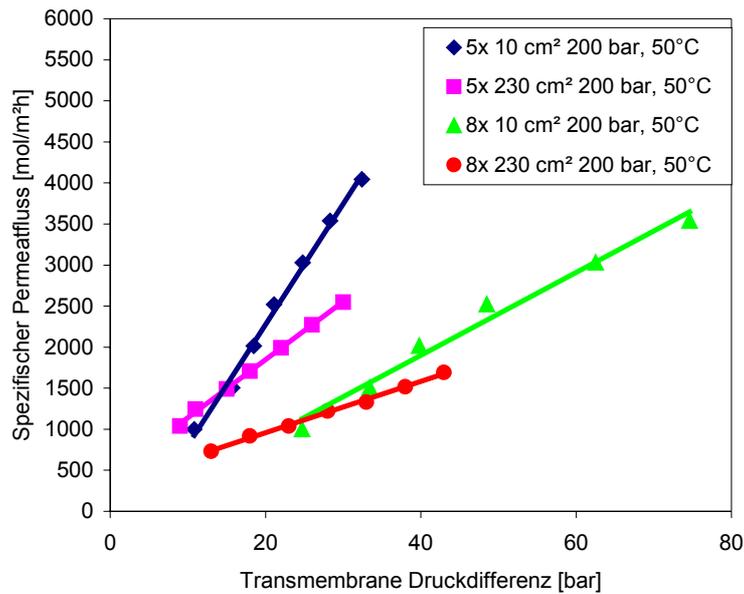
Abbildung 4.28 zeigt die Temperaturabhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Permeationsverhaltens einer 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40, 50 und 60°C. Auch in diesem Fall steigt der spezifische CO<sub>2</sub>-Permeatfluss linear mit zunehmender transmembranen Druckdifferenz an. Man erkennt weiterhin, dass der spezifische Permeatfluss durch die Membran geringfügig mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die Zunahme in der Permeabilität kann auf die Temperaturabhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Diffusion zurückgeführt werden. Mit zunehmender Temperatur steigt der Diffusionskoeffizient von CO<sub>2</sub> im Polymer, sodass der Transportwiderstand für die Permeation von CO<sub>2</sub> durch die Membran mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei konstanter transmembranen Druckdifferenz führt dies zu einem höheren CO<sub>2</sub>-Permeatfluss bei höheren Temperaturen. Dieses Verhalten wurde auch von Sartorelli [6] beobachtet, die die Abtrennung von  $\alpha$ -TCA aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit Hilfe einer Teflon AF2400 Membran in einem Rohrmodul untersuchte.



**Abbildung 4.28:** Spezifischer CO<sub>2</sub>-Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40, 50 und 60°C für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran.

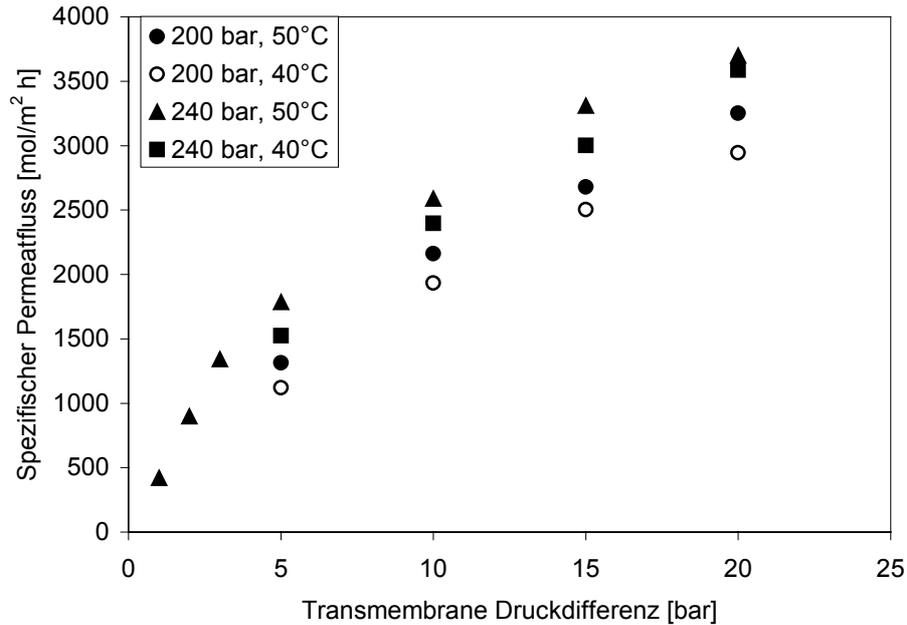
Abbildung 4.29 zeigt einen Vergleich der im Labor- und Pilotmaßstab gemessenen CO<sub>2</sub>-Permeatflussraten für 5fach und 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 50°C. Die gemessenen CO<sub>2</sub>-Permeatflüsse im Labor- und Pilotmaßstab sind zwar von der gleichen Größenordnung, man erkennt aber, dass geringere Permeabilitäten im Pilotmaßstab gemessen wurden. Eine mögliche Ursache für die unterschiedliche gemessene Permeabilitäten könnte durch den Strömungswiderstand innerhalb der Membrankissen erklärt werden. Beim Durchströmen des Polyester-Spacermaterials könnten Druckverlusten bei höheren Permeatflussraten auftreten und somit zu den geringeren Permeabilitäten führen. Die Tatsache, dass die verwendeten Membranen durch eine manuelle Beschichtung hergestellt wurden und somit unterschiedliche Eigenschaften aufweisen könnten, kann ein weiterer Grund für die Abweichungen zwischen den im Labor- und Pilotmaßstab gemessenen Permeabilitäten sein.

Weiterhin fällt auf, dass der im Pilotmaßstab aufgenommene spezifische Permeatfluss linear mit steigender transmembranen Druckdifferenz ansteigt, aber, dass die aufgenommenen Kurven nicht durch den Ursprung verlaufen. Bei einer Extrapolation auf eine Druckdifferenz von 0 bar wird die Ordinatenachse bei einem Wert von 500 mol/(m<sup>2</sup>h) geschnitten, sodass eine Kurzschlussströmung vermutlich vorliegt. Da eine Leckage im Dichtungssystem zwischen den Membrankissen ausgeschlossen werden konnte, könnte auf eine Undichtigkeit der Membrankissen geschlossen werden.



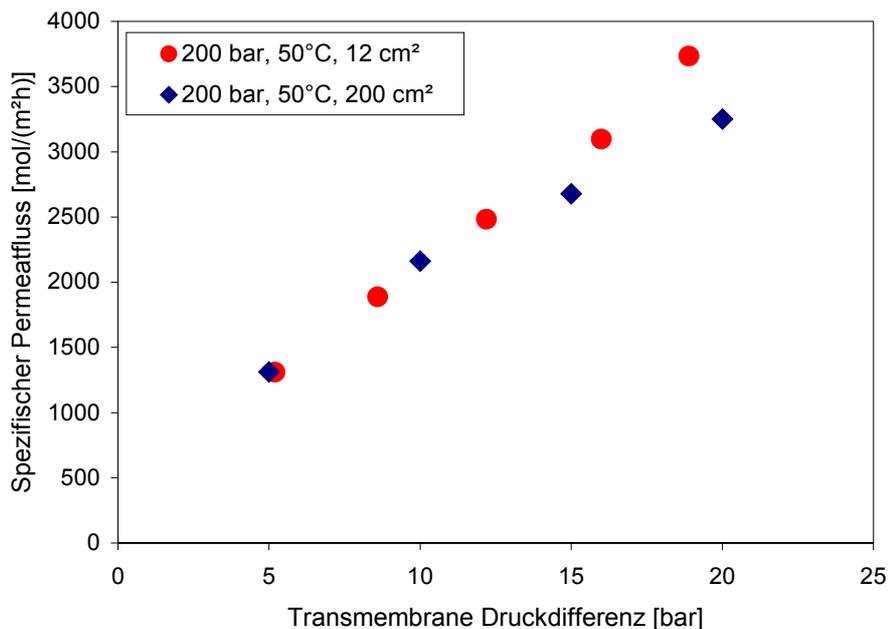
**Abbildung 4.29:** Spezifischer Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz für 5fach und 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen bei aktiven Membranflächen von 10 cm<sup>2</sup> und 230 cm<sup>2</sup>.

