

Hochtemperaturdampfpermeation für die Entwässerung von Bioethanol und anderen organischen Flüssigkeiten

Abschlussbericht

DBU-Aktenzeichen AZ 25277-31

von

Dipl.-Ing. Meik Wusterhausen

Ph.D. Dipl.-Ing. Torsten Brinkmann

am

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH

Geesthacht, den 31. März 2010

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	25277-31	Referat	Fördersumme	124.909 Euro
----	-----------------	---------	-------------	---------------------

Antragstitel **Hochtemperaturdampfpermeation für die Entwässerung von Bioethanol und anderen organischen Flüssigkeiten**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
2 Jahre 9 Monate	01.04.2007	31.12.2010	
Zwischenberichte	01.04.2008	17.04.2009	als Präsentation

Bewilligungsempfänger	GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH Institut für Polymerforschung Max-Planck-Straße 1 21502 Geesthacht	Tel	04152/87-2400
		Fax	04152/87-2444
		Projektleitung	
		Ph.D. Dipl.-Ing. T. Brinkmann	
		Bearbeiter	
		Dip.-Ing. Meik Wusterhausen	

Kooperationspartner GMT Membrantechnik GmbH
Am Rhein 5
79618 Rheinfelden

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Bei der Herstellung und Aufbereitung von Bioethanol und anderen organischen Lösungsmitteln stellt die Abtrennung von Wasser einen wesentlichen Prozessschritt dar. Das Membranverfahren Dampfpermeation, betrieben bei hohen Temperaturen und damit hohen Stofftransporttriebkraften, kann hier gerade für kleine, dezentrale Anlagen eine Alternative zu konventionellen Technologien sein und u.U. eine umweltgerechte Trennung ermöglichen. Ziel des Projekts ist es, eine Dampfpermeationsmembran, deren Herstellung, das dazugehörige Modul sowie die verfahrenstechnische Betriebsweise zu optimieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Laufe der letzten Jahre hat die GKSS eine Dampfpermeationsmembran für die Abtrennung von Wasser aus organischen Prozessströmen entwickelt, welche sich durch eine hohe thermische, chemische und mechanische Stabilität auszeichnet. In einer ersten Phase des Projekts wurde die Herstellung dieser Membran hinsichtlich der Kostenstruktur, der reproduzierbaren Qualität und der umweltgerechten Produktion optimiert. Dabei wurden die Optimierungsschritte bei der GKSS in Zusammenarbeit mit der GMT entwickelt und anschließend auf die kommerzielle Herstellung bei der GMT übertragen. Ebenfalls wurde in dieser Phase ein Membranmodulkonzept für die spezifischen Anforderungen der Dampfpermeation weiterentwickelt. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Eignung des Moduls für kleinskalige, dezentrale und flexible Anlagen gelegt. In der zweiten Projektphase wurde das mit der optimierten Membran bestückte Modul in einer Pilotanlage der GKSS auf Langzeitstabilität unter praxisnahen Bedingungen untersucht. Hierbei waren vor allem die Temperaturbeständigkeit bis 150°C und die Flexibilität hinsichtlich An- und Abfahrvorgängen von Interesse. Untersuchungen der Membran in einer Laboranlage zielten auf die Ermittlung von Permeationscharakteristiken für verschiedene Wasser-Lösungsmittelgemische ab. Diese Datensätze bilden die Grundlage für die Auslegung von Prozessanlagen. Beide Projektphasen hat die Entwicklung eines Simulationstools für die Auslegung von Dampfpermeationsanlagen begleitet. Es wird einmal eingesetzt um die Wirtschaftlichkeit des untersuchten Verfahrens im Vergleich zu Konkurrenzverfahren zu betrachten. Das Simulationstool ist aber auch zusammen mit Membran und Membranmodul Teil des in diesem Projekt zu entwickelnden Technologiepakets.

Ergebnisse und Diskussion

Wesentlich für die Herstellung der hier untersuchten temperaturstabilen und polymerbasierten Dampfpermeationsmembran ist die Einbringung von Titankomplexen in die Polyvinylalkoholtrennschicht der Membran. Dabei wurde besonders Augenmerk darauf gelegt, den Verbrauch an organischen Lösungsmitteln zu minimieren. Um eine fehlerstellenfreie Membran zu erhalten musste eine Dreifachbeschichtung aufgebracht werden, die zusätzlich mit einer silikonbasierten Schutzschicht versehen wurde. Hierdurch stellte sich die Herstellung der trennaktiven Schicht der Membran komplizierter dar, als zu Projektbeginn erwartet. Die aus Polyacrylnitril bestehende poröse Stützstruktur für die aktive Schicht wurde auf ein vorher nicht verwendetes kommerzielles Vliesmaterial aufgebracht. Ein wesentlicher Fortschritt bei der Membranherstellung ist, dass vorher notwendige, separate Temperaturbehandlungsschritte zu einem einzigen Schritt zusammengefasst werden konnten. Die erst zu Projektende zur Verfügung stehende Rezeptur ermöglicht die reproduzierbare Herstellung einer defektfreien Membran im technischen Maßstab. Die Arbeiten fielen aufwändiger als erwartet aus und verzögerten daher den Ablauf des Arbeitspakets Optimierung der Membranherstellung.

Für die Herstellung der Membran im technischen Maßstab ist eine verlässliche, möglichst einfache Qualitätskontrolle unumgänglich. Es wurde ein Pervaporationsverfahren konzipiert, das durch die Verwendung des Stoffsystems 2-Butanol/Wasser, einer einfachen Analytik sowie einem optimierten Verfahren zur Permeatabscheidung herkömmlichen Verfahren überlegen ist.

Als optimales Modul hat sich im Verlauf des Projekts ein mit einer optimierten Permeatabfuhr ausgestattetes Taschenmodul erwiesen. Die permeatseitigen Druckverluste konnten deutlich verringert und so eine höhere Moduleffizienz erreicht werden.

Die entwickelte Membran wurde umfangreichen Untersuchungen in der Dampfpermeation-Laboranlage unterzogen. Neben der Untersuchung der verschiedenen Membranchargen mit dem Stoffsystem Ethanol/Wasser wurden Untersuchungen der optimierten Membrancharge mit den Stoffsystemen Methyl-Ethyl-Keton/Wasser, Isopropanol/Wasser, 2-Butanol/Wasser und Isobutanol/Wasser durchgeführt. Für all diese Systeme war eine effiziente Entwässerung bei hohen Flüssen möglich.

Die Pilotierung des mit der weiterentwickelten Membran ausgestatteten Moduls hat sich erheblich verzögert. Grund hierfür waren aufeinander folgende Defekte der GKSS-Pilotanlage, welche zu monatelangen Stillständen der Anlage führten. Zum Ende des Vorhabens wurde die optimierte Membran installiert und hat über einen Zeitraum von zwei Monaten ein konstantes Einsatzverhalten bei Drücken von bis zu 8 bar und Temperaturen von bis zu 150°C gezeigt. Allerdings konnten die in den Laborversuchen gemessenen Permeatmassentromdichten von größer 10 kg/(m² h) bei einem Wassergehalt im Zulauf von 15 Gew.-% in der Pilotanlage nicht gemessen werden sondern betragen nur 3,4 kg/(m² h).

Für die Simulation von Dampfpermeationsverfahren wurde eine Modellierungsumgebung entwickelt, die eine Verfahrensauslegung ohne die Verwendung teurer, kommerzieller Software ermöglicht. Dies stellt gerade für kleine und mittelständische Unternehmen eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung der Technologie dar.

Beispielhaft wurde die Wirtschaftlichkeit der Dampfpermeationstechnologie mit einem Rektifikationsverfahren für die Trennung von Methyl-Ethyl-Keton und Wasser sowie mit Druckwechseladsorptionsverfahren für die Trennung von Ethanol und Wasser verglichen. Hierbei zeigte sich beim ersten Verfahren, dass der Ersatz einer Rektifikationskolonne durch eine Dampfpermeationsstufe die benötigte Heizleistung um 33,6 % und die benötigte Kühlleistung um 71,3 % reduzieren kann. Im Vergleich zur Druckwechseladsorption sind die möglichen Einsparungen weniger ausgeprägt. Allerdings ist ein Dampfpermeationsverfahren weit weniger anfällig gegenüber Störungen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Vorhabens wurden auf unterschiedlichen nationalen und internationalen Tagungen vorgestellt. Die Ergebnisse sollen in einer wissenschaftlichen Veröffentlichung weiter ausgeführt werden. Auf derACHEMA 2009 wurde das Projekt ebenfalls vorgestellt. Im Rahmen eines Vortrages wurden erste Kontakte zu unabhängigen Kornbrennern geknüpft, für die der Einsatz der Technologie interessant erscheint.

Fazit

Die Projektziele wurden überwiegend erreicht. Es ist gelungen, eine hochtemperaturstabile, polymerbasierte Membran für die Entwässerung organischer Flüssigkeiten weiterzuentwickeln und reproduzierbar im technischen Maßstab herzustellen. Allerdings konnte der Herstellungsprozess nicht so einfach gestaltet werden wie zu Projektbeginn erwartet. Die Membran hat im Einsatz in der Pilotanlage gute und stabile Trennleistungen gezeigt. Allerdings konnten die in Laborversuchen gemessenen hohen Flussleistungen nicht verlustfrei übertragen werden. Hier besteht noch Optimierungspotential bei der Modulkonstruktion. Die untersuchten Stoffsysteme lassen erwarten, dass die Membran auch für andere Trennaufgaben neben der Ethanol/Wasser-trennung verwendet werden kann. Dem Projekt zuträglich wäre die Einbindung eines Anwenders gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	7
Symbolverzeichnis	11
1 Zusammenfassung	13
2 Einleitung	15
3 Projektverlauf und Ergebnisse	19
3.1 Optimierung der Membranherstellung	20
3.1.1 Optimierung der Herstellung der porösen Trägermembran	20
3.1.2 Optimierung der aktiven Trennschicht	24
3.1.3 Konfektionierung der Membrantaschen	28
3.1.4 Übertragung der Ergebnisse auf die Membranproduktion	29
3.2 Entwicklung einer Qualitätskontrolle	30
3.2.1 Recherche zu möglichen Kontrollverfahren	30
3.2.2 Pervaporationsprüfstand	31
3.2.3 Gaspermeabilitäten	35
3.2.4 Erstellung eines Parametersatzes für die Qualitätskontrolle	36
3.3 Weiterentwicklung des Membranmoduls	36
3.3.1 Erarbeitung von Konstruktionsalternativen	37
3.3.2 Fertigung, Abnahme und Bestückung	40

3.4	Versuchsreihen in einer Dampfpermeation-Laboranlage	41
3.4.1	Charakterisierung von Membranzügen	42
3.4.2	Ermittlung von Permeationscharakteristiken	43
3.5	Versuchsreihen in einer Dampfpermeation-Pilotanlage	54
3.6	Modellierung und Simulation	59
3.6.1	Modellierung des Membranmoduls	59
3.6.2	Bereitstellung eines Simulationstools	60
3.7	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	61
3.7.1	Simulation von Dampfpermeationsanlagen	62
3.7.2	Analyse von konkurrierenden Verfahren	65
3.8	Meilensteine	69
3.8.1	M1: Optimierte Herstellung der Membran	69
3.8.2	M2: Bereitstellung Taschenmodul für die Dampfpermeation	69
3.8.3	M3: Beständigkeit und Betriebsverhalten in der Pilotanlage	69
3.8.4	M4: Abschätzung der Wirtschaftlichkeit	70
4	Umsetzung der Ergebnisse	71
4.1	Veröffentlichungen	71
4.2	Interesse und Zusammenarbeit	71
5	Fazit und Ausblick	73
	Quellenverzeichnis	75
	Anhang	77
	Anhang A	77
	Meilensteinplan 2007	77
	Anhang B	79
	Rohethanolanalyse	79
	Anhang C	81
	Fließbild der Dampfpermeation-Laboranlage	81
	Fließbild der Dampfpermeation-Pilotanlage	82

Abbildungsverzeichnis

2.1	Dampf/Flüssig-Gleichgewicht von Ethanol/Wasser	15
2.2	Dampfpermeation	16
2.3	Rektifikation/Dampfpermeation-Hybridprozess	17
2.4	Vergleich verschiedener Membranen zur Entwässerung	18
3.1	Trägervlies zu Beginn des Projekts	21
3.2	Aktuelles Trägervlies	21
3.3	Kompaktierung der Trägerschicht	23
3.4	Aktuelle Trägerschicht ohne Kavernen	23
3.5	Trennschicht mit Fehlstellen	25
3.6	Intakte Trennschicht	26
3.7	Silikon-Konglomerat auf einer Membrantasche	26
3.8	Schutzschicht haftet nicht auf der Trennschicht	27
3.9	Aktuelle Schutzschicht haftet auf der Trennschicht	27
3.10	Schutzschicht haftet auch nach Langzeitversuchen	28
3.11	Optimierte Konfektionierung der Membrantaschen	29
3.12	Pervaporation-Laboranlage zur Qualitätssicherung bei <i>GMT</i>	32
3.13	Feedbereich der Pervaporation-Laboranlage bei <i>GMT</i>	33
3.14	Permeatbereich der Pervaporation-Laboranlage bei <i>GMT</i>	33
3.15	Kontinuierliche Kühlfalle und Laborrefraktometer	34
3.16	Fehlstelle mit Einlauftrichter durch Methylenblau hervorgehoben	35
3.17	Taschenmodul der <i>GKSS</i>	37

3.18 Vergleich der Membrantaschen-Drainage	39
3.19 Vergleich der Permeatsammelrohr-Flansche	39
3.20 Vergrößerter Durchtritts-Querschnitt	39
3.21 Hydrolysiertes Polyamid-Feedspacer	40
3.22 Entwobener Feedspacer	40
3.23 Dampfpermeation-Laboranlage	42
3.24 Permeatstromdichten verschiedener Membranchargen	44
3.25 Permeatzusammensetzungen verschiedener Membranchargen	44
3.26 Partielle Permeatstromdichten der aktuellen Membrancharge	45
3.27 Permeatstromdichten Ethanol/Wasser, ca. 80 °C Feedtemperatur	46
3.28 Permeatmassenanteile Ethanol/Wasser, ca. 80 °C Feedtemperatur	46
3.29 Permeatstromdichten Ethanol/Wasser, ca. 109 °C Feedtemperatur	47
3.30 Permeatmassenanteile Ethanol/Wasser, ca. 109 °C Feedtemperatur	47
3.31 Permeatstromdichten Ethanol/Wasser, ca. 119 °C Feedtemperatur	48
3.32 Permeatmassenanteile Ethanol/Wasser, ca. 119 °C Feedtemperatur	48
3.33 Permeat-Massenstromdichten für Iso-Propanol/Wasser	50
3.34 Permeat-Massenanteile für Iso-Propanol/Wasser	50
3.35 Permeat-Massenstromdichten für Iso-Butanol/Wasser	51
3.36 Permeat-Massenanteile für Iso-Butanol/Wasser	51
3.37 Permeat-Massenstromdichten für 2-Butanol/Wasser	52
3.38 Permeat-Massenanteile für 2-Butanol/Wasser	52
3.39 Permeat-Massenstromdichten für MEK/Wasser	53
3.40 Permeat-Massenanteile für MEK/Wasser	53
3.41 Dampfpermeation-Pilotanlage	54
3.42 Vergleich von Labor- und Piloversuchen mit Standard-Drainage	56
3.43 Vergleich von Labor- und Pilotversuchen mit optimierter Drainage	56
3.44 Permeatmassenstromdichte mit aktueller Membrancharge	58
3.45 Permeatmassenanteile mit aktueller Membrancharge	58
3.46 Simulationstool als Makro in Tabellenkalkulationsprogramm	60
3.47 Verschaltung der Module durch Fließbild-Zeichenprogramm	61
3.48 Permeationsverhalten	62

3.49	Simulation einer Dampfpermeationsanlage	63
3.50	Modellparameter	63
3.51	Azeotroprektifikation	64
3.52	MEK-Entwässerung durch Dampfpermeation	64
3.53	Daten zur MEK-Entwässerung	65
3.54	Druckwechseladsorptionsverfahren	66
3.55	Vergleich einer PSA mit einer DP	67
3.56	Vor- und Nachteile der Druckwechseladsorption	68
3.57	Vor- und Nachteile der Dampfpermeation	68
5.1	Dampfpermeation-Laboranlage	81
5.2	Dampfpermeation-Pilotanlage	82

Symbolverzeichnis

SYMBOL	DIMENSION	BEZEICHNUNG
ACM	÷	<i>Aspen Custom Modeler</i> ©
dampff.	÷	dampfförmig
DMF	÷	Dimethylformamid
DP	÷	Dampfpermeation
EtOH	÷	Ethanol
GBL	÷	Gamma-Butyrolacton
Gew.-%	[kg/kg]	Massenanteil in %
GKSS	÷	Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt
GMT	÷	Geesthachter Membran Technologie
H_2O	÷	Wasser
HPAN	÷	Homo-Polyacrylnitril
IPA	÷	Isopropanol, auch 2-Propanol
m ³	[kg/(m ² h)]	Transmembrane Massenstromdichte
MEK	÷	Methyl-Ethyl-Keton, auch Butanon
p_F	bar	Feeddruck
PAN	÷	Polyacrylnitril
PDMS	÷	Polydimethylsiloxan
PPS	÷	Polyphenylensulfid
PSA	÷	Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption)
PVA	÷	Polyvinylalkohol
TiO_2	÷	Titandioxid
wt-%	[kg/kg]	Massenanteil in %

1 Zusammenfassung

Entwicklungsziel des Projekts ist es eine Dampfpermeationsmembran, deren Herstellung, das dazugehörige Modul sowie die verfahrenstechnische Betriebsweise für die Anwendung in der Industrie zu optimieren. Nach drei Jahren Entwicklungsarbeit wurden diese Ziele in mehreren sukzessiv bzw. parallel erarbeiteten Projektabschnitten erreicht. Zusammengeführt stellen die Ergebnisse ein fertiges Paket für den Technologie-Transfer in die Industrie mit Produktion und Anwendung dar.

Anforderungen an den Projektaufwand haben sich während des Projekts geändert. Der umfangreichste Abschnitt bestand aus der Optimierung der Membran. Das Ausgangsmaterial schien zunächst mit nur geringem Aufwand in der Hochtemperaturdampfpermeation nach industriellen Maßstäben angewendet werden zu können. Zu Beginn ausgetauschtes Vliesmaterial und die optimierte mehrfache Beschichtung, inkl. Nachbehandlung der seit vielen Jahren optimierten Ausgangsmembran, zeigte gute Ergebnisse in den Laborexperimenten. Die eindeutige Verbesserungen für die Herstellung und Anwendung mit sich brachten. In Langzeit-Pilotexperimenten offenbarten sich jedoch Schwächen in Bezug auf die Haltbarkeit der Membran. Außerdem mangelte es an reproduzierbaren Ergebnissen.

Probleme die in ersten Chargen mit optimiertem Rezept nicht auftraten wurden von Charge zu Charge deutlicher. Eine weitere Optimierungsstufe war unumgänglich. An erster Stelle stand nun die Haltbarkeit der Membran. Der Permeatstrom wurde dem untergeordnet. Zusätzliche Membrantaschen zur Vergrößerung des Permeatstroms wären in der industriellen Anwendung ein geringeres Problem als ein hohe Ausfallswahrscheinlichkeit.

Die Verwendung von Feedspacern wurde möglich durch eine zusätzliche Silikonbeschichtung als Abrasionsschutzschicht. Diese Beschichtung löste sich teilweise wieder. Entsprechende Gegenmaßnahmen mussten entwickelt werden und waren erfolgreich.

Bei dem Vergleich von Resultaten aus Laborexperimenten und Pilotexperimenten ließ sich deren Diskrepanz nicht durch den Modulwirkungsgrad aus Modellen erklären. Die Permeatströme wichen erheblich von den erwarteten Mengen ab. Nach langwierigen

Ausschlussuntersuchungen vermuteter Verursacher konnte die Problematik mit dem permeatseitigen Druckverlust in den Membrantaschen erklärt werden.

Der Drainagering und die Durchtrittsfläche des Drainagerings wurden vergrößert. Der Permeat-Spaceraufbau wurde ebenfalls optimiert, auch hinsichtlich mechanischer Beanspruchung des beschichteten Vliesmaterials. Die Permeatwege wurden durch Erweiterung des Drainagedurchmessers verkürzt. Natürlich sinkt die Membranfläche pro Tasche dabei, aber die Bilanz verbesserte sich.

Ein Konzept der Qualitätskontrolle in der Membranherstellung wurde zu Beginn des Projekts ausgearbeitet und später an *GMT* übergeben. Dort arbeitete ein Student im Rahmen seiner Bachelorarbeit an der Realisierung. Zur Qualitätskontrolle wird eine Pervaporation-Laboranlage eingesetzt.

Ein Ziel des Projekts ist auch die Entwicklung einer Simulationsumgebung, die ein Modell zur benutzerfreundlichen und schnellen Berechnung von Anlagenvorhaben beinhaltet. Wichtig hierbei ist die Umgehung teurer Spezial-Simulationssoftware, die nur von Fachleuten bedient werden kann. Dieses Ziel wurde erreicht durch Programmierung eines Makros als Simulationstool für übliche Tabellenkalkulationsprogramme und einem frei verfügbaren Fließbild-Zeichenprogramm.

Messreihen aus Laborversuchen werden benötigt um die Membraneigenschaften zu charakterisieren. Messreihen in der Pilotanlage werden darüberhinaus benötigt um Anlagen berechnen zu können. Erfahrungen aus diesem Projekt zeigen das eine semi-empirische Simulation aus Messdaten der Pilotanlage unumgänglich für eine zuverlässige Anlagenvorrausplanung sind.

Der Schwerpunkt des Projekts liegt auf der Entwässerung von Ethanol aber darüber hinaus sind weitere Standard-Lösungsmittel, die für eine Entwässerung in der Industrie in Frage kommen, in Laborversuchen getestet worden.

2 Einleitung

Im Fokus dieses Projekts steht die Absolutierung von Bio-Ethanol bzw. die Aufbereitung von Lösungsmittelabfällen, welche mangels einer einfach einzusetzenden Technologie oft verbrannt werden. Bio-Alkohole sind zukünftige Schlüssel-Energieträger. Eine wachsende Nachfrage auf dem Gebiet biogener Kraftstoffe verlangt nach höheren, wirtschaftlichen Produktionskapazitäten.

Bei der Herstellung und Aufbereitung organischer Lösungsmittel fallen oft wasserhaltige Gemische an, die sich destillativ nicht in ihre Reinkomponenten separieren lassen. Dieses Problem wird durch ein Azeotrop verursacht (vgl. Abb. 2.1). Es entstehen identische Zusammensetzungen in den miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Dampf- und Flüssigphasen.

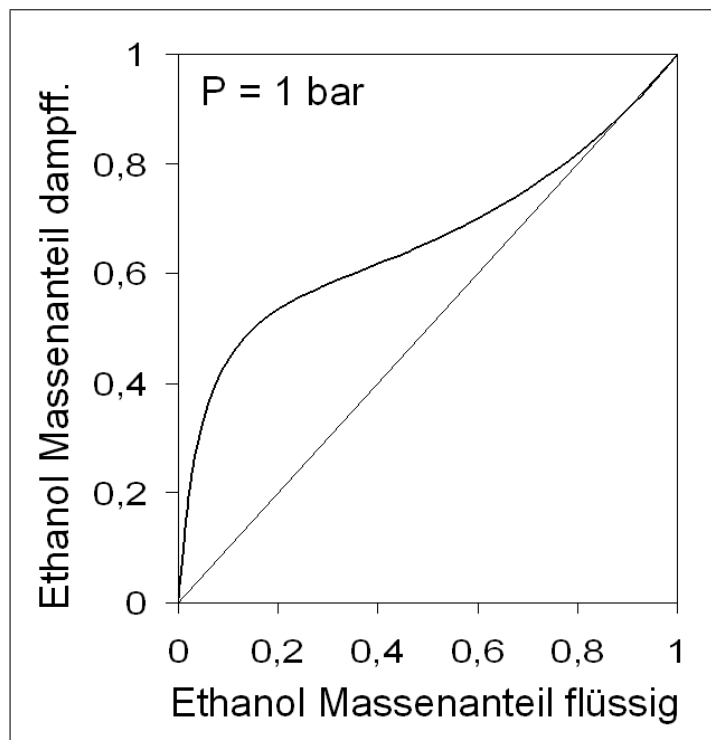


Abbildung 2.1: Dampf/Flüssig-Gleichgewicht von Ethanol/Wasser

Die weitere Auftrennung ist durch den Einsatz von Sonderverfahren wie Azeotrop- oder Extraktiv-Rektifikation zwar prinzipiell möglich, jedoch sind diese Verfahren apparativ aufwändig, sehr energieintensiv und erfordern den Einsatz von teils umwelt- und gesundheitsschädlichen Trennhilfsstoffen. Speziell für die Absolutierung von Bioethanol wird auch das Verfahren Druckwechseladsorption häufig eingesetzt.

Alternative Prozesstechnologien, die es ermöglichen organische Lösungsmittel umweltgerecht und wirtschaftlich zu entwässern stellen die Membranverfahren Dampfpermeation (vgl. Abb. 2.2) und Pervaporation dar. Gerade die Dampfpermeation zeichnet sich hierbei durch wesentliche Vorteile aus. Sie ist einsetzbar für unterschiedliche Lösungsmittel, die bei Pervaporationsanlagen notwendigen Zwischenaufheizungen entfallen und die den Membranverfahren eigene Modularität und einfache Anlagenauslegung macht sie für kleine und mittlere Anlagengrößen interessant.