CO<sub>2</sub>-Permeationsmessungen wurden mit 2fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen bei Drücken von 200 und 240 bar und Temperaturen von 40 und 50°C durchgeführt. Bei den eingesetzten Membrankissen handelte es sich um maschinell verschweißte Membranen die nach der in Kapitel 3.4 vorgestellten Beschichtungsmethode hergestellt wurden. Abbildung 4.30 stellt die Ergebnisse der Permeationsmessungen grafisch dar. Sowohl bei den Isobaren von 200 bar, als auch bei denen von 240 bar Feeddruck wurden bei 40°C stets niedrigere Permeabilitäten als bei 50°C gemessen. Ebenso wurden bei allen Messungen der 40°C-Isothermen, als auch bei denen der 50°C-Isothermen bei 200 bar Feeddruck geringere Permeabilitäten gemessen werden, als bei 240 bar Feeddruck. Für die getesteten Teflon AF2400-PEI Membranen nimmt die Permeabilität mit steigender Temperatur und steigendem Druck zu. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass sich das CO<sub>2</sub> mit zunehmendem Druck besser im Polymer löst, was zu einem besseren Transport des CO<sub>2</sub> durch die Membran führt und dass eine Temperaturerhöhung in einer Vergrößerung des CO<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizienten im Polymer resultiert. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Kulcke [5] gemacht. Er beobachtete bei CO<sub>2</sub>-Permeationsversuchen an Membranen mit einer aktiven Trennschicht aus Teflon AF2400 bei Drücken <60 bar mit steigender Temperatur abnehmende Flüsse und bei Drücken >60 bar ein umgekehrtes Verhalten, was durch eine Überlagerung der Temperaturabhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizienten und der Temperaturabhängigen CO<sub>2</sub>-Löslichkeit im Membranpolymer erklärbar ist [30]. Anhand der Messreihe bei 240 bar und 50°C erkennt man, dass der spezifische Permeatfluss nicht linear mit zunehmender transmembranen Druckdifferenz zunimmt. Dieses nicht lineare differenzdruckabhängige Permeationsverhalten lässt sich durch einen über den Radius der Membrankissen zunehmenden Strömungswiderstand in den Spacern erklären. Bei hohen Druckdifferenzen drückt sich die Membran immer stärker in die kleinen Strömungskanäle der Spacer hinein, wodurch deren Strömungsquerschnitt verringert wird. Ähnliche Beobachtungen an Membrankissen derselben Konstruktionsart wurden auch von der GKSS auf dem Gebiet der Gastrennung gemacht [9]. Dort wurden Versuche durchgeführt, bei denen Druckmesssonden in die Membrankissen eingebaut wurden. Ergebnis dieser Untersuchung war, dass über den Radius der Membrankissen Druckverluste von bis zu 10 bar bei sehr durchlässigen Membranen bzw. hohen Strömungsgeschwindigkeiten auftreten können.



**Abbildung 4.30:** Spezifischer Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz für 2fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen bei einer aktiven Membranfläche von 200 cm<sup>2</sup>.

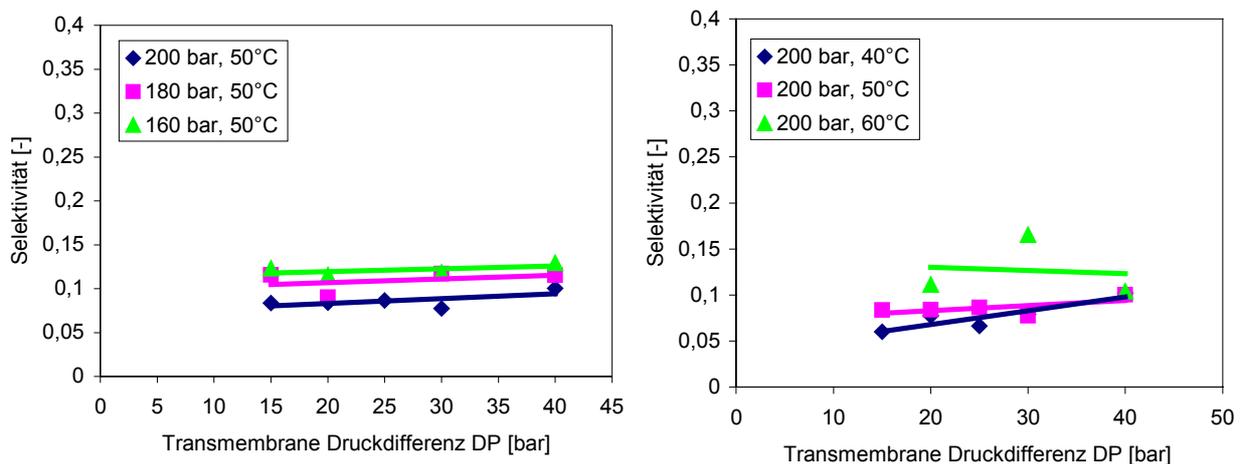
Abbildung 4.31 zeigt einen Vergleich des CO<sub>2</sub>-Permeationsverhaltens für eine 2fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei einer Temperatur von 50°C und einem Druck von 200 bar für Membranflächen von 12 und 200 cm<sup>2</sup>. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den im Labor- und Pilotanlagenmaßstab liegen in diesem Fall vor. Die bei diesen Messungen verwendeten Membranen wurden maschinell hergestellt und verschweißt. Hierdurch konnten Membranen mit deutlich gleichmäßigeren Eigenschaften hergestellt werden. Dies erklärt die sehr gute Übereinstimmung zwischen den hier gezeigten Versuchsdaten.



**Abbildung 4.31:** Spezifischer Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz für 2fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen bei 200 bar, 50°C für aktive Membranflächen von 10 cm<sup>2</sup> und 200 cm<sup>2</sup>.

#### 4.3.1.2 $\alpha$ -TCA-CO<sub>2</sub>-Trennung mit 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen

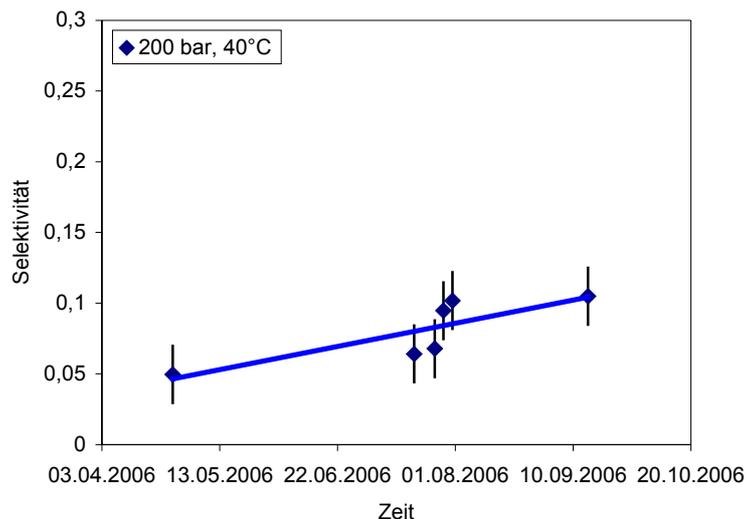
Zur Bestimmung der mit der Membrantasche erzielbaren Trennleistung wurde das  $\alpha$ -TCA-CO<sub>2</sub> Modellgemisch bei Drücken von 160, 180 und 200 bar und Temperaturen von 40, 50 und 60°C mit 2 8fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membrankissen getrennt. Die Untersuchungen wurden über einen Zeitraum von 5 Monaten durchgeführt, um zusätzlich die Langzeitstabilität der Membrankissen bei Dauerbeanspruchung zu untersuchen. Transmembrane Druckdifferenzen wurden zwischen 15 und 40 bar variiert.



**Abbildung 4.32:** Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 50°C und Drücken von 160, 180 und 200 bar (links) und bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40, 50 und 60°C (rechts) für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran.

In Abbildung 4.3.2 ist die gemessene Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz bei einer Temperatur von 50°C und Drücken von 160, 180 und 200 bar (links) und bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40, 50 und 60°C (rechts) für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran dargestellt. Mit zunehmendem Feeddruck und abnehmender Temperatur wurde eine Verbesserung der Selektivität beobachtet. Untersuchungen im Labormaßstab zeigten, dass die Selektivität sich mit zunehmender Feedkonzentration verbessert. Da die Löslichkeit von  $\alpha$ -TCA in CO<sub>2</sub> mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur steigt, kann die Abhängigkeit der Selektivität von Druck und Temperatur auf die  $\alpha$ -TCA-Feedkonzentration zurückgeführt werden.

Bei einer transmembranen Druckdifferenz von 15 bar, einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 40°C konnte eine Selektivität von 0,05 erzielt werden. Bei Untersuchungen, die im Labormaßstab durchgeführt wurden, wurden Selektivitäten < 0,1 bereits mit einer 5fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membran bei ähnlichen Versuchsbedingungen gemessen. Deutlich schlechtere Selektivitäten wurden somit im Pilotmaßstab erzielt. Die Ursache hierfür könnte auf die in Kapitel 4.3.1.1 bereits diskutierte Undichtigkeit der Membrankissen zurückgeführt werden.



**Abbildung 4.33:** Zeitliche Abhängigkeit der Selektivität für eine 8fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membran bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 40°C und einer transmembranen Druckdifferenz von 20 bar.

Zur Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit der Selektivität der Teflon AF2400-PEI Membran wurde im Rahmen des Langzeitversuchs eine Referenzselektivität bei einem Betriebspunkt bei 200 bar, 40°C und einer transmembranen Druckdifferenz von 20 bar zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessen. In Abbildung 4.33 ist die zeitliche Abhängigkeit der Referenzselektivität über den Versuchszeitraum von 5 Monaten dargestellt. Die mittlere Standardabweichung der gemessenen Selektivitäten, die im wesentlichen durch Schwankungen in der  $\alpha$ -TCA-Feedkonzentration verursacht wurde, ist als Fehlerindikator in das Diagramm eingetragen. Eine geringfügige Verschlechterung der Selektivität kann über den Versuchszeitraum von 5 Monaten beobachtet werden. Im Vergleich zu der im Labormaßstab gemessene Stabilität der Teflon AF2400-PEI Membranen, die bereits nach 20 Tagen ein deutlicher Abfall in der Trennleistung aufgewiesen haben, konnte hier eine deutlich verbesserte Stabilität nachgewiesen werden.

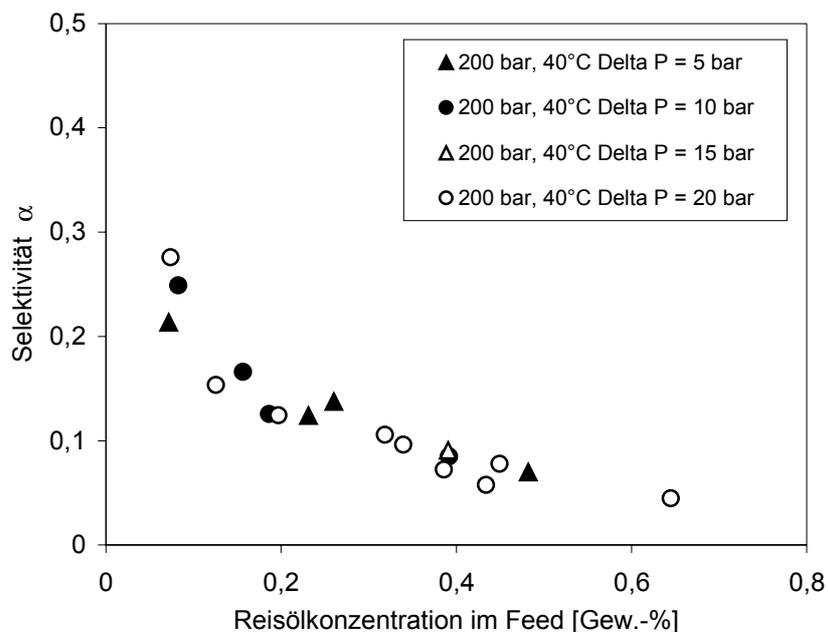
In Abbildung 4.34 ist ein Bild eines unbenutzten Membrankissens und ein Bild von einem der beim Langzeitversuch eingesetzten Membrankissen dargestellt. Ein Vergleich der Membrankissen zeigt, dass eine deutliche Veränderung in der Struktur der Membranoberfläche im Laufe des Langzeitversuchs aufgetreten ist. Beim Komprimieren der Versuchsanlage kommt es zunächst zum Aufquellen des Polymers durch das Einlösen des  $\text{CO}_2$  in die Membran. Beim anschließenden Anlegen der transmembranen Druckdifferenz zur Durchführung der Trennversuche ziehen sich die Membranen wieder zusammen, was zu der Ausbildung der Falten, die deutlich auf der Membranoberfläche zu sehen sind, führt. Eine Überprüfung der Membrankissen auf Dichtigkeit nach dem Langzeitversuch zeigte, dass sie an den Falten undicht waren. Es kann jedoch nicht eindeutig gesagt werden zu welchem Zeitpunkt diese Undichtigkeit der Membrankissen aufgetreten ist. Das in Abbildung 4.33 dargestellte Versuchsergebnis könnte eine Indikation dafür sein, dass die Undichtigkeit der Membrankissen während des Langzeitversuchs entstanden sind. Andererseits waren die gemessenen Selektivitäten von Anfang an deutlich schlechter als erwartet, sodass eine Beschädigung der Membrankissen bereits zu Beginn des Versuches nicht ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 4.34:** Bilder von einem unbenutzten Membrankissen (rechts) und von einem der beim Langzeitversuch eingesetzten Membrankissen (links).

#### 4.3.1.3 Reisöl-CO<sub>2</sub>-Trennung mit 2fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen

Nachdem Laboruntersuchungen gezeigt haben, dass Reisöl mit einer Teflon AF2400-PEI Membran aus überkritischem CO<sub>2</sub> abgetrennt werden kann, wurde dieses Trennproblem auch im Pilotanlagenmaßstab untersucht. Zur Durchführung dieser Trennung wurden 2fach beschichtete Teflon AF2400-Membranen eingesetzt. Ziel dieser Untersuchung war es, die Durchführbarkeit dieser Trennung im Pilotanlagenmaßstab zu überprüfen und die Abhängigkeit der Selektivität von der Reisölkonzentration im Feedgemisch zu untersuchen. Trennversuche wurden bei einem Druck von 200 bar, einer Temperatur von 40°C und transmembranen Druckdifferenzen von 5 bis 20 bar durchgeführt. Die Reisölkonzentration im Feedstrom wurde zwischen 0 und 0,6 Gew% variiert.



**Abbildung 4.35:** Abhängigkeit der Selektivität von der Reisölkonzentration im Feed bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 40°C für unterschiedlichen transmembranen Druckdifferenzen.

In Abbildung 4.35 ist die Abhängigkeit der Selektivität von der Reisölkonzentration im Feedgemisch bei unterschiedlichen transmembranen Druckdifferenzen dargestellt. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde kein Einfluss der transmembranen Druckdifferenz auf die Selektivität der Membran beobachtet. Eine eindeutige Abhängigkeit der Selektivität von der Reisölkonzentration im Feed ist jedoch erkennbar. Mit zunehmender Feedkonzentration nimmt die Selektivität ab und konvergiert gegen einen Wert von ca. 0,05 bei Reisölkonzentrationen im Feed von 0,6 Gew%. Feedkonzentrationen als höher 0,6 Gew% konnten aufgrund der geringen Löslichkeit des Reisöls im überkritischen CO<sub>2</sub> bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht realisiert werden. Wie Abbildung 3.9 (Kap. 3.2.3) zeigt, liegt die Löslichkeit von Reisöl in überkritischem CO<sub>2</sub> bei 200 bar und 40°C ungefähr in dieser Größenordnung. Eine ähnliche Abhängigkeit der Selektivität von der Konzentration des gelösten Stoffes im Feedstrom wurde bei der Trennung von  $\alpha$ -Tocopherolacetat und CO<sub>2</sub> im Labormaßstab beobachtet (Kap. 4.2.2.1). Dort wurde ebenfalls eine bessere Trennleistung mit zunehmender Feedkonzentration erzielt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann auf das Adsorptionsverhalten, bzw. die Löslichkeit von Reisöl und  $\alpha$ -Tocopherolacetat in Teflon AF2400 zurückgeführt werden, da es zu einer gegenseitigen Behinderung unter den adsorbierten Molekülen kommen kann. Bereits adsorbierte Moleküle schirmen dabei adsorbierende Moleküle ab, wodurch der Stofftransport durch die Membran beeinträchtigt wird [29]. Eine weitere Erklärung für dieses beobachtete Verhalten könnte sein, wie bereits in Kap. 4.2.2.1 diskutiert, dass mit zunehmender Feedkonzentration eine Sättigungskonzentration für den gelösten Stoff in der Membran erreicht wird, was bedeutet, dass die Permeabilität für den gelösten Stoff bei höheren Feedkonzentrationen konstant wird. Der Transport für den gelösten Stoff ist dann unabhängig von der Feedkonzentration.