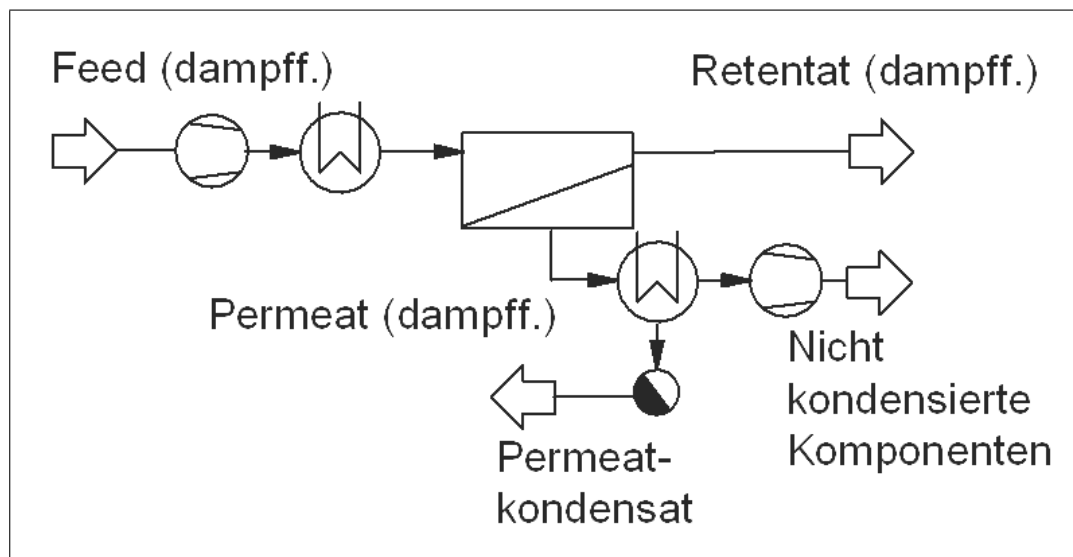


Abbildung 2.2: Dampfpermeation

Die Dampfpermeation mit organischen Membranen ist der Transport von Stoffen durch homogene Polymerfilme wobei makroskopisch betrachtet kein Phasenwechsel stattfindet. An der Membranoberfläche findet jedoch Sorption und Desorption statt. Unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten und Sorptionseigenschaften (Sorptionisotherme) der Komponenten im polymeren Membranmaterial führen zur Abtrennung einer Komponente.

Eine konkurrenzfähige Dampfpermeationstechnologie für die Entwässerung organischer Flüssigkeiten zeichnet sich aus durch:

- Effektive und stabile Membran
- Zuverlässige und reproduzierbare Membranherstellung
- Effizientes Moduldesign
- Skalierbares Moduldesign für kleine und mittlere Anlagengrößen
- Angepasste Prozesssimulation
- geschickte Prozessführung
- optimierte Prozessparameter

Bei Verwendung einer entsprechend mechanisch- und temperaturstabilen Membran lassen sich durch eine erhöhte Zulauftemperatur und einen erhöhten feedseitigen Druck erhebliche Einsparungen hinsichtlich der Investitions- und Betriebskosten realisieren. So reduzieren sich die benötigten Heiz- und Kühlleistungen bei Verwendung der Dampfpermeation verglichen mit einem konventionellen Rektifikationsverfahren. Speziell bei leicht zu realisierender Kopplung einer Dampfpermeationsstufe zur Destillataufbereitung mit einer Rektifikationskolonne zu einem Hybridprozess (vgl. Abb. 2.3).

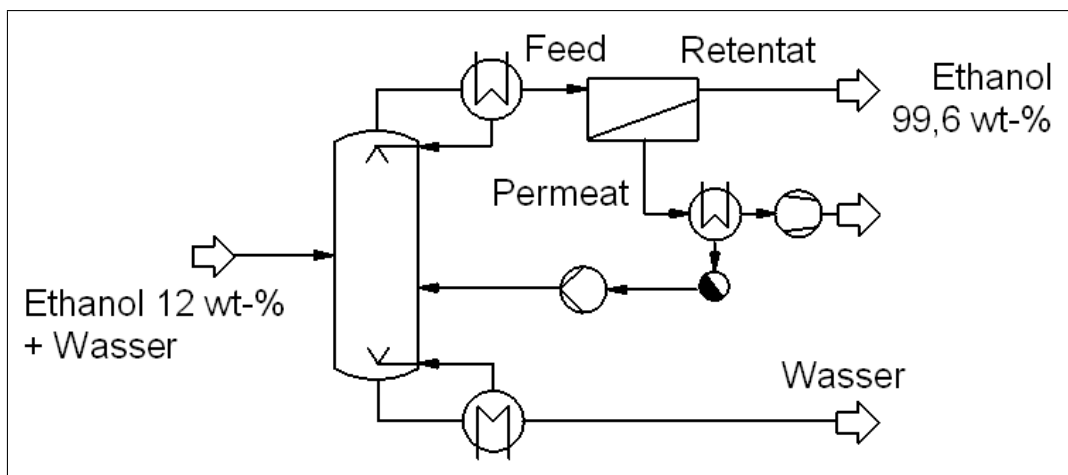


Abbildung 2.3: Rektifikation/Dampfpermeation-Hybridprozess

Da der Kopfstrom der Kolonne als Dampf vorliegt kann er je nach Kolonnenbedingungen unter Umständen ohne Zwischenbehandlung in das Dampfpermeationsmodul geleitet werden.

Im Rahmen des Vorhabens arbeiten die *GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH* und die *GMT Membrantechnik GmbH* zusammen um dieses Verfahren, ausgestattet mit mechanisch stabilen, temperaturstabilen, polymerbasierten Membranen in den kommerziellen Einsatz zu überführen. Ziel des Projektes ist es dabei, basierend auf bereits geleisteten Entwicklungsarbeiten, eine Hochtemperatur-Dampfpermeationstechnologie für die Entwässerung organischer Lösungsmittel bereitzustellen. Ferner soll ein Simulationstool und eine Betriebsvorschrift entwickelt werden, sodass Modul- und Anlagenbauer und Betreiber in die Lage versetzt werden Dampfpermeationsanlagen auszulegen und zu modifizieren, sowie sicher, umweltschonend und wirtschaftlich zu betreiben. Hierzu gehört auch die Ermittlung von Datensätzen, die das Permeationsverhalten der Membran bei unterschiedlichen Drücken, Temperaturen, Lösungsmitteln und Gemischzusammensetzungen beschreiben. Ein Langzeitversuch in einer Pilotanlage dient als erste Referenz der Technologie.

Ausgangspunkt für die Bereitstellung einer Technologie zur Hochtemperaturdampfpermeation war eine Membran mit unterdurchschnittlicher Leistungscharakteristik im Vergleich zu konkurrierenden anorganischen Produkten (vgl. Abb. 2.4). Der Permeatmassenstrom lag unterhalb des Permeatmassenstroms von Silica- und Zeolithmembranen. Dieses Verhalten ist Stand der Technik für Polymermembranen.

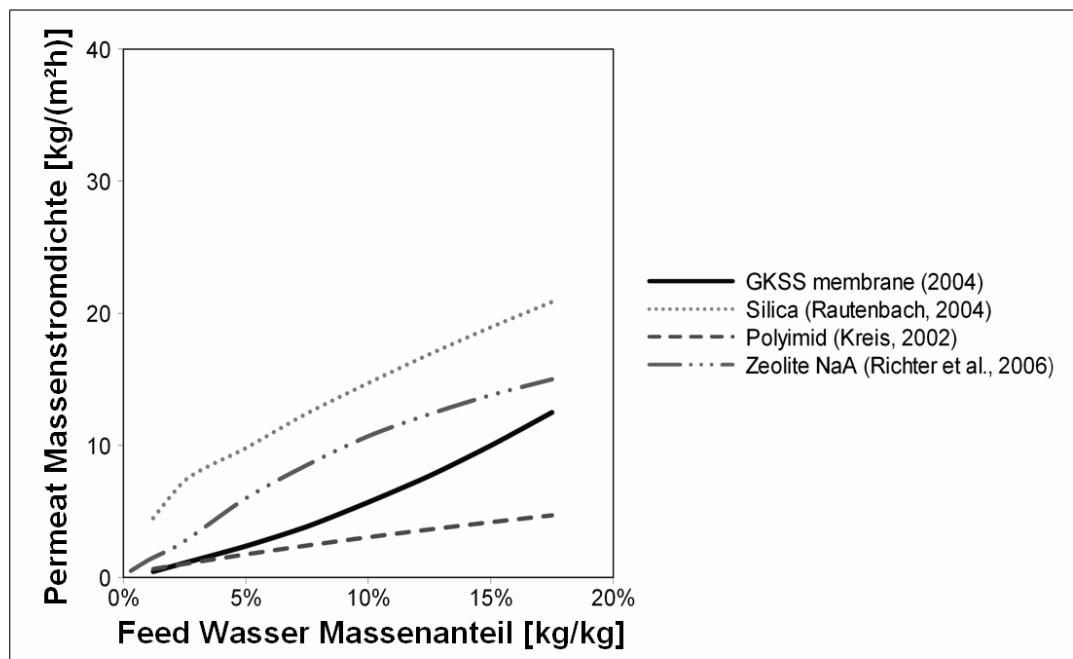


Abbildung 2.4: Vergleich verschiedener Membranen zur Entwässerung

3 Projektverlauf und Ergebnisse

Der folgende abschließende Überblick wird entlang der Arbeitspakete der Projektskizze aufgezeigt. Das Vorhaben ist in acht Arbeitspakete gegliedert. Vier daraus selektierte Meilensteine dienen als Zwischenziele während des Projektzeitraums:

1. Optimierte Herstellung der Membran
2. Bereitstellung Taschenmodul für die Dampfpermeation
3. Beständigkeit und Betriebsverhalten in der Pilotanlage
4. Abschätzung der Wirtschaftlichkeit

Durch Verzögerungen konnte der ursprüngliche Zeitplan nicht eingehalten werden. Entsprechende Änderungen in der Zeitplanung wurden vorgenommen. Der Zeitplan aus der Projektskizze befindet sich in *Anhang B*.

Die Arbeiten zur Membranoptimierung waren aufwändiger als ursprünglich geplant. Da es sich aber um den Schritt handelt, auf den die folgenden Arbeitspakete aufbauten, kam es zu einer Verzögerung des Gesamtprojekts.

Langwierige Reparaturmaßnahmen haben die Versuche mit der Dampfpermeationsanlage im Pilotmaßstab behindert. Die Anlage wurde wieder einsatzbereit gemacht. Langzeitversuche zum Abschluß dieses Projekts werden zurzeit damit noch gefahren.

3.1 Optimierung der Membranherstellung

Die in diesem Projekt weiterentwickelte hydrophile Kompositmembran der *GKSS* ist folgendermaßen aufgebaut:

1. Trägerschicht: Polyphenylensulfid (PPS)
2. Trägerschicht: Polyacrylnitril (PAN)
3. Trennschicht: Polyvinylalkohol/Titanverbindung (PVA)
4. Abrasionsschutzschicht: Polydimethylsiloxan (PDMS)

Die bei der *GKSS* entwickelte Membran für die Hochtemperatur-Dampfpermeation basiert auf PVA, in welches Titanverbindungen zwecks Erhöhung der Stabilität eingebracht werden [8].

Das für den Technikumsmaßstab entwickelte Herstellungsverfahren für die Membran wurde so optimiert, dass es für den industriellen Einsatz geeignet ist, wenn auch die in *Abschnitt 3.1.4* aufgezeigten Herausforderungen noch bewältigt werden müssen. Allgemein wurde die Anzahl der nötigen Verfahrensschritte für die Membranfertigung reduziert. Mögliche Variationen sowie u.U. notwendige Modifikationen für die poröse Trägermembran, die aktive Trennschicht, das Vlies und den Taschenaufbau wurden analysiert und ausgeführt. Die aktuelle Generation der optimierten Membran zeigt bisher keine Probleme bei Labor- oder Pilotbedingungen.

3.1.1 Optimierung der Herstellung der porösen Trägermembran

Das System Trägermembran wird als Kombination aus Trägervlies und Stützsicht-Polymer definiert. Für die Herstellung der porösen Trägermembran wurde die Vorbehandlung des PPS-Vlieses hinsichtlich Dauer und Durchführung der Temperung untersucht. Im Anschluss ist die Aufbringung einer porösen PAN-Trägermembran optimiert worden. Es ist eine möglichst dünne und defektfreie Schicht mit einer gleichmäßigen Porenverteilung erzeugt worden, wobei die Schichtdicke angehoben werden musste um Defekte zu verhindern (vgl. Abb. 3.4). Geringere Flüsse im Vergleich zu Zwischenversuchen sind dafür in Kauf genommen worden (vgl. Abschn. 3.4). Beschichtungsparameter wie Temperatur des Fällbades, Ziehgeschwindigkeit des Vlieses und Art der Aufbringung der Beschichtungslösung durch Ziehschlitten oder Breitschlitzdüse sind dabei die Einflussgrößen.

Eine thermische Behandlung der Membran ist notwendig um bei der späteren Herstellung der Membrantaschen und im Betrieb des Membranmoduls eine ungleichmäßige thermische Ausdehnung der Membrantaschen zu vermeiden. Eine solche Ausdehnung kann potentiell zu einer Beschädigung der Membran führen. Als erste Herstellungsvariante wurde das Tempern des Trägervlieses vor dem Auftragen der porösen Stützschrift untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass das verwendete PPS-Vlies nach der Temperung sehr wellig wurde (vgl. Abb. 3.1). Daher war es unmöglich eine fehlerstellenfreie und gleichmäßige, poröse Stützschrift aufzutragen. Somit wurde beschlossen, diesen Ansatz aufzugeben.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Auftragen der porösen PAN-Stützschrift auf nicht vorbehandeltes PPS-Vlies anderen Typs untersucht. Die Temperung erfolgte in einem zweiten Schritt nach Auftragen der PAN-Schicht. Kürzere Fasern des Vlieses der zweiten Versuchsreihe haben eine verringerte innere Spannung zur Folge und erlauben damit eine gleichmäßigere Struktur nach dem Entspannen des Materials durch das Tempern (vgl. Abb. 3.2).

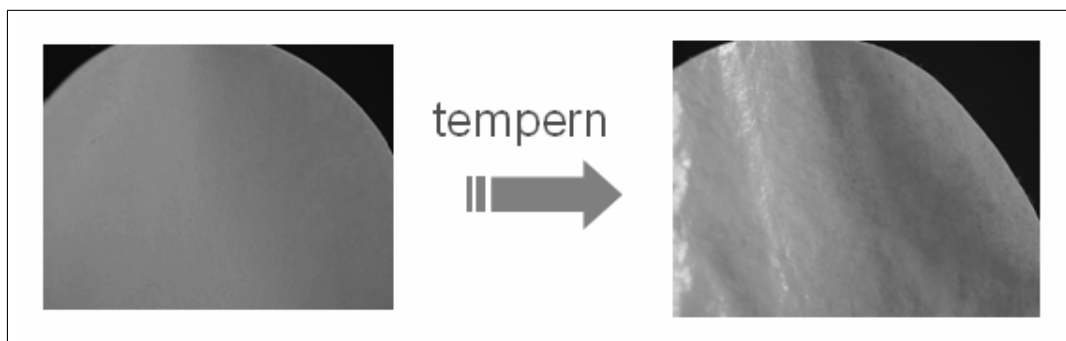


Abbildung 3.1: Trägervlies zu Beginn des Projekts

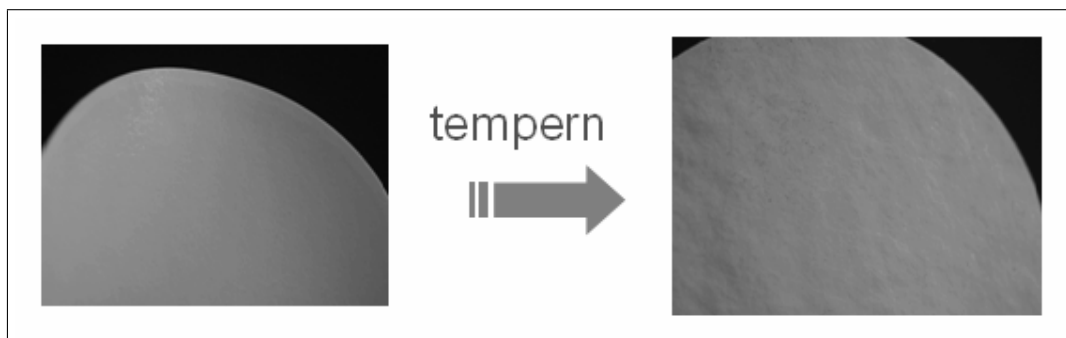


Abbildung 3.2: Aktuelles Trägervlies

Es wurden zwei verschiedene Ausgangslösungen für das Auftragen der PAN-Schicht verwendet:

- die Standardzusammensetzung von 13,4 Gew.-% PAN in einem Lösungsmittelgemisch
- eine Lösung mit 11 Gew.-% PAN

Ferner wurden die Temperaturen des Fällbades variiert. Die mit der Standardzusammensetzung hergestellte Stützstruktur wurde in drei verschiedenen Verfahrensweisen thermisch behandelt:

- Temperung bei 180 °C unter Luft
- Temperung bei 180 °C unter Vakuum über Nacht
- Temperung bei 180 °C unter Stickstoff für 2 bzw. 4 Stunden

Für die Trägerschicht-Varianten wurden nach der Temperung Wasserflüsse und maximale Porendurchmesser bestimmt. Letzteres erfolgte durch Bubblepoint-Messungen. Durch das Bubblepoint-Verfahren wird der größte einzelne Porendurchmesser eines Probe-Stamps ermittelt. Der Porendurchmesser läßt Rückschlüsse auf die Qualität der Membranträgerschicht zu. So kann ein großer Porendurchmesser zu einer Fehlstelle nach der Beschichtung mit dem eigentlichen Membranfilm führen.

Es traten Probleme an den Membranen hinsichtlich Fehlstellen in der Trennschicht durch zu große Poren oder abstehende Fasern des Vlies auf (vgl. Abschn. 3.1.2). Viele Messungen einer Charge waren notwendig um die Konsistenz des gemessenen Werte zu gewährleisten. Die Porendurchmesser unterliegen einem breitem Verteilungsspektrum. In der industriellen Membranherstellung muss dieses Problem durch Standards reglementiert und einwandfreie Membranen durch Qualitätssicherung garantiert werden.

Für die luftgetemperte Membran konnten keine schlüssigen Werte ermittelt werden. Diese Art der Herstellung wurde verworfen. Selbiges gilt für die unter Vakuum getemperte Membran. Hier war die an die Membran übertragene Wärmestromdichte wahrscheinlich zu gering. Die Temperung unter Stickstoff zeigte die besten Ergebnisse. Der erste Versuch wurde für 2 Stunden durchgeführt. Vlies mit Trägerschicht wurde als Rolle in einen mit Stickstoff inertisierten Ofen gelegt. Dabei zeigte sich allerdings über die Membranlänge von außen nach innen eine ungleichmäßige Porenverteilung. Eine Ausweitung des Zeitraums auf 4 Stunden führte zu einer gleichmäßigen Porenverteilung. Der Wasserfluss lag bei $2 \text{ l}/(\text{m}^2 \text{ bar h})$.

Die Membran zeigt ein Setzverhalten (vgl. Abb. 3.3). Hohe Feed-Wasseranteile lassen die Trägerschicht kollabieren. Es setzt eine nicht vollständig reversible Permeatstromreduzierung ein. Unter einem Wasseranteil von 20 wt-% ist das Problem mit einer Permeatstromreduzierung von annähernd 20% tolerierbar (vgl. Abb. 3.44). Je geringer der Feed-Wasseranteil desto geringer die Verluste des Permeatmassenstroms.

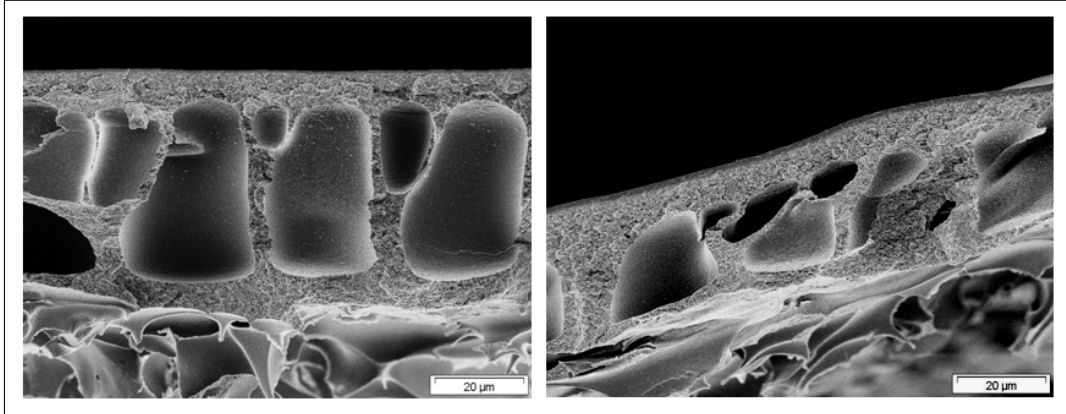


Abbildung 3.3: Kompaktierung der Trägerschicht

Die angestrebte Trennaufgabe ist eine Entwässerung von 85 wt-% Ethanol auf einen Restwassergehalt von 0,4 wt-%. Einbußen des Permeatmassenstroms dürften dementsprechend geringer ausfallen.

Durch Veränderungen der Zusammensetzung des PAN in der neuesten Membran-Generation befinden sich keine Kavernen mehr in der Trägerschicht (vgl. Abb. 3.4). Das bedeutet zum Einen kein ausgeprägtes Zusammensacken mit möglicher Beschädigung mehr und zum Anderen verringerte Flüsse durch weniger Hohlräume.



Abbildung 3.4: Aktuelle Trägerschicht ohne Kavernen

3.1.2 Optimierung der aktiven Trennschicht

Die Temperaturbeständigkeit der Trennschicht wird durch eine Vernetzung des Polyvinylalkohols (PVA) mit titanhaltigen Verbindungen gewährleistet. Ein mit Acetylaceton komplexierter Titanylkomplex, welcher nur kurzzeitig stabil ist und u.U. die Vernetzung behindert, diente als Ausgangskomponente. Diese Komponente wurde durch wasserlösliches Polymilchsäuretitanat ersetzt, welches direkt in die wässrige PVA-Beschichtungslösung eingebracht werden kann. Deren Verwendung ermöglicht die Herstellung einer Beschichtungslösung in einem Schritt, ohne die bei Benutzung nicht-wasserlöslicher, organischer Titanylkomplexe notwendige Komplexierung.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Beschichtungslösung wurden drei verschiedene Zusammensetzungen der Masse 100 g mit 10 Gew.-% PVA-Lösung mit jeweils 8 g, 34,8 g und 68 g des kommerziell erhältlichen Polymilchsäuretitanats Orgatix TC 315 hergestellt. Aus diesen Lösungen wurden Filme auf Glasplatten gegossen und bei verschiedenen Bedingungen thermisch vernetzt. Dabei wurde die Temperatur zwischen 120 °C und 165 °C variiert, wobei die Vernetzungsdauer zwischen 0,5 Stunden und 2 Stunden lag. So wurden insgesamt 14 Membranfilme hergestellt. Diese wurden trocken gewogen und für 32 bis 35 Tage in einer Lösung aus 80 Gew.-% Ethanol und 20 Gew.-% Wasser unter Rückfluss gekocht. Danach wurde die Membran getrocknet und erneut gewogen. Der so ermittelte Gewichtsverlust ermöglicht eine Aussage über die Beständigkeit der Membran.

Die Beschichtungsparameter und Vernetzungsbedingungen sind im Labor ermittelt worden und dann auf Beschichtungsmaschinen bei *GKSS* und *GMT* übertragen worden. Auch wurde untersucht inwiefern das Aufbringen einer PDMS-Schutzschicht in den Fertigungsprozess zu integrieren ist (vgl. Abb. 3.9). Diese Schutzschicht vermeidet mechanische Beschädigungen der empfindlichen Trennschicht und deckt etwaige Fehlstellen ab.

Die hierbei identifizierte Rezeptur ist:

- 100 g einer 10 Gew.-% PVA-Lösung
- 8 g wasserlöslicher Titanylkomplex Orgatix TC 315
- Vernetzung bei 165 °C für 1 Stunde

Bei dieser Lösung wurde nach 35 Tagen ein Gewichtsverlust von 1,36 % gemessen. Die oben aufgeführte Lösung wurde für die Beschichtung einer ungetemperten PAN/PPS-Stützmembran verwendet. Die so hergestellte PVA+Ti/PAN/PPS-Membran wurde als

ganzes unter Stickstoffatmosphäre bei 160 °C für 6 Stunden thermisch in einem Ofen behandelt. Somit wurden die notwendige thermische Vernetzung der trennaktiven Membranschicht und die Temperung der porösen Stützstruktur in einem Prozessschritt vereinigt.

Hergestellt wurden sowohl eine einmalige wie auch eine doppelte Beschichtung (später dazu noch eine dreifache Beschichtung). Die einmalige Beschichtung hat sich allerdings in ersten Dampfpermeationsversuchen als nicht stabil bzw. nicht fehlerstellenfrei erwiesen (vgl. Abb. 3.5), während die Doppeltbeschichtung vielversprechende Resultate zeigte.

Im Verlauf der verschiedenen Membran-Entwicklungsstufen in diesem Projekt mussten auch Chargen wieder verworfen werden. Die ersten Messwerte dieser verworfenen Chargen zeigten unter Umständen herausragende Permeatmassenströme (vgl. Abschn. 3.4). Nach einigen Versuchen in der Laboranlage verschlechterte sich die Trennleistung jedoch erheblich. Fehlerstellen durch Pinholes, eingeschlossene Blasen oder abstehende Vliesfasern waren hierfür die Ursache (vgl. Abb. 3.5).