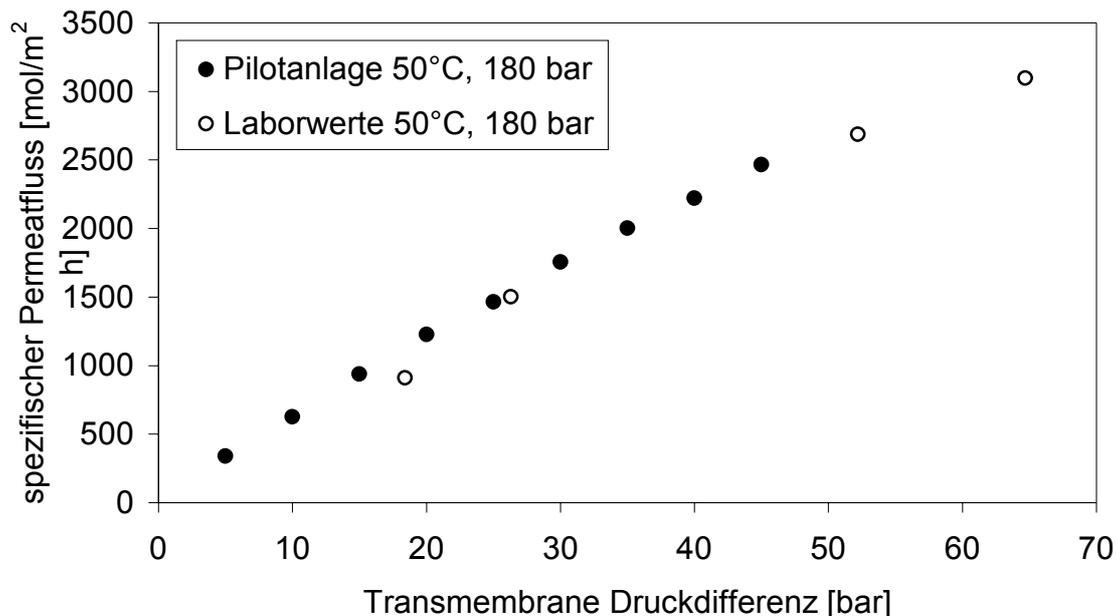
## **4.3.2 Celluloseacetat-Membran**

### **4.3.2.1 CO<sub>2</sub>-Permeationsmessungen**

Die einzige Membran mit der vielversprechende Versuchsergebnisse bei der Trennung des realen Systems Sanddornöl-CO<sub>2</sub> im Labormaßstab erzielt wurde, war die kommerziell erhältliche Celluloseacetat Membran der Firma Osmonics. Eine fehlerfreie Verschweißung der Celluloseacetat-Membranen mit der in Kapitel 3.4 beschriebenen, maschinellen Schweißmethode war leider nicht möglich. Untersuchungen haben gezeigt, dass Undichtigkeiten in der Schweißnaht auftreten, wenn die Celluloseacetat Membrankissen mit CO<sub>2</sub> beaufschlagt werden. Es hat sich herausgestellt, dass sich beim Schweißen eine instabile Verbindung zwischen der Celluloseacetat-Membran und dem Polyester-Spacermaterial bildet. Dies hatte zur Folge, dass Undichtigkeiten in der Schweißnaht während des Betriebs der Membran auftraten. Zur Abdichtung der Schweißnähte der Celluloseacetat-Membrankissen wurden diese nach dem Verschweißen zusätzlich mit Epoxidharz behandelt, um mögliche Fehlstellen in der Schweißnaht zu versiegeln. Durch diesen zusätzlichen Arbeitsschritt bei der Membrankissenanfertigung war es möglich dichte und fehlerfreie Celluloseacetat-Membrankissen herzustellen. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass sich die Membranfläche geringfügig reduziert. Eine zuverlässige Bestimmung der aktiven Membranfläche war somit nicht mehr möglich.

Trotz der anfänglichen Schwierigkeiten bei der Membrankissenherstellung konnten Untersuchungen zum CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten mit den zusätzlich abgedichteten Celluloseacetat-Membrankissen durchgeführt werden. Um einen Vergleich zu den im Labormaßstab durchgeführten Messungen aufzustellen, wurden CO<sub>2</sub>-Permeationsversuche bei einem Druck von 180 bar und einer Temperatur von 50°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Weitere Messungen bei anderen Drücken und Temperaturen wurden nicht durch-

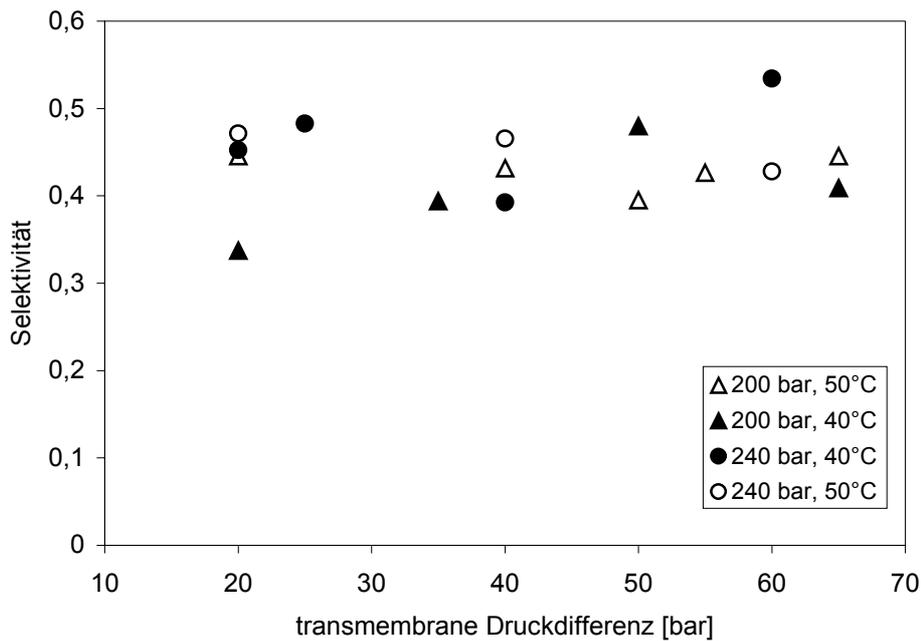
geführt, da die Versuchsergebnisse, die im Labormaßstab gewonnen wurden, gezeigt haben, dass keine Druck- und Temperaturabhängigkeit bei der CO<sub>2</sub>-Permeation durch die Celluloseacetat-Membran vorliegt. Wie auch bei den Teflon AF2400-PEI Membranen wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem im Labor- und Pilotanlagenmaßstab gemessenen CO<sub>2</sub>-Permeationsverhalten mit der Celluloseacetat-Membran erzielt. Für die Auswertung der Messungen wurde die aktive Membranfläche zu 160 cm<sup>2</sup> (entspricht zwei Membrankissen) geschätzt. Durch die Versiegelung der Membrankissen mit Epoxidharz hat sich die aktive Membranfläche eines Membrankissens um 20% von 100 auf 80 cm<sup>2</sup> reduziert.



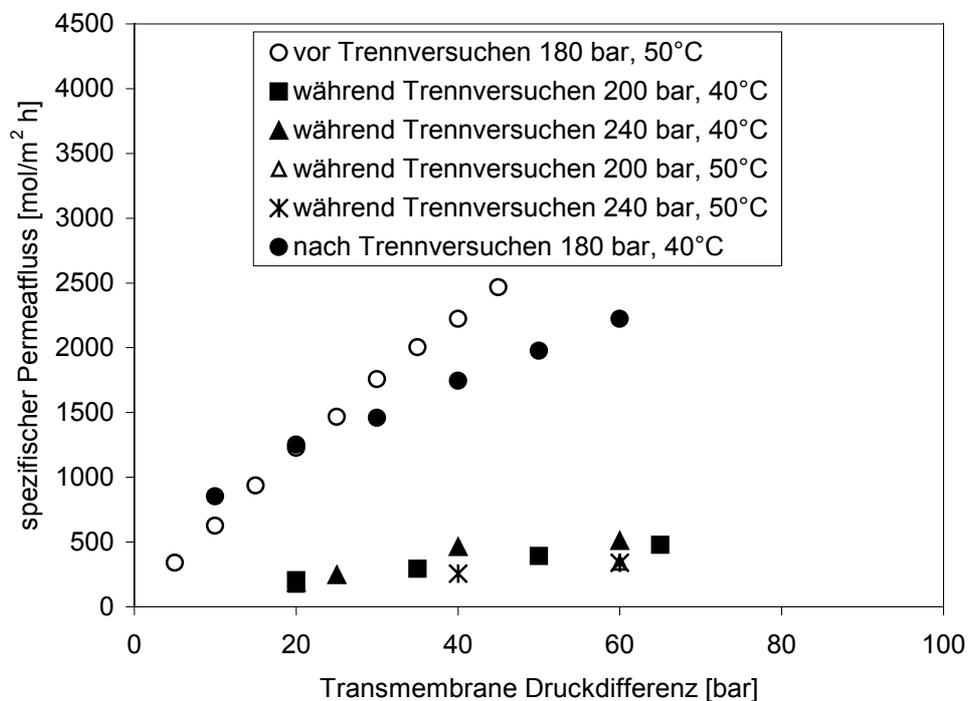
**Abbildung 4.36:** Vergleich des CO<sub>2</sub>-Permeationsverhaltens der Celluloseacetatmembran zwischen Labormessungen und Messungen an der Pilotanlage.

#### 4.3.2.2 Sanddornöl-CO<sub>2</sub>-Trennung

Zur Untersuchung der Trennleistung der Celluloseacetat-Membranen wurden Selektivitätsmessungen bei Drücken von 200 und 240 bar und Temperaturen von 40 und 50°C im Pilotanlagenmaßstab durchgeführt. Abbildung 4.37 gibt eine grafische Übersicht über die gemessenen Selektivitäten der Celluloseacetat-Membran für die Trennung eines CO<sub>2</sub>-Sanddornöl-Gemisches. Es konnten keine Abhängigkeiten der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz im Bereich von 10-60 bar beobachtet werden. Ebenso konnte keine Abhängigkeit der Selektivität vom Systemdruck im Bereich von 200-240 bar und der Temperatur im Bereich von 40-50°C festgestellt werden. Die gemessenen Selektivitäten für dieses Stoffsystem lagen alle zwischen 0,3 und 0,55. Die im Labormaßstab erzielten Selektivitäten von < 0,1 konnten im Pilotanlagenmaßstab somit nicht erreicht werden. Die Labormessungen wurden jedoch mit deutlich untersättigten Gemischen durchgeführt, während die Sanddornölkonzentration im Feed bei den Trennversuchen im Pilotanlagenmaßstab im Bereich der Sättigungskonzentration (1 Gew%) lag. Im Vergleich zur Teflon AF2400-PEI Membran weist die Celluloseacetat-Membran ein umgekehrtes Verhalten bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Selektivität auf. Eine Erhöhung der Sanddornölkonzentration führt bei dieser Membran zu einer Verschlechterung der Trennleistung. Dieses Verhalten deutet auf unterschiedliche Transportmechanismen von Sanddornöl bzw. Reisöl durch die Celluloseacetat bzw. Teflon AF2400-PEI Membranen hin.