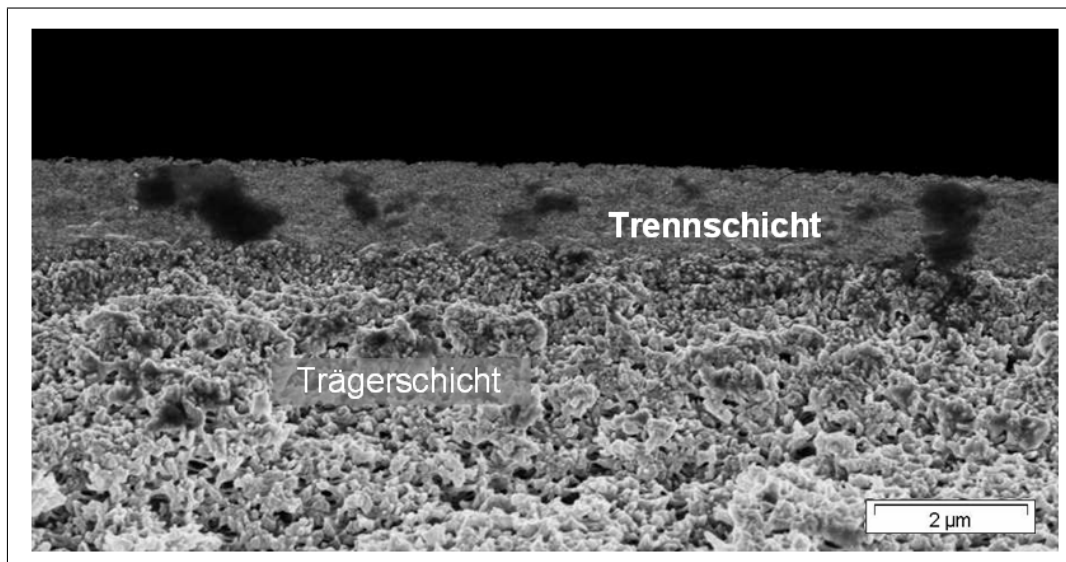


Abbildung 3.5: Trennschicht mit Fehlerstellen

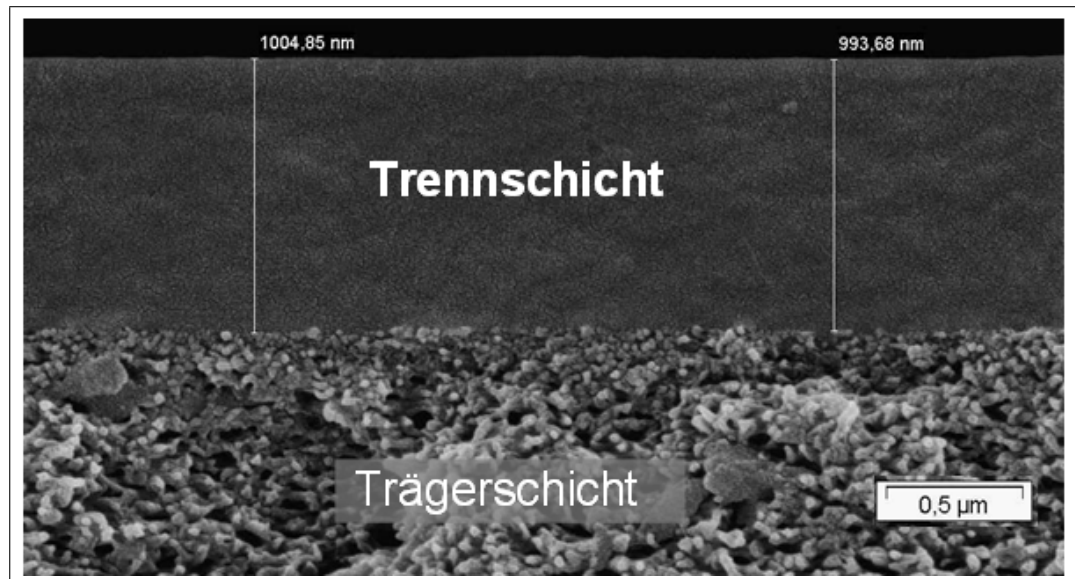


Abbildung 3.6: Intakte Trennschicht

In Verbindung mit der optimierten Trägermembran wurde daher entschieden, eine Dreifach-Beschichtung mit PVA-Lösung durchzuführen, zweifach 1,7 % und einfach 0,8 %. Diese wurden dann noch mit einer 1 %-igen, modifizierten Silikonschicht überzogen (vgl. Abb. 3.9). Bei *GMT* ist testweise nochmal die Aufbringung einer Zweifach-Beschichtung ausprobiert worden.

Herausforderungen gab es auch bei der Beschichtung mit der Abrasionsschutzschicht zu bewältigen. Messdaten ließen auf Beschädigungen der Membranoberfläche im Langzeitbetrieb schließen. Bei einer Kontrolle konnten gummiartige Fäden und Konglomerate auf der Taschenoberfläche identifiziert werden (vgl. Abb. 3.7). Analysen haben ergeben, das es sich um Reste des Silikons der Schutzschicht handelte.

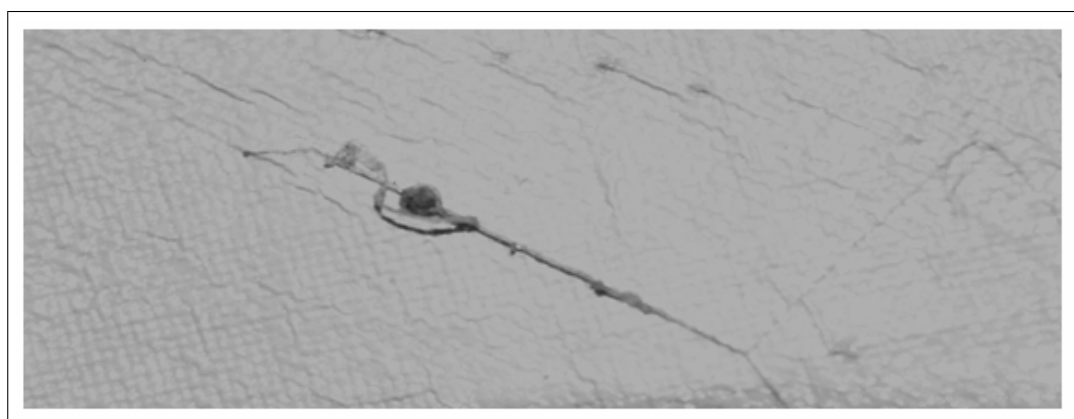


Abbildung 3.7: Silikon-Konglomerat auf einer Membrantasche

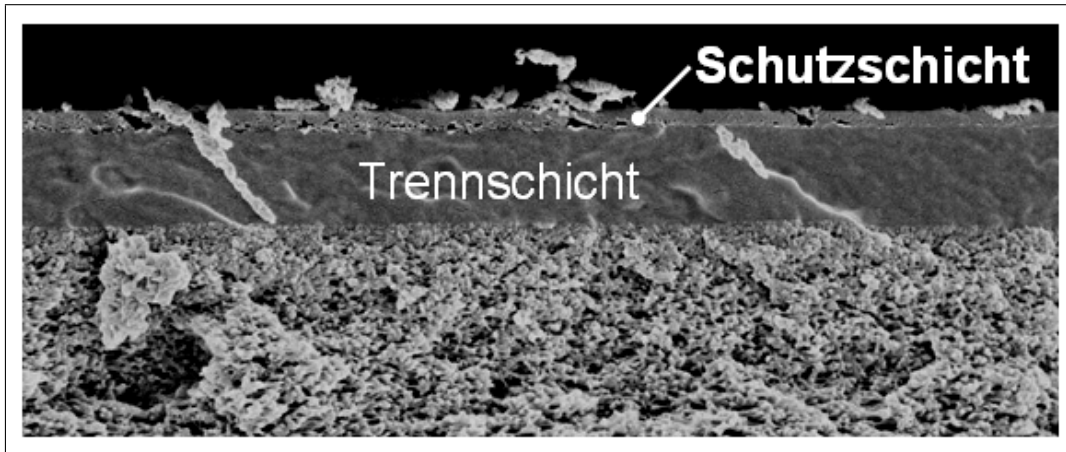


Abbildung 3.8: Schutzschicht haftet nicht auf der Trennschicht

REM-Aufnahmen zeigten den Grund (vgl. Abb. 3.8). Schon vor Verwendung der Membran in der Pilotanlage ist deutlich eine sich ablösende Schutzschicht zu erkennen. Durch den Betrieb unter hohem Druck, hoher Temperatur, Reibung und Scherkräften hielt die angelöste Schutzschicht nicht lange auf der Trennschicht.

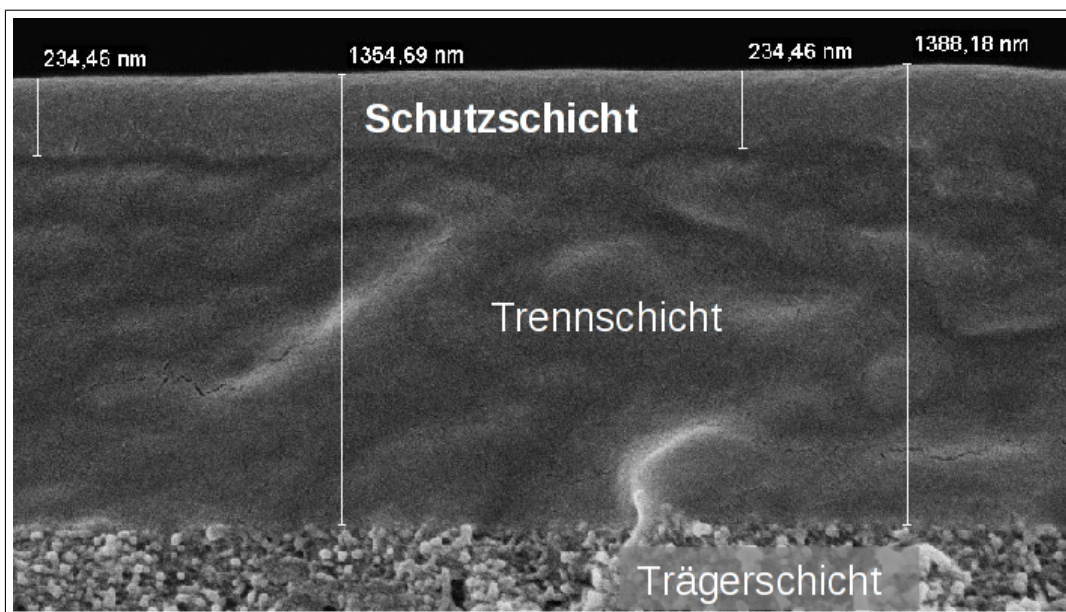


Abbildung 3.9: Aktuelle Schutzschicht haftet auf der Trennschicht



Abbildung 3.10: Schutzschicht haftet auch nach Langzeitversuchen

Abhilfe schaffte ein Zusatz der dem Silikon beigemischt wurde. Die Abrasionsschutzschicht ist nun sauber und fest mit der Trennschicht verbunden (vgl. Abb. 3.9). Selbst nach Benutzung unter den angestrebten Prozessbedingungen sind keine Ablösungen zu erkennen (vgl. Abb. 3.10).

3.1.3 Konfektionierung der Membrantaschen

Die Membran soll u.A. in das *GKSS* GS-Taschenmodul installiert werden. Hierzu ist es notwendig Membrantaschen zu fertigen. Bedeutend hierbei ist die Ermittlung von Schweißparametern und die Auswahl der geeigneten Tascheneinbauten für die möglichst verlustfreie Abfuhr des Permeats.

Die Schweißparameter sind ermittelt worden und geben ein sehr gutes Schweißbild des Randes. Im Vergleich mit früheren Erfahrungen lassen sich die Taschen sehr gut verarbeiten. Gefördert wird die stabile Randnaht durch zusätzliches Schweißgut in Form einer weiteren beidseitigen Lage PPS-Vlies in der Membrantasche. Dies dient auch einer verbesserten Permeatabfuhr in den, durch Permeatspacer, geöffneten Bereich.

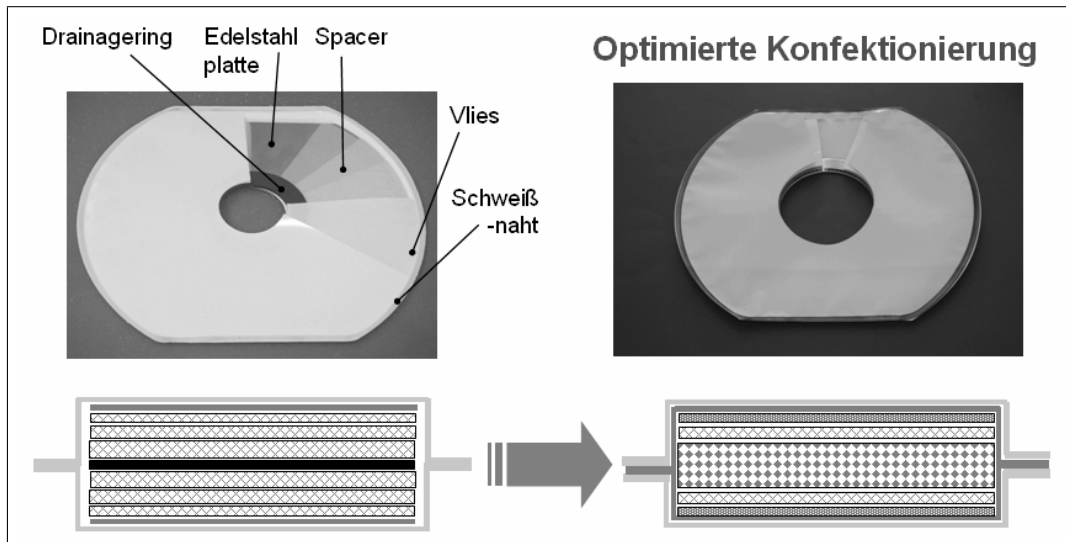


Abbildung 3.11: Optimierte Konfektionierung der Membrantaschen

Die Einbauten können z.B. aus Polymergewebespacern oder Metallgeweben bestehen. Da die Vorgänger-Membran keine Abrasionsschicht aufwies konnten keine Feedspacer verwendet werden. Deshalb nutzte man Stahlscheiben in der Membran um ein Abknicken und Berühren der Nachbartasche zu verhindern (vgl. Abb. 3.11). Auf Dauer erwies sich aber das starre Metall als Auslöser für Risse an den stark unter Spannung stehenden Schweißnähten. Die Membran verändert ihre Größe unter Betriebsbedingungen durch chemische bzw. thermische Veränderungen des Materials und Unterdruck. Ähnliche Probleme ergaben sich bei Experimenten mit Edelmetallgeweben als Permeatspacer.

Eine gute Lösung stellen Polymergewebespacer dar. Halt gibt eine starke Lage PPS-Spacermaterial in der Mitte (vgl. Abb. 3.11). Dasselbe Material wird aufgrund seiner Stabilität auch als Feedspacer verwandt. Beidseitig werden zwei in der Struktur feiner werdende Polyamid-Spacerlagen um den PPS-Spacer gelegt. Polyamid (Nylon) kann im Permeatspacer-Aufbau verwendet werden, da die Bedingungen im Unterdruckbereich nicht zur Hydrolyse führen.

3.1.4 Übertragung der Ergebnisse auf die Membranproduktion

Die Ergebnisse des Arbeitspakets wurden auf die industrielle Fertigung bei *GMT* übertragen. *GMT* besitzt Membranzieh- und Beschichtungsmaschinen ähnlich denen der *GKSS*, allerdings ausgelegt für eine größere Breite der Membranrollen und mit anderen Möglichkeiten für die Temperung.

Bei der *GKSS* wurde die in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 beschriebene Herstellung

der porösen Stützmembran und die darauf folgende Beschichtung mit der trennaktiven Membran auf Pilotanlagen durchgeführt.

Erste Versuche zur Optimierung der Trocknung für die Herstellung einer stabilen PAN-Stützmembran wurden bei der *GMT* durchgeführt. Dazu wurde zunächst Diese in industrieller Breite produziert. Zur Beurteilung der Trocknungseinflüsse auf die Stützmembran wurde untersucht, ob Wasserflussrate und Stickstoffflussrate zur Charakterisierung grundsätzlich geeignet sind. Dabei hat sich die Stickstoffflussrate als geeignet erwiesen.

Grundsätzlich ist die Herstellung der Membran in der industriellen Breite von 1020 mm möglich. Sie wurde in einer Länge von etwas über 100 m hergestellt. Somit ist nachgewiesen, dass unter den vorgegebenen Herstellungsbedingungen die Produktion industrierelevanter Mengen erfolgen kann. Die Membranperformance wurde in PV-Untersuchungen bei der *GMT* nachgewiesen [9] (vgl. Abschn. 3.2).

Folgende Bereiche der Herstellung bedürfen einer weiteren Optimierung, um faltenfreies Material in gleichbleibender Qualität herstellen zu können:

- PPS-Vliesstoff: Das Flächengewicht muss um mindestens 50 % erhöht werden, um durch ausreichende Dimensionsstabilität eine faltenfreie Membranziehung zu ermöglichen. Weiterhin muss die Fasereinbindung verbessert werden, um die Gefahr von Defekten durch abstehende oder sich im Beschichtungsprozess ablösende Fasern zu verringern.
- Beschichtung: Die Beschichtung konnte testweise auf eine Doppelbeschichtung reduziert werden, durch den Einsatz einer ausreichend viskosen Beschichtungslösung und die Verwendung besonderer Walzentechnologie bei *GMT*. Hier müssen weitere Versuche zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit durchgeführt werden.

3.2 Entwicklung einer Qualitätskontrolle

Eine Bestandsaufnahme der möglichen Verfahren zur Qualitätskontrolle wurde durchgeführt. Nach Absprache mit *GMT* und Auswertung institutseigener, langjähriger Erfahrungen wurde ein Pervaporationsverfahren ausgewählt.

3.2.1 Recherche zu möglichen Kontrollverfahren

Für die Herstellung der Membran ist es von entscheidender Bedeutung, dass Reproduzierbarkeit, Fehlstellenfreiheit und gleich bleibende Leistungsdaten erreicht werden

können. Hierzu ist eine schnelle, einfache und verlässliche Qualitätsanalytik unerlässlich.

Die Qualität einer Membran kann auf zwei Weisen definiert werden. Zum einen ist es wichtig, dass die Leistungsdaten den Anforderungen genügen. Dies ist eine ganz individuelle Fragestellung, die nur durch Aufnahme der Trenncharakteristik bei Betriebsbedingungen der Anwendung beantwortet werden kann.

Eine andere Fragestellung ergibt sich aus der Produktionsperspektive. Aus Sicht der Produktion spielt die Reproduzierbarkeit der Membran eine entscheidende Rolle. In der Produktion können die Eigenschaften der Grundmembran und der aktiven Trennschicht beeinflusst werden. Zu diesen Eigenschaften gehören die Porosität und Dicke der Grundmembran. Die trennaktive Schicht kann in ihrer Dicke und dem Vernetzungsgrad des Polymers variieren. Diese und weitere Eigenschaften bestimmen die Trennleistung der produzierten Membran. Die Qualität der Membran zeichnet sich also durch eine reproduzierbare Trennleistung bei unterschiedlichen Produktionschargen aus. Um dies nachzuweisen, kann die Trennleistung einer Probe der Membran mit der Trenncharakteristik dieses Membrantyps bei Referenzbedingungen verglichen werden. Dieses Vorgehen eignet sich als produktionsbegleitende Qualitätskontrolle. Soll aber eine Garantie auf die Trennleistung der Membran für ein bestimmtes Verfahren gegeben werden, empfiehlt es sich, die Trennleistung jeder produzierten Membran an mehreren Proben speziell für die Betriebsbedingungen der Anwendung aufzunehmen.

Ein weiteres Qualitätsmerkmal, das die Trennleistung der Membran direkt beeinflusst, ist die Freiheit von Defekten. Es gibt Defekte, die an Mustern bereits während der Produktion nachgewiesen werden können (vgl. Abb. 3.16). Zu ihnen gehören die sogenannten Pinnholes, welche feine durchgehende Löcher in der trennaktiven Schicht sind. Sie können teilweise mit einem Gastest erkannt werden. Andere Fehlstellen treten erst beim Kontakt der Membran mit der Feed-Lösung zu Tage. Sie können zum Beispiel durch feine Risse bei der Quellung der Membran entstehen. Solche Fehlstellen können erst bei einem Pervaporationstest festgestellt werden.

3.2.2 Pervaporationsprüfstand

Bei der *GKSS* ist ein Pervaporationsprüfstand für die Untersuchung von Membranproben vorhanden. Einzelne Membran-Stamps werden den Membranchargen entnommen und mit der Pervaporation durch Permeatstrom und Permeatzusammensetzung bei festgelegten Prozessparametern charakterisiert. An diesem Prüfstand wurden erste wichtige Messungen gemacht und das Konzept für einen Prüfstand bei *GMT* entwickelt und ausgetestet.

Der Grundaufbau der Laboranlage bei *GMT* ist von *CM Celfa*. Dieser wurde für den fertiggestellten Pervaporationsprüfstand umgebaut (vgl. Abb. 3.12).

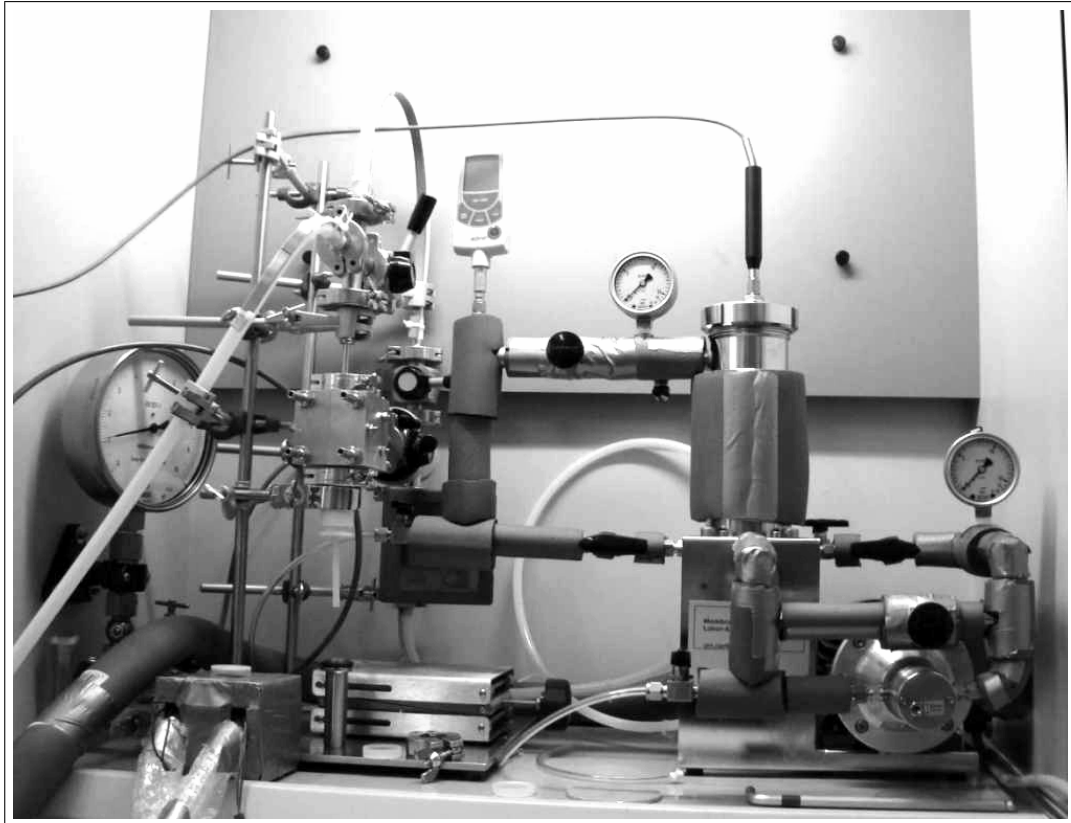


Abbildung 3.12: Pervaporation-Laboranlage zur Qualitätssicherung bei *GMT*

Die Membranzelle befindet sich direkt unter dem Vorlagenbehälter und ist mit diesem gekoppelt. Sie wird direkt durch den Behälter beheizt. Mit der Anlage können die üblichen Versuchsbedingungen bei Pervaporationsexperimenten eingestellt werden. Das Vorlagenvolumen beträgt maximal 500 ml und minimal 180 ml.

Die Membranzelle ist mit einem Bypass ausgestattet, sodass sie geöffnet werden kann, ohne die Feed-Lösung ablassen zu müssen (vgl. Abb. 3.13). Die Feed-Lösung wird über den Doppelmantel des Vorlagenbehälters temperiert. Als Heizmedium kommt vollentsalztes Wasser zum Einsatz. Dadurch ist die maximale Betriebstemperatur der Anlage auf 90 °C begrenzt.

Die Permeatseite besteht aus einem Rohrleitungssystem, das die Membranzelle mit der Kühlfalle und einer Vakuumpumpe verbindet (vgl. Abb. 3.14). Die verwendete Drehschieber Vakuumpumpe hat bis 0,1 mbar ein konstantes Saugvermögen.

In der Forschung werden bevorzugt Kühlfallen aus Glas, welche mit flüssigem Stickstoff

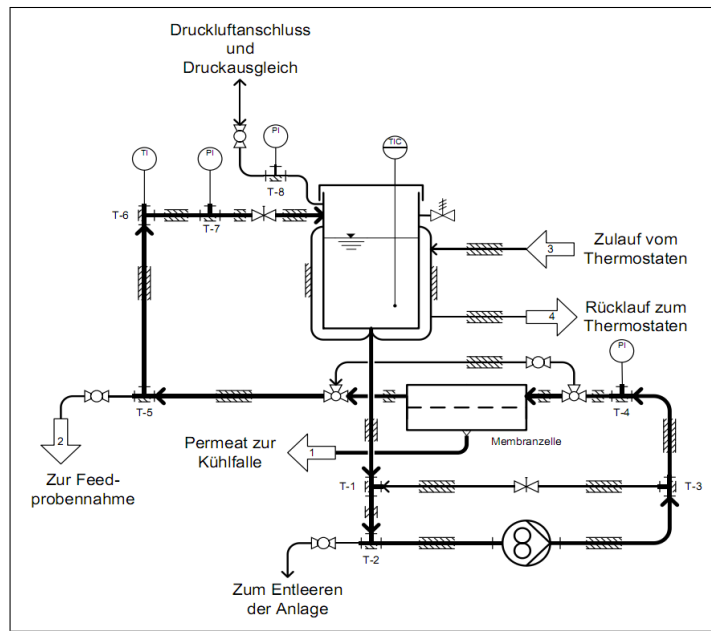


Abbildung 3.13: Feedbereich der Pervaporation-Laboranlage bei *GMT*

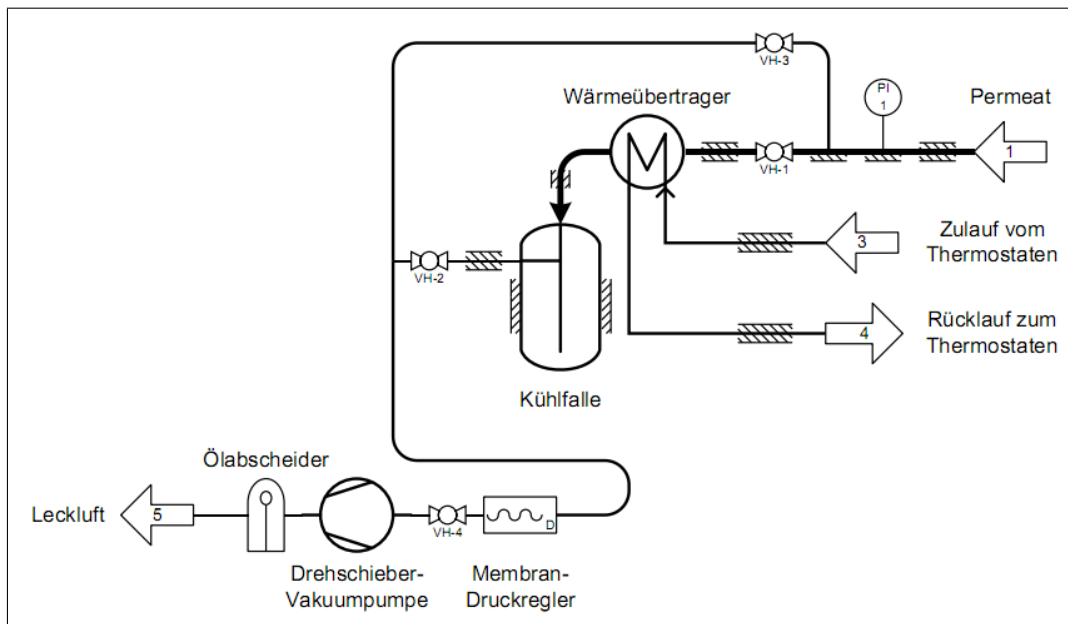


Abbildung 3.14: Permeatbereich der Pervaporation-Laboranlage bei *GMT*

gekühlt werden, verwendet. Der Vorteil dieser Kühlfallen ist eine große Temperaturdifferenz zum Permeat, die eine schnelle und vollständige Kondensation des Permeates garantiert. Bei *GMT* besteht bisher keine Anwendung für flüssigen Stickstoff, sodass nicht auf bestehende Einrichtungen zurückgegriffen werden kann. Zudem ist flüssiger Stickstoff eine Gefahrenquelle. Alternativ können verschiedene Kältemischungen, wie z.B. Trockeneis-Ethanol- oder Eis-Salz-Mischungen, verwendet werden. In jedem Fall entsteht ein Verbrauch an Kältemedium. Bei *GMT* soll deshalb auf den Gebrauch einer Kältemischung verzichtet werden. Ein Kryostat in Reihenschaltung mit einer Kühlung durch Peltier-Elemente erreicht an der Anlage minimale Temperaturen bis $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, ausreichend für eine effektive Kühlfalle in der angewandten Pervaporation (vgl. Abb. 3.15).