**Abbildung 4.37:** Abhängigkeit der Selektivität von der transmembranen Druckdifferenz für die Trennung des Sanddornöl-CO<sub>2</sub>-Gemisches mit einer Celluloseacetat-Membran bei Drücken von 200 und 240 bar und Temperaturen von 40 und 50°C.



**Abbildung 4.38:** Spezifischer Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz vor, während und nach Trennversuchen mit dem Sanddornöl-CO<sub>2</sub> Gemisch bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen.

Bei den Gemischuntersuchungen mit der Celluloseacetat-Membran wurde ein deutlicher Abfall im CO<sub>2</sub>-Permeatfluss während der Trennversuche beobachtet. Durch die Anwesenheit von Sanddornöl im System reduzierte sich der spezifische CO<sub>2</sub>-Permeatfluss durch die Membran um einen Faktor 5 im Vergleich zu den Versuchsdaten für die CO<sub>2</sub>-Reinstoffpermeation. Dies wird anhand von Abbildung 4.38 verdeutlicht. Sie zeigt den spezifischen CO<sub>2</sub>-Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz vor und während den Trennversuchen mit dem Sanddornöl-CO<sub>2</sub> Gemisch. Während der Trennversuche wurden spezifische Permeatflüsse von lediglich 500 mol/(m<sup>2</sup>h) bei transmembranen Druckdifferenzen erreicht. Nach den durchgeführten Trennversuchen mit dem Sanddornölgemisch wurden die Membranen 8 Stunden mit reinem CO<sub>2</sub> gespült, um die Regenerierbarkeit der Membranen zu untersuchen. In Abbildung 4.38 ist der spezifische CO<sub>2</sub>-Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz nach dem Spülschritt aufgetragen. Wie Abbildung 4.38 zeigt, konnten die Celluloseacetat-Membranen durch Spülen mit reinem CO<sub>2</sub> nicht komplett regeneriert werden. Die gleichen Permeatflüsse, die vor dem Trennversuch gemessen wurden, wurden nach dem Spülen der Apparatur und den Membranen nicht mehr erreicht. Auch nach dem Ausbau der Membranen konnte eine Schmutzschicht auf der Membranoberfläche beobachtet werden, was auf ein irreversibles, durch Spülen nicht entfernbares Fouling hinweist. Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen somit, dass eine Celluloseacetat-Membran für eine großtechnische Anwendung vermutlich nicht in Frage kommt. Die relativ kleinen Permeatflüsse (< 500 mol/m<sup>2</sup>h), die sich bei verhältnismäßig große transmembranen Druckdifferenzen (30 – 60 bar) einstellen und die Selektivitäten, die nur im Bereich von 0,3 – 0,55 liegen sprechen gegen die Verwendung einer Celluloseacetat-Membran.

#### **4.4 Untersuchungen am 0,4 m<sup>2</sup>-Membranmodul**

Nachdem im Rahmen der Untersuchungen im Pilotanlagenmaßstab an der TUHH gezeigt werden konnte, dass eine Abtrennung von Reisöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit Teflon AF2400-PEI Membranen möglich ist, sollte im letzten Projektabschnitt die Durchführbarkeit der CO<sub>2</sub>-Regenerierung mittels Membranen im Feldversuch getestet werden. Hierzu wurde die Extraktion von Reisöl aus Reisschleifmehl und die anschließende Lösungsmittelregenerierung mittels Teflon AF2400-PEI Membranen in der modifizierten SFE-Apparatur des Projektpartners Mothes Hochdrucktechnik durchgeführt. Für die Extraktabscheidung im 0,4 m<sup>2</sup> Membranmodul wurden 2fach beschichtete Teflon AF2400-PEI Membranen eingesetzt. Aufgrund der hohen Permeabilität dieser Membranen und der Tatsache, dass die CO<sub>2</sub>-Pumpe der SFE-Apparatur eine maximale Förderleistung von 20 kg/h hat, wurde eine Membranfläche von lediglich 0,2 m<sup>2</sup> in das Membranmodul integriert. Im Rahmen des Feldversuches wurde die Extraktion des Reisöls bei Drücken von 200 und 300 bar und bei einer Temperatur von 45°C durchgeführt. Das überkritische CO<sub>2</sub> wurde bei transmembranen Druckdifferenzen zwischen 7 und 11 bar regeneriert. Eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse ist in Tabelle 4.3 dargestellt.

Wie Tabelle 4.3 zeigt, wurden Selektivitäten zwischen 0,2 und 0,3 für die Abtrennung von Reisöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> erzielt. Für die hier durchgeführten Versuche lagen die mittleren Reisölkonzentrationen im Feedstrom je nach Betriebsdruck bei 0,05 bis 0,10 Gew%. Das Extraktgemisch war bei den durchgeführten Versuchen deutlich untersättigt. Aus einem Vergleich mit dem in Abbildung 4.35 dargestellten Ergebnis, das die Konzentrationsabhängigkeit der Selektivität zeigt, erkennt man, dass eine gute Übereinstimmung zwischen dem im Pilotmaßstab und im Feldversuch erzielten Versuchsergebnisse vorliegt. In Pilotanlagenmaßstab wurden Selektivitäten von 0,2 – 0,3 bei Reisölkonzentrationen im Feed von 0,05 Gew% bei transmembranen Druckdifferenzen von 5 – 20 bar erzielt. Dieses Ergebnis bestätigt die Abhängigkeit der Selektivität von der Reisölkonzentration im CO<sub>2</sub> und zeigt

gleichzeitig, dass eine Regenerierung mittels Membranen bei Membranflächen von 0,2 m<sup>2</sup> möglich ist. Nennenswert ist außerdem, dass die Regenerierung des überkritischen CO<sub>2</sub> im Rahmen dieser Untersuchungen bei Verhältnissen vom Permeatfluss zu Feedfluss von ca. 80 – 90% durchgeführt wurden. Der Großteil des überkritischen CO<sub>2</sub> permeierte somit durch die Membranen. Dies stellt, neben der Stabilität der Membranen, einer der wichtigsten Voraussetzungen für den Erfolg dieses Membrantrennverfahrens dar, denn die potentielle Energieeinsparung durch die Anwendung dieses Verfahrens wird maximal, wenn der durch die Membran permeierende Strom maximiert wird.

**Tabelle 4.3:** Zusammenfassung der Ergebnisse des vom Projektpartner Mothes Hochdrucktechnik durchgeführten Feldversuches.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Extraktionsdruck [bar]	200	200	300	300
Extraktionstemperatur [°C]	45	45	45	45
Druckdifferenz [bar]	11	7	8	9
Membranfläche [m <sup>2</sup> ]	0,2	0,2	0,2	0,2
Extraktionsdauer [h]	29,2	33,1	26,5	27
Ausbeute [%]	15,7	16,9	14,5	15,5
Feedfluss [g/min]	346	337	183	236
Permeatfluss [g/min]	306	316	143	205
J <sub>CO<sub>2</sub></sub> [mol/(m <sup>2</sup> h)]	2360	2300	975	1400
Feedzus. [wt%]	0,052	0,050	0,100	0,081
Permeatzus. [wt%]	0,003	0,011	0,027	0,018
Selektivität [-]	0,06	0,22	0,26	0,22

Gemäß Abbildung 4.35 wäre eine Verbesserung der Trennleistung durch eine Erhöhung der Reisölkonzentration im Feedstrom zu erwarten. Trennversuche bei noch höheren Reisölkonzentrationen konnten im Rahmen des Feldversuches aus anlagentechnischen Gründen nicht durchgeführt werden. Aus dem folgenden Grund sollten dies jedoch noch untersucht werden: Eine Regenerierung von überkritischem CO<sub>2</sub> bei einer hohen Ölkonzentration im Feed und einem hohen Verhältnis vom Permeatfluss zum Feedfluss würde eine sehr starke Aufkonzentrierung und eine Übersättigung des Feedgemisches zur Folge haben. Dies würde zu einer Kondensation der im CO<sub>2</sub> gelösten Substanz und zur Bildung einer Flüssigkeitsschicht auf der Membranoberfläche führen, welche ein zusätzlicher Transportwiderstand für die Permeation von CO<sub>2</sub> durch die Membran darstellten würde. Dies könnte dazu führen, dass die Trennung zusammenbricht und eine CO<sub>2</sub>-Regenerierung nicht mehr möglich ist. Die Untersuchung dieser Problematik und die Erarbeitung möglicher Lösungsansätze zur Vermeidung dieses Problems sollte das Ziel von weiteren Untersuchungen sein.