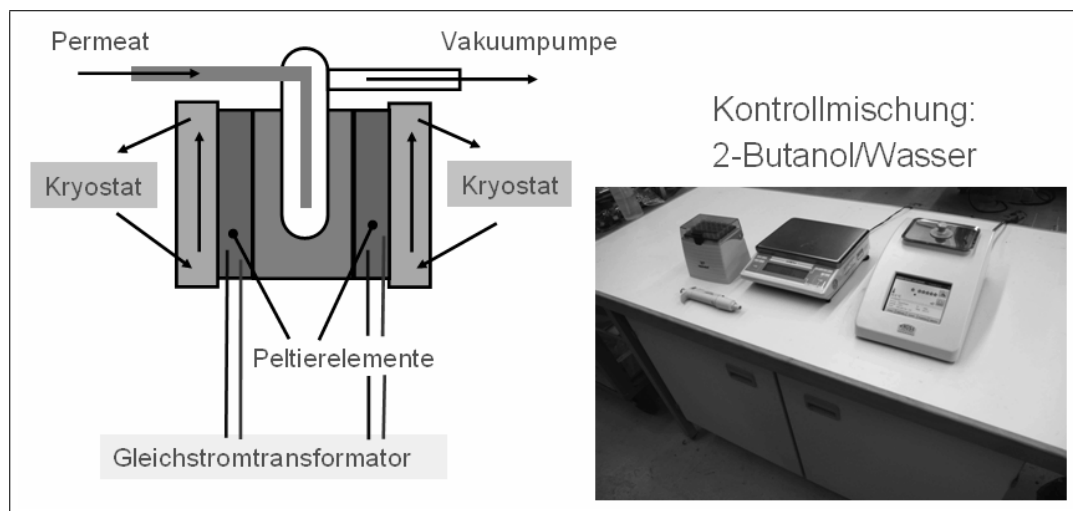


Abbildung 3.15: Kontinuierliche Kühlfalle und Laborrefraktometer

Ein Gaschromatograph ist für die Probenanalyse aufgrund Handhabung und Kosten nicht vorgesehen. Überlegungen führten zu der Verwendung eines Refraktometers (vgl. Abb. 3.15), um Konzentrationen in Feed bzw. Retentat und Permeat zu ermitteln. Die Konzentrationen in binären flüssigen Gemischen können dabei mit dem Brechungsindex des Gemisches ermittelt werden. Vorteilhaft ist der kompakte Aufbau des Refraktometers, seine einfache Handhabung, der im Vergleich geringe Anschaffungspreis und die schnelle Analyse. Die Elektronik und Optik eines Refraktometers sind verschleißfrei, darüberhinaus wird kein Verbrauchsmaterial benötigt. Einzig die Auswahl einer binären Referenzmischung für die Qualitätskontrolle stellt Ansprüche an die Analyse durch ein Refraktometer. Ethanol/Wasser-Gemische haben einen stark nicht linearen Verlauf des zu messenden Brechungsindex mit einem Maximum. Bei der vorgeschlagenen Referenzmischung aus 2-Butanol und Wasser besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwi-

schen Konzentration und Brechungsindex. Die Differenz der Brechungsindizes der Reinstoffe ist dazu noch höher, wodurch die Genauigkeit der Analyse gesteigert wird. Durch Beigabe von Methylenblau zur Referenz-Mischung können Fehlstellen noch deutlicher auf dem Membranstamp erkannt und gedeutet werden (vgl. Abb. 3.16).

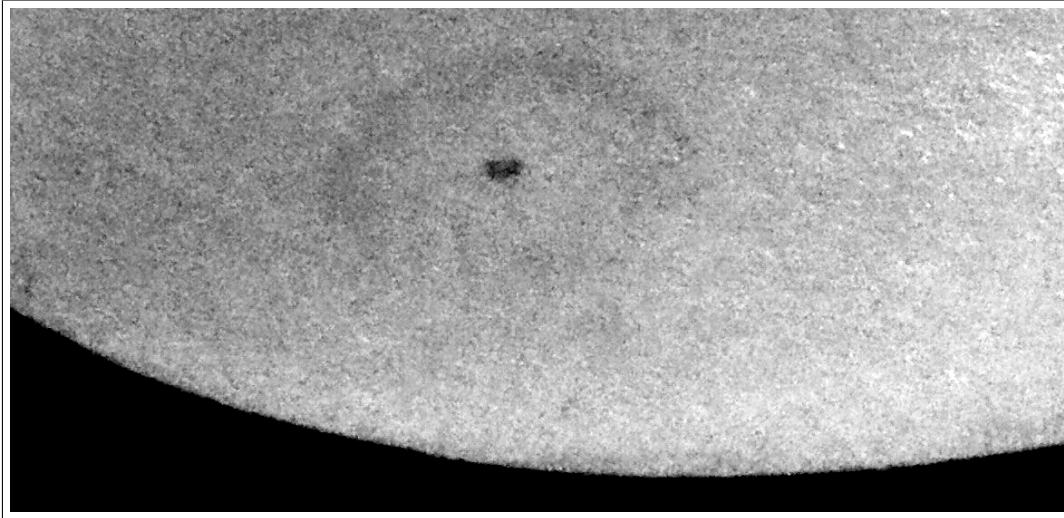


Abbildung 3.16: Fehlstelle mit Einlauftrichter durch Methylenblau hervorgehoben

Für den Betrieb der Anlage wurde eine Arbeitsanweisung erarbeitet.

Die Firma *GMT Membrantechnik GmbH* ist nach DIN ISO 9000 zertifiziert. Um die Qualität der Produktion zu sichern, werden Arbeitsanweisungen bei *GMT* nach einem einheitlichen System verfasst. Bei der Ausarbeitung der Arbeitsanweisungen für den Pervaporationstest wird dieses System angewendet. Die Arbeitsanweisungen wurden zusammengestellt. Sie weisen auf eine allgemeine Handhabungsweise und Besonderheiten im Betrieb hin.

3.2.3 Gaspermeabilitäten

Potentiell ist die Messung von Gaspermeabilitäten eine weitere Möglichkeit, die Qualität der Membran hinsichtlich Fehlstellenfreiheit und Trennleistung zu evaluieren.

Bei der Produktion können durchgehende Fehlstellen entstehen. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Wenn die Grundmembran zu große Poren hat, kann die aktive Schicht möglicherweise nicht geschlossen werden (vgl. Abschn. 3.1.1). Fehlstellen können ebenfalls auftreten, wenn die Viskosität der Lösung nicht richtig eingestellt ist und sich die Beschichtungsfähigkeit der Polymer-Lösung dadurch verschlechtert (vgl. Abschn. 3.1.2). Der Gastest dient dazu, produktionsbedingte Fehlstellen sehr schnell zu finden. Die

intakten Membranen dürfen keinen Gasfluss aufweisen. Ein Gastest ist also ein guter Indikator für die Produktionsqualität im laufenden Betrieb und sollte bei einer möglichst großen Anzahl von Proben einer Membran durchgeführt werden. Die Membranzelle des Gasteststandes hat den gleichen Durchmesser wie die Membranzelle des Pervaporationsprüfstandes. Der Gastest sollte vor jedem Pervaporationsversuch mit dem verwendeten Stanzling durchgeführt werden. Tritt bei den meisten Proben ein Gasfluss auf, ist die Integrität der Membranzelle gefährdet. Der Gastest wird mit Stickstoff bei 5 bar Überdruck durchgeführt. Bei einer Membranfläche von ca. 44 cm² wurden Flüsse von 0 bis 1,8 ml/min gemessen.

3.2.4 Erstellung eines Parametersatzes für die Qualitätskontrolle

Die Qualität einer Membran soll über den Grenzwert für 2-Butanol im Permeat und die Permeatmassenstromdichte bei einer festgelegten Feedkonzentration erfolgen.

Das Referenzsystem, bestehend aus einer 2-Butanol-Wasser-Lösung, wurde primär für die Erkennung von Membranfehlstellen ausgewählt. Die Membran hat eine höhere Selektivität für Wasser, wenn 2-Butanol statt Ethanol als Lösungsmittel verwendet wird (vgl. Abschn. 3.4.2). Es werden also nur sehr geringe Konzentrationen von 2-Butanol im Permeat erwartet. Eine erhöhte 2-Butanol-Konzentration im Permeat dient als Indikator für Fehlstellen. Aus dieser Überlegung wurde bei *GKSS* ein Grenzwert von 1 wt-% 2-Butanol im Permeat für eine fehlerstellenfreie Membran ermittelt. Dieser Grenzwert gilt für Messungen mit einer Feed-Wasser-Konzentration von 10 bis 15 wt-%.

Der Fluss soll so hoch wie möglich sein bei einer Langzeitstabilität von mindestens 18 Monaten. Dieses Kriterium kann nur durch Rückmeldungen aus der Anwendung ermittelt werden.

Es wurden die Grundlagen für eine Qualitätskontrolle bei *GMT* erarbeitet. Nachdem die Bedingungen für ein Referenzexperiment bestimmt wurden, können die Grenzwerte für die Qualitätskontrolle in Testreihen parallel zur Produktion genauer bestimmt werden und mit Ergebnissen der ersten Dampfpermeationsanwendungen korreliert werden.

3.3 Weiterentwicklung des Membranmoduls

Aufgrund seiner Konstruktionsmerkmale eignet sich das von der *GKSS* entwickelte und von *GMT* vertriebene Taschenmodul (vgl. Abb. 3.17) gut für den Einsatz in der Hochtemperaturdampfpermeation. So zeichnet es sich durch kurze Permeatwege und ei-

ner einstellbaren Überströmungsgeschwindigkeit der Feedseite aus. Allerdings wurden einige Modifikationen notwendig.

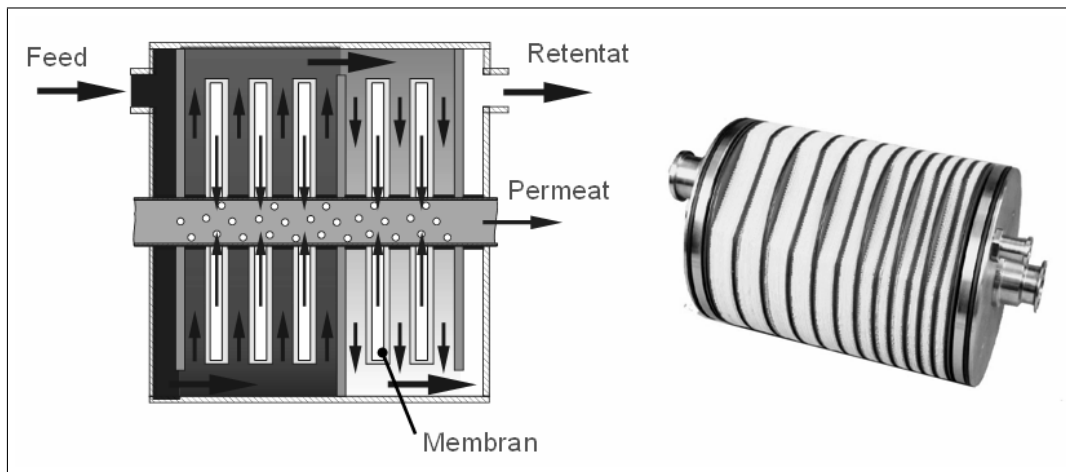


Abbildung 3.17: Taschenmodul der *GKSS*

3.3.1 Erarbeitung von Konstruktionsalternativen

Für das *GKSS*-Taschenmodul sind verschiedene Alternativen für die Kondensatabfuhr im Dampfpermeationsbetrieb diskutiert worden. Erste Überlegungen zur Kondensatabfuhr führten zu Bohrungen an Flansch oder Mantel in Verbindung mit Kondensatableitern. Für das geplante Taschenmodul war angedacht, einen modifizierten Behälter einzusetzen um die Kondensatabfuhr zu untersuchen.