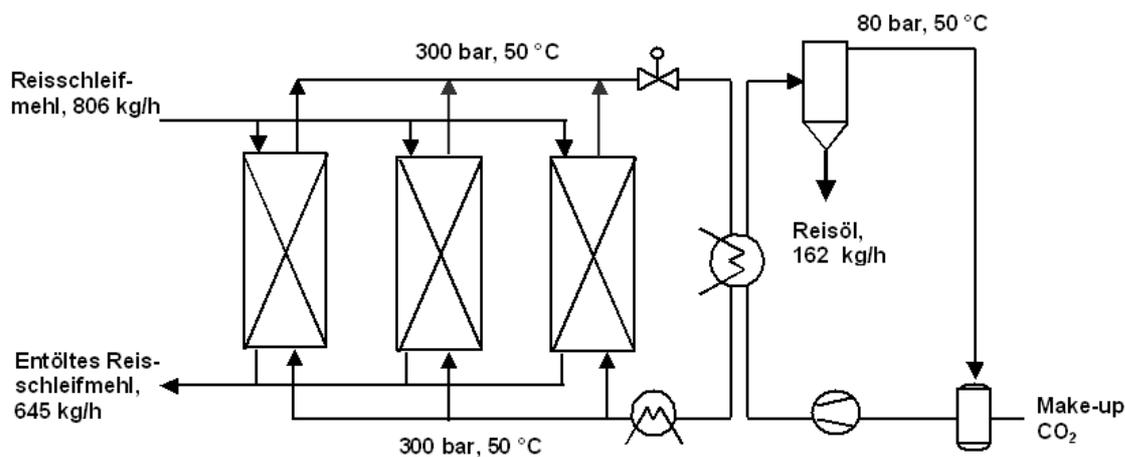
## 5. Wirtschaftlichkeitsstudie

Zur Bestimmung der möglichen Kostenersparnis bei einem Extraktionsverfahren mit überkritischem Kohlendioxid mit einer Lösungsmittelregenerierung mittels Membran im Vergleich zu einer Extraktion einer Lösungsmittelregenerierung mittels einer konventionellen Entspannung, wurde eine Wirtschaftlichkeitsrechnung am Beispiel der Reisölextraktion durchgeführt. Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen schematische Darstellungen der beiden Verfahrensvarianten. Gesamtinvestitionskosten und Produktionskosten wurden für die Verarbeitung von 5000 Jahrestonnen Reisschleifmehl für die oben genannten Verfahrensvarianten berechnet. Die folgenden Annahmen wurden bei der Berechnung getroffen:

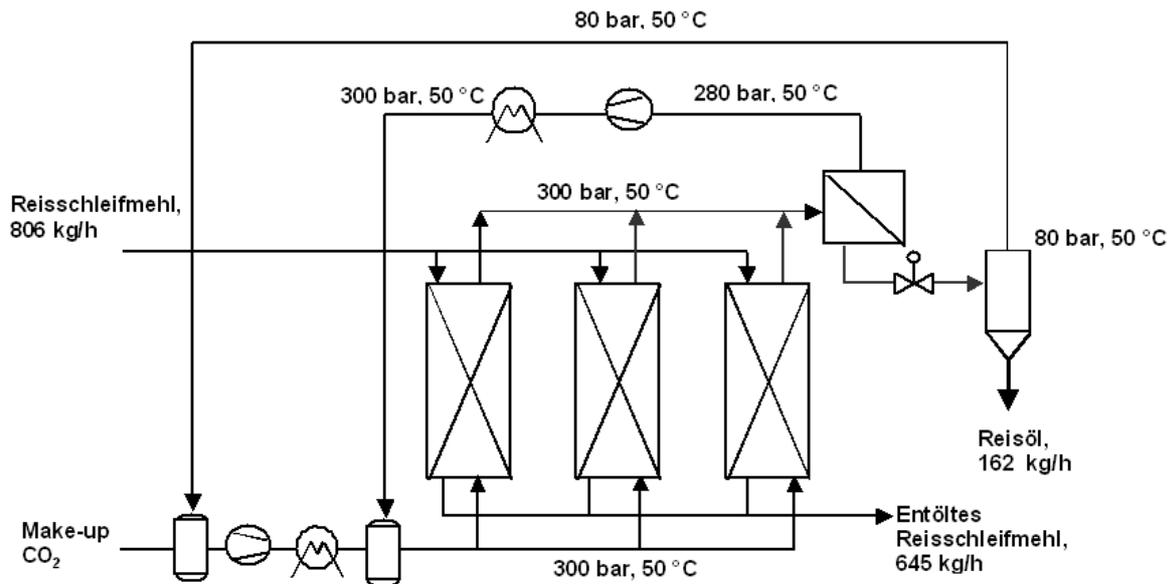
- Das Lösen von Reisöl im System wurde vernachlässigt. Zur Bestimmung der Stoffdaten des Systems wurden die Reinstoffdaten des Kohlendioxids angenommen.
- Änderungen der potentiellen und kinetischen Energie wurden vernachlässigt. Zur Bestimmung der zu leistenden technischen Arbeit und der zu- und abzuführenden Wärmemengen wurde die folgende Gleichung verwendet:

$$Q_{12} = h_2 - h_1 + W_{12} \quad (5.1)$$

- Druckverluste des strömenden Lösungsmittels wurden vernachlässigt, so dass Erwärmungs- und Kühlvorgänge beim stationären Betrieb als isobare Zustandsänderungen betrachtet werden konnten.
- Die gesamte Anlage wurde als adiabat betrachtet.
- Die Verdichtung erfolgt einstufig und hat einen isentropen Wirkungsgrad von 0,72.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der Extraktion von Reisöl mit Lösungsmittelregenerierung mittels Entspannung und interner Wärmerückgewinnung.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der Extraktion von Reisöl mit Lösungsmittelregenerierung mittels Membran.

Zur Auslegung des Extraktionsprozesses wurden die folgenden Parameter festgelegt:

- Die Extraktion erfolgt bei einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 50°C.
- Lösungsmittelverhältnis beträgt  $32 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{Reisschleifmehl}}$ .
- Der  $\text{CO}_2$ -Bedarf beträgt 25.800 kg/h.
- Abscheidung erfolgt bei einem Druck von 80 bar und einer Temperatur von 50°C.
- Ausbeute an Reisöl bei der Extraktion beträgt 20 %.
- Produktionsmenge von 1000 Jahrestonnen Reisöl.
- Betriebszeit von 6200 h/a.
- Der spezifische Permeatfluss durch die Membran beträgt  $2000 \text{ mol}/(\text{m}^2\text{h})$ .

Die Gesamtinvestitionskosten beider Verfahrensvarianten wurden auf Basis der Anschaffungskosten der Haupt-Anlagenteile über Zuschlagsfaktoren nach Peters, Timmerhaus und West [5] abgeschätzt. In Tabelle 5.1 sind die Zuschlagsfaktoren, die zur Abschätzung der direkten und der indirekten Kosten angesetzt wurden, dargestellt. Die Gesamtinvestitionskosten wird aus der Summe der direkten und der indirekten Kosten ermittelt. Diese betragen ca. das 5fache der Apparatekosten.

Die Bestimmung der Anschaffungskosten der Haupt-Anlagenteile wurde nach Peters, Timmerhaus und West [5] berechnet. Zur Berechnung der Anschaffungskosten wurden die Anlagenteile grob ausgelegt. Wärmetauscherflächen und Kompressorleistungen wurden aus einfachen Energiebilanzen (Gleichung 5.1) und Auslegungsgleichungen berechnet. In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Anschaffungskosten für die Anlagen-Hauptkomponenten zusammengefasst. Gemäß der hier durchgeführten Rechnung sind die beiden Verfahrensvarianten hinsichtlich der Anschaffungskosten gleichwertig.

**Tabelle 5.1:** Zuschlagfaktoren zur Abschätzung der Gesamtinvestitionskosten [5].

Direkte Kosten	Zuschlagfaktor [%]
Hauptanlagenteile	100
Installation der Hauptanlagenteile	39
Mess- und Regeltechnik	26
Verrohrung	31
Strom	10
Gebäude	29
Land	12
Anlagen für Heißdampf, Kühlwasser, Elektrik	55
<b>Indirekte Kosten</b>	
Engineering und Projektüberwachung	32
Konstruktionskosten	34
„Behördenengineering“	4
Honorar Bauunternehmer	19
Unvorhergesehenes	37
Gesamte indirekte Kosten	302
Gesamte direkte Kosten	126
Working Capital	75
<b>Gesamte Investitionskosten</b>	<b>503</b>

**Tabelle 5.2:** Ermittelte Kosten der Haupt-Anlagenteile für die Batchextraktion mit und ohne Membraneinheit.

Batchextraktion ohne Membran		Batchextraktion mit Membran	
Haupt-Anlagenteile	Kosten	Haupt-Anlagenteile	Kosten
3 Extraktionsautoklaven	€ 1.050.000	3 Extraktionsautoklaven	€ 1.050.000
CO <sub>2</sub> -Kompressor	€ 400.000	2 CO <sub>2</sub> -Kompressoren	€ 330.000
2 Wärmetauscher	€ 60.000	2 Wärmetauscher	€ 10.000
Druckbehälter	€ 350.000	2 Druckbehälter	€ 530.000
Abscheider	€ 200.000	Abscheider	€ 50.000
		Membranmodul	€ 120.000
<b>Summe</b>	<b>€ 2.060.000</b>	<b>Summe</b>	<b>€ 2.090.000</b>

Die operativen Kosten beider Verfahrensvarianten wurden aus Energiebilanzen, Auslegungsgleichungen und der angesetzten jährliche Betriebszeit von 6200 h berechnet. Die zugrunde gelegten spezifischen Kosten der Betriebsmittel sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

**Tabelle 5.3:** Zugrunde gelegte Preise zur Bestimmung der operativen Kosten.

Betriebsmittel	Spezifische Kosten
Stromkosten	0,05 €/kWh
Heißdampf	3,70 €/t
Kühlwasser	0,07 €/t
Kohlendioxid	200 €/t
Membranmaterial	650 €/m <sup>2</sup>

In Tabelle 5.4 sind die ermittelten operativen Kosten für die Reisschleifmehlaufbereitung mittels Batchextraktion mit Lösungsmittelregenerierung einer einfachen Entspannung und mittels Membran zusammengefasst. Die operativen Kosten bei der Batchextraktion mit Lösungsmittelrückgewinnung mittels Membran sind um einen Faktor 1,6 größer als die operativen Kosten der Batchextraktion mit Lösungsmittelrückgewinnung ohne Membran. Von großer Unsicherheit bei der Bestimmung der operativen Kosten bei der Batchextraktion mit Lösungsmittelrückgewinnung mittels Membran ist die angesetzte Lebensdauer und die Kosten für das Membranmaterial. Bei der Berechnung der operativen Kosten wurde eine Membranlebensdauer von 6 Monaten angesetzt. Es ist denkbar, dass die Lebensdauer der Membranen mehr als 6 Monaten betragen kann. Bei einer Lebensdauer der Membran von 2 bis 3 Jahren, wie bei der Umkehrosmose üblich, könnte mit deutlich geringeren Membrankosten gerechnet werden.

**Tabelle 5.4:** Zusammenfassung der ermittelten Produktionskosten für die Batchextraktion mit und ohne Membran.

Betriebsmittel	Batchextraktion ohne Membran	Batchextraktion mit Membran
Stromkosten	187.000 €/a	31.000 €/a
Kühlwasser	9.800 €/a	2.000 €/a
Kohlendioxid	166.000 €/a	166.000 €/a
Membranmaterial	-	390.000 €/a
Summe	362.800 €/a	590.000 €/a

Mit Hilfe der Rentabilitätsmethode und Kapitalwertmethode wurden die minimalen Produktpreise aus den abgeschätzten operativen Kosten und Investitionskosten ermittelt. Die folgenden Randbedingungen wurden für die Berechnung angesetzt:

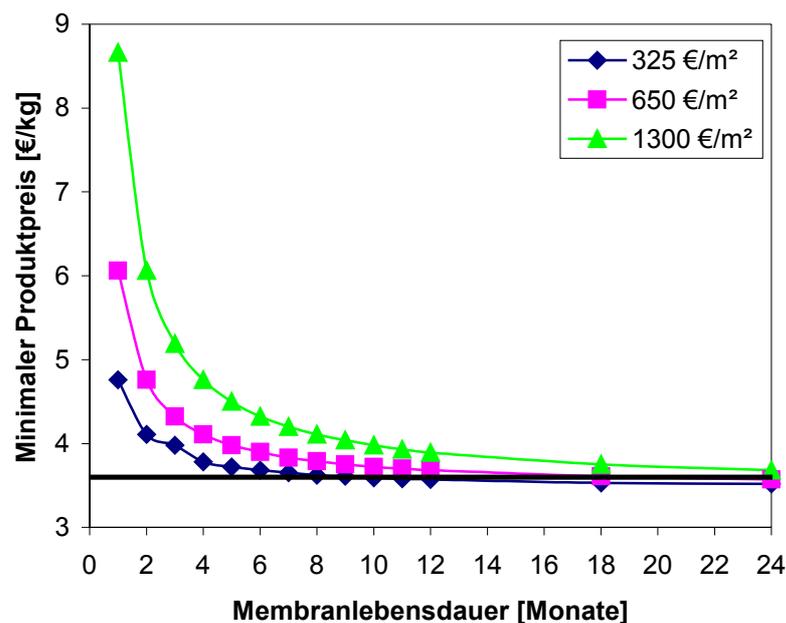
- Ertragssteuersatz: 25 %
- Minimal Acceptable Rate of Return (MARR): 20 %
- Abschreibungszeitraum: 7 Jahre (lineare Abschreibung)
- Betrachtungszeitraum: 10 Jahre
- Produktion im 1. Jahr: 50 %

Tabelle 5.5 zeigt eine Zusammenfassung der berechneten minimalen Produktpreise für eine Reisölextraktion mit Lösungsmittelregenerierung mit und ohne Membran. Bei einem Produktpreis von 8 – 12 €/kg<sub>Reisöl</sub> ist die Wirtschaftlichkeit des Extraktionsverfahrens mit überkritischem Kohlendioxid gegeben. Ein Vergleich der beiden hier berücksichtigten Verfahrensvarianten zeigt, dass die Batchextraktion mit Lösungsmittelrückgewinnung mittels Membran gegenüber einer Extraktion mit Lösungsmittelregenerierung mittels einer einfachen Entspannung um etwa 7 % teurer ist. Wie bereits erwähnt sind die angesetzten Membrankosten und die Membranlebensdauer vor großer Unsicherheit. Um den Einfluss der Membranlebensdauer und der Membrananschaffungskosten auf die Gesamtwirtschaftlichkeit der Batchextraktion mit Lösungsmittelregenerierung mittels Membran zu untersuchen, wurde eine Sensitivitätsanalyse auf Basis der Kapitalwertmethode durchgeführt. Der minimale Produktpreis zur wirtschaftlichen Extraktion für Reisöl wurde für diese Verfahrensvariante bei spezifischen Membrananschaffungskosten von 325, 650 und 1300 €/m<sup>2</sup> und bei einer angenommenen Membranlebensdauer von zwischen 1 und 24 Monate ermittelt. Das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Der ermittelte minimale Produktpreis für die Reisölextraktion mit Lösungsmittelregenerierung ohne Membran ist zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 5.3 eingetragen.

**Tabelle 5.5:** Nach der Kapitalwertmethode und der Rentabilitätsrechnung ermittelten minimalen Produktpreise für eine Reisextraktion mit Lösungsmittelregenerierung mit und ohne Membran.

	Minimaler Produktpreis €/kg	
	Batchextraktion ohne Membran	Batchextraktion mit Membran
Rentabilitätsrechnung	4,38	4,68
Kapitalwertmethode	3,59	3,89

Der minimale Produktpreis steigt logischerweise mit zunehmendem Anschaffungspreis für das Membranmaterial und abnehmender Membranlebensdauer an. Anhand der Auftragung erkennt man, dass eine Parität beider Verfahrensvarianten bezüglich des minimalen Produktpreises bei einer Membranlebensdauer von mehr als 6 Monate und Anschaffungskosten für das Membranmaterial von 325 €/m<sup>2</sup> erreicht wird. Mit steigendem Membranpreis verlängert sich die erforderliche Mindestlebensdauer der Membran, um die gewünschte Rentabilitätsgrenze zu erreichen. Die Membranlebensdauer und die Anschaffungskosten für das Membranmaterial sind somit entscheidend für die Wirtschaftlichkeit einer Membranabscheidung im großtechnischen Einsatz.



**Abbildung 5.3:** Abhängigkeit des minimalen Produktpreises von der Membranlebensdauer bei spezifischen Membrananschaffungskosten von 325, 650 und 1300 €/m<sup>2</sup>.

Eine weitere Sensitivitätsanalyse wurde auf Grundlage der Kapitalwertmethode für die Batchextraktion mit und ohne Membran durchgeführt. Der Einfluss einer Variation der Investitionskosten, der operativen Kosten, der Ertragssteuer und des MARR-Wertes auf den minimalen Produktpreis wurde untersucht. In Tabelle 5.6 ist das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse dargestellt. Je nach Parameter liegen die Schwankungen im minimalen Produktpreis bei ca. ± 1 % bis ± ca. 34 %.

**Tabelle 5.6:** Ergebnis der durchgeführten Sensitivitätsanalyse.

Veränderung Parameter	Veränderung Produktpreis [%]	
	Batchextraktion ohne Membran	Batchextraktion mit Membran
Investitionskosten $\pm 10$ %	$\pm 6,5$ %	$\pm 7,9$ %
Operative Kosten $\pm 10$ %	$\pm 2,9$ %	$\pm 1,5$ %
Ertragssteuer $\pm 1$ %	$\pm 0,7$ %	$\pm 0,8$ %
MARR $\pm 10$ %	$\pm 31$ %	$\pm 37$ %

## 6. Öffentlichkeitsarbeit

Die Ergebnisse des Projektes wurden auf der „3rd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering“ vom 10. – 12. Mai 2006 in Erlangen, dem „11. Aachener Membrankolloquium“ vom 28. – 29. März 2007 in Aachen und dem „5th International Symposium in Chemical Engineering and High Pressure Processes“ vom 24. – 27. Juni 2007 in Segovia im Rahmen von Posterpräsentationen präsentiert. Des Weiteren wurde ein Manuskript mit einer Zusammenstellung einiger Projektergebnisse zur Veröffentlichung im „Journal of Supercritical Fluids“ eingereicht. Das Manuskript befindet sich zur Zeit im Begutachtungsprozess. Eine Ausstellung über das Projektvorhaben fand im Rahmen des Gemeinschaftsstandes der TUHH auf der AICHEMA 2006 statt. Die vom Projektpartner NWA GmbH angefertigten Membranmodule wurden als Ausstellungsobjekte gezeigt.

## 7. Fazit

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Abtrennung von Extrakten aus überkritischem CO<sub>2</sub> mittels Membranen untersucht. Die Ergebnisse der Labor-, Pilot- und Feldversuche zeigten, dass eine Maßstabsvergrößerung bei diesem Trennverfahren auf Membranflächen von 0,2 m<sup>2</sup> möglich ist. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche im Labormaßstab, im Pilotanlagenmaßstab und im Feldversuch stimmten ferner gut überein. Die Funktionalität beider im Rahmen des Projektes entwickelten Membranmodule konnten im Pilotmaßstab bzw. im Feldversuch nachgewiesen werden.

Zur Herstellung der für die Pilot- und Feldversuche benötigten Membrankissen wurde das verwendete Schweißverfahren weiterentwickelt und optimiert. Dieses ist einsatzbereit und kann zur Herstellung von weiteren Membrankissen angewendet werden. Durch die Optimierung des Schweißverfahrens konnte eine deutliche Verbesserung in der Qualität der Membrankissen erzielt werden. Dies trifft jedoch nur für die Teflon AF2400-PEI Membranen zu. Die Celluloseacetat-Membranen ließen sich nicht einwandfrei verschweißen. Eine zusätzliche Abdichtung der Schweißnaht mit Epoxidharz war notwendig um das Auftreten von Undichtigkeiten in den Membrankissen zu vermeiden.

Eine optimale Abtrennung von Sanddornöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit Celluloseacetat-Membranen war nur im Labormaßstab möglich. Untersuchungen im Pilotanlagenmaßstab zeigten, dass Selektivitäten < 0,1 bei höheren Sanddornölkonzentrationen im Feedgemisch nicht erreicht werden können. Zudem kam es, aufgrund der hohen Feedkonzentrationen, zu einem sehr starken Einbruch des CO<sub>2</sub>-Permeatflusses bei den Pilotversuchen. Transmembrane Druckdifferenzen von 50 bar mussten eingestellt werden um spezifische Permeatflüsse von 500 mol/(m<sup>2</sup>h) zu erreichen. Dieses Ergebnis und die aufwendige Membrankissenherstellung spricht gegen eine Verwendung der Celluloseacetat-Membranen für die Abtrennung von Sanddornöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> im großtechnischen Maßstab.

Die Abtrennung von Reisöl aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit Teflon AF2400-PEI Membranen wurde erfolgreich durchgeführt und bietet die besten Perspektiven für eine großtechnische Anwendung. Bei Langzeitversuchen mit dem  $\alpha$ -TCA-CO<sub>2</sub>- und dem Reisöl-CO<sub>2</sub>-Gemisch im Pilotanlagenmaßstab wiesen die Teflon AF2400-PEI-Membranen ein stabiles Verhalten über Zeiträume von bis zu 5 Monaten auf. Im Feldversuch konnte die Durchführbarkeit der Reisöl-extraktion mit anschließender Extraktabscheidung mittels 2fach beschichteten Teflon AF2400-PEI Membranen nachgewiesen werden. Deutlich bessere Selektivitäten wurden im Vergleich zu den Laboruntersuchungen erzielt, vermutlich aufgrund der Veränderung der angewendeten Beschichtungsmethode und der Optimierung des Schweißverfahrens. Die

relativ hohe Permeabilität der eingesetzten Teflon AF2400-PEI Membranen ermöglichte eine Regenerierung des überkritischen CO<sub>2</sub> bei transmembranen Druckdifferenzen zwischen 7 und 11 bar.

Eine detaillierte, am Beispiel der Reisölextraktion durchgeführte Wirtschaftlichkeitsstudie zeigte jedoch, dass eine Regenerierung von überkritischem CO<sub>2</sub> mit Hilfe von Membranen keine signifikante Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des konventionellen SFE-Prozesses ermöglicht. Gemäß der Wirtschaftlichkeitsstudie übt der relativ hohe Membranpreis sowie die momentan noch begrenzte Lebensdauer der eingesetzten Teflon AF2400-PEI Membranen den entscheidenden Einfluss die Wirtschaftlichkeit der Membranabscheidung aus. Ferner ist der apparative Aufwand für die SFE mit Membranabscheidung deutlich höher als bei der konventionellen SFE. Die zusätzlichen Kosten für die vom Membranverfahren benötigten Peripheriegeräte stellen einen entscheidenden Einflussfaktor dar. Die Energieeinsparung durch den reduzierten Kompressionsaufwand können die höheren Investitionskosten im Vergleich zur konventionellen SFE momentan noch nicht kompensieren.

## Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.naturheilkunde-online.de/naturheilkunde/fachartikel/sanddorn.html>
- [2] [http://www.oilseedssf.com/health/heal\\_rice.html](http://www.oilseedssf.com/health/heal_rice.html)
- [3] Schlutz, J.; Peinemann, K.-V.: Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane. *Journal of Membrane Science*, 110 (1996) 37 – 45.
- [4] Rautenbach, R.; Melin, T.: *Membranverfahren*. Springer Verlag, Berlin 2004.
- [5] Peters, Timmerhaus, West: *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, New York 2003.
- [6] Sartorelli, L.: *Abtrennung von Extrakten aus überkritischen Gasen mittels Membranen*. Dissertation, TUHH, 2000.
- [7] Stastova, J.; Jez, J.; Bartlova, M.; Sovova, H.: Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub> – III. Extraction from Sea Buckthorn. *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 4347 – 4352.
- [8] Pietzonka, W.: *Mehrstufige Gegenstromapparatur nach dem Mixer-Settler-Prinzip für die Extraktion mit überkritischen Fluiden*. Dissertation, ETH-Zürich, 1997.
- [9] Peinemann, K.-V.: Persönliche Mitteilung.
- [10] Beeskow, T.: Persönliche Mitteilung.
- [11] Danielski, L.; Zetzl, C.; Hense, H.; Brunner, G.: *A Complete Process Line for The Production of Refined Rice Oil from Rice Bran*. TUHH, 2004.
- [12] <http://www.osmolabstore.com/page897.htm>
- [13] Mulder M.: *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [14] <http://www.dupont.com>
- [15] Bos, A.; Pünt, I. G. M.; Wessling, M.; Strathmann, H.: CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers. *Journal of Membrane Science*, 155 (1999) 67 – 78.
- [16] Spricigo, C. B.; Bolzan, A.; Machado, R. A. F.; Carlson; L. H. C.; Petrus, J. C. C.: Separation of nutmeg essential oil and dense CO<sub>2</sub> with a cellulose acetate reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, 188 (2001) 173 – 179.
- [17] Mörsel, J.-T.: Persönliche Mitteilung, UBF-GmbH.
- [18] Metz, S. J.; van de Ven, W. J. C.; Potreck, J.; Mulder, M. H. V.; Wessling, M.: Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 251 (2005) 29 – 41.
- [19] Danielski, L.: Persönliche Mitteilung.

- [20] Bockisch, M.: Nahrungsfette und –Öle. Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart, 1993.
- [21] Rautenbach, R., Albrecht, R.: Membrantrennverfahren – Ultrafiltration und Umkehrosmose. Salle & Sauerländer, Frankfurt am Main, 1981.
- [22] Gehring, M., Verfahren zur Abtrennung von Koffein aus verflüssigten oder überkritischen Gasen, D Patent C07 D 473/12, 1986
- [23] Ersolmaz, S.C., Application of membranes to solute recovery from supercritical carbon dioxide using perfluorinated ionomers, Dissertation University of Colorado, Boulder, USA, 1998
- [24] Sarrade, S.; Rios, G.M.; Carles, M.: Nanofiltration membrane behavior in a supercritical medium, J. Membrane Sci., 114 1996, 81-91
- [25] Sarmento, L.A.V., Machado, R.A.F., Bolzan, A., Spircigo, C.B. und Petrus, J.C.C., Use of Reverse Osmosis Membranes for The Separation of Lemongrass Essential Oil and Supercritical CO<sub>2</sub>, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol 21, No. 02, pp 285- 291, April-June 2004
- [26] Kulcke, W., Mass Transfer through Membranes in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide, Dissertation TU Hamburg-Harburg, 2001
- [27] Spircigo, C. B.; Bolzan, A.; Machado, R. A. F.; Petrus, J. C. C.: Mathematic modelling of the membrane separation of nutmeg essential oil and dense CO<sub>2</sub>. Journal of Membrane Science, 237 (2004) 87 – 95.
- [28] Geraldes, V.; Semiao, V.; Pinho, M. N.: Flow and mass transfer modeling of nanofiltration. Journal of Membrane Science, 191 (2001) 109.
- [29] Drews, A.; Klahm, T.; Renk, B.; Saygili, M.; Baumgarten, G.; Kraume, M.: Reinigung jodhaltiger Spülwasser aus der Röntgenkontrastmittelproduktion mittels Nanofiltration: Prozessgestaltung und Modellierung. Chemie Ingenieur Technik, 75 (2003), 441 – 447.
- [30] Wen-Hui Lin; Tai-Shung Chung, Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes, Journal of Membrane Science 186, pp 183-193, 2001