Genauere Betrachtungen des Problems zeigten allerdings, dass eine Kondensatbildung positive Auswirkungen auf den Betrieb haben kann. Zumindest läßt sich Kondensat nicht problemlos durch außen angebrachte Kondensatableiter entfernen. Unter Prozessdruck bei Umgebungstemperatur würde an ihnen permanent Kondensat entstehen. Dieser Effekt trat beim Einsatz der entwickelten DP-Technologie beim *GKSS* Lizenznehmer *Dalian Puricle* auf. Die Kondensatmenge im Modul kann durch Variation von Druck und Temperatur des Feedstroms einfach geregelt werden. Bisher gibt es keine Probleme an den Taschenoberflächen durch die kinetische Energie mitgerissener Tropfen. Das mag auch daran liegen, das in der neuesten Generation von Entwicklungen dieses Projekts Feedspacer als Barriere große Tropfen bzw. deren hohe Geschwindigkeiten verhindern.

Kondensat stellt in einem metastabilen Zustand sicher, dass Sattedampfbedingungen eingehalten werden. Unter diesen Bedingungen besitzt die Membran ihr Leistungsoptimum. Das Kondensat bildet sich an den kälteren Stellen im Modul. Das ist bei isolierten

Modulen die Oberfläche der Membrantaschen. Dort begünstigt das Kondensat die Membranquellung und den Permeatfluß. Bei Ausbildung eines Flüssig/Dampf-Gleichgewichts ist bei höheren Wassergehalten im Feed bis zum Azeotrop (vgl. Abschn. 2) die flüssige Phase in Form von Tropfenbildung darüberhinaus die wasserreichere Phase und begünstigt zusätzlich die Entwässerung.

Kondensatbildung während des Anfahrens kann durch starke Überhitzung des Dampfes verringert werden. Wenn das Modul auf die entsprechende Temperatur erwärmt ist, kann der Druck auf Sattedampfbedingungen erhöht werden. Das Abfahren sollte in umgekehrter Reihenfolge geschehen. Zunächst wird der Druck verringert auf Normaldruck unter Beibehaltung der Prozesstemperatur. Dann können der Feedstrom und die Temperatur verringert werden.

Der praktische Beitrag der Moduloptimierung wurde an einer Dampfpermeationsanlage im Pilotmaßstab durchgeführt mit der sich Strömungsgeschwindigkeit, Dampfsättigungsgrad und Konzentrationsverhältnisse bestimmen und anpassen lassen (vgl. Abschn. 3.5).

Um eine Optimierung des Taschenmoduls durchzuführen ist es nötig den Wirkungsgrad zu kennen und herauszufinden inwiefern überhaupt Optimierungsbedarf besteht. In Bezug auf die Membranfläche und die allgemeine Konstruktion kann das Modul sicherlich als ausreichend optimiert gelten. Um aber den fluiddynamischen Optimierungsbedarf zu überprüfen wurden Vergleiche zwischen Modulexperimenten in der Pilotanlage und der Laboranlage angestellt (vgl. Abschn. 3.5).

Der erste Vergleich aus Ergebnissen der Laboranlage mit denen der Pilotanlage zeigte eine Verringerung des Permeatmassenstroms um ca. 50% (vgl. Abb. 3.42). Nach vielen Simulationen, Überlegungen und Versuchen konnte das Problem auf den Permeatdruckverlust eingegrenzt werden.

Um den Druckverlust in den Taschen zu verringern ist die Permeatabfuhr optimiert worden. Dabei half eine Verbesserung des Permeatpaceraufbaus in den Taschen (vgl. Abb. 3.11), die Vergrößerung des Drainageringdurchmessers (vgl. Abb. 3.18 und Abb. 3.19), von ca. 60 mm auf ca. 95 mm, und die Vergrößerung dessen Durchtrittsfläche (vgl. Abb. 3.20).

Polyamid, das zu Anfang verwendete Feedspacermaterial, eignete sich nicht für die Lösungsmittelentwässerung bei den angestrebten Prozessbedingungen. Schon bei 120 °C und 4 bar wurde das Material durch Hydrolyse aufgelöst (vgl. Abb. 3.21).



Abbildung 3.18: Vergleich der Membrantaschen-Drainage

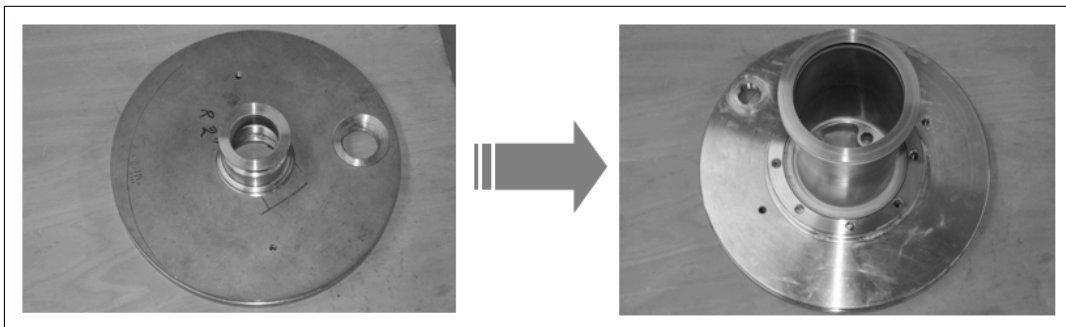


Abbildung 3.19: Vergleich der Permeatsammelrohr-Flansche

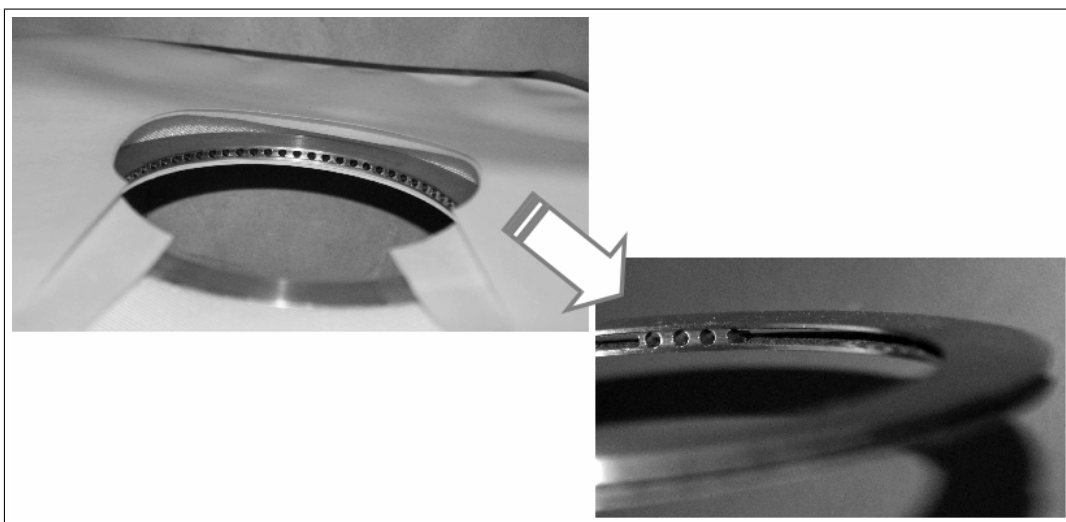


Abbildung 3.20: Vergrößerter Durchtritts-Querschnitt

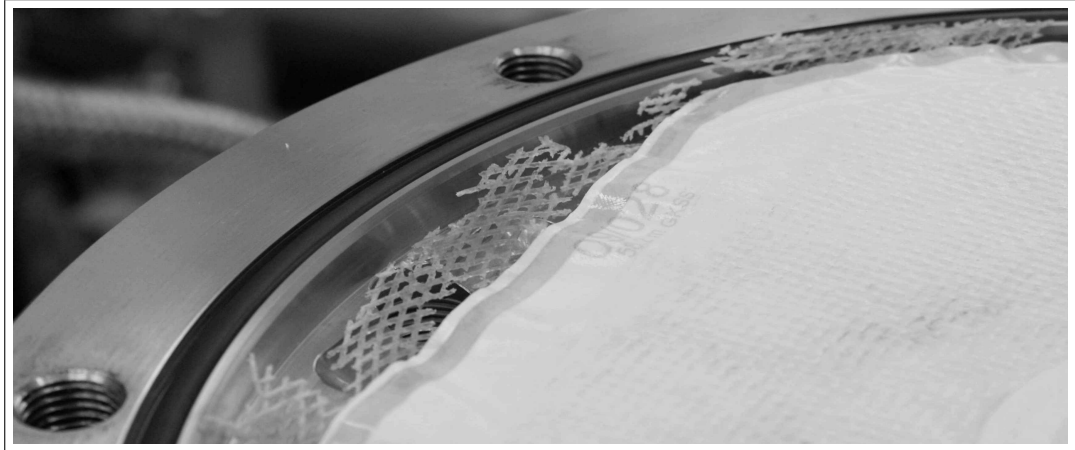


Abbildung 3.21: Hydrolysiertes Polyamid-Feedspacer

Bei weiteren Versuchen erwies sich PPS-Gewebe als chemisch und thermisch stabil. Bei dem Gewebe lösten sich allerdings vereinzelt Fäden an den Rändern ab (vgl. Abb. 3.22). Mit einigen Tropfen Silikon auf die Ränder der Gewebespacers ließ sich dieses Problem beheben.

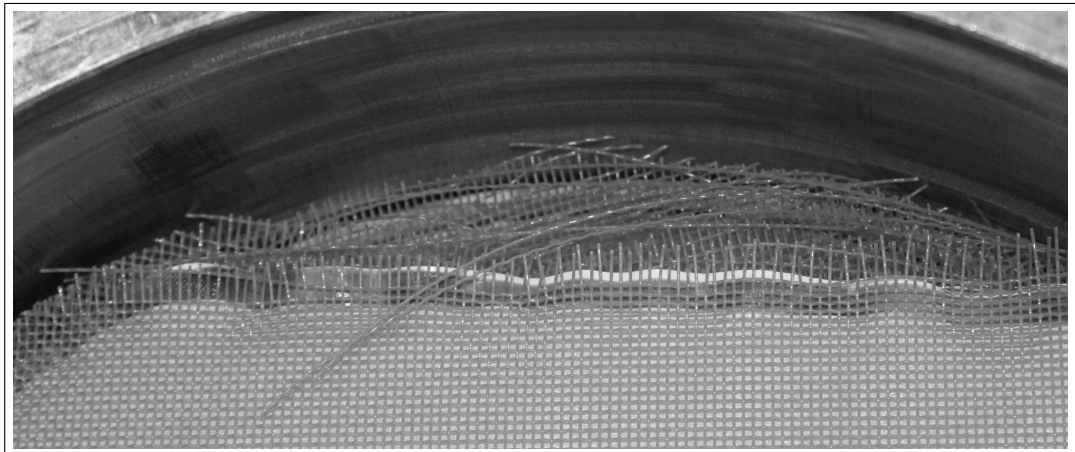


Abbildung 3.22: Entwobener Feedspacer

Abschließend kann festgestellt werden, daß sich die Verwendung von extrudierten PPS-Spacern im Taschenmodul anbietet.

3.3.2 Fertigung, Abnahme und Bestückung

Die Fertigung des Membranmoduls soll von *GMT* veranlasst werden. Hierzu zählen auch die notwendigen Druckbehälterabnahmen. Nach Lieferung des Modulbehälters soll dieser mit den hergestellten Membranen bestückt werden.

Ein wichtiger Qualitätstest bei der Membrantaschenproduktion ist die Überprüfung durch einen Vakuumtest. Es soll sichergestellt werden, dass die Schweißnaht ohne Fehlstellen ist.

Die Endabnahme des gepackten Moduls sollte ebenfalls durch einen Vakuumtest erfolgen. Dies dient erneut einer Überprüfung ob durch den Einbau eine Membrantasche beschädigt worden ist und ob die Auflageflächen der Membrantaschen zum Permeatsammelrohr richtig abgedichtet sind.

Erfahrungen an Laboranlage und Pilotanlage zeigen, daß die Auswahl des richtigen Dichtungsmaterials, abgestimmt auf die Einsatzgemische und Prozessbedingungen nicht trivial ist. Selbst die zugesicherte Haltbarkeit aus Datenblättern des Herstellers bedarf einer Überprüfung durch Belastungstests.

Bei den im Rahmen des Projekts verwendeten Modulen wurde auf *GKSS*-Bestand zurückgegriffen und kein neues Modul gefertigt.

3.4 Versuchsreihen in einer Dampfpermeation-Laboranlage

Für die Charakterisierung von Membranproben ist eine Dampfpermeationsanlage im Labormaßstab verwendet worden (vgl. Abb. 3.23). Ein Fließbild der Anlage befindet sich in *Anhang C*.

Mit der Laboranlage sind Aussagen zu Beständigkeit und Trennleistung der produzierten Membran möglich. Die Ergebnisse sind unabhängig von den Einflüssen einer Modulgeometrie und können unter optimalen Strömungsbedingungen erstellt werden. Alle Prozeßparameter können überwacht und eingestellt werden.

Typische Betriebsbedingungen waren Feeddrücke zwischen 1 und 5 bar, Temperaturen bis 145 °C, Permeatdrücke zwischen 20 und 100 mbar sowie ein Feedmassenstrom von 5 kg/h.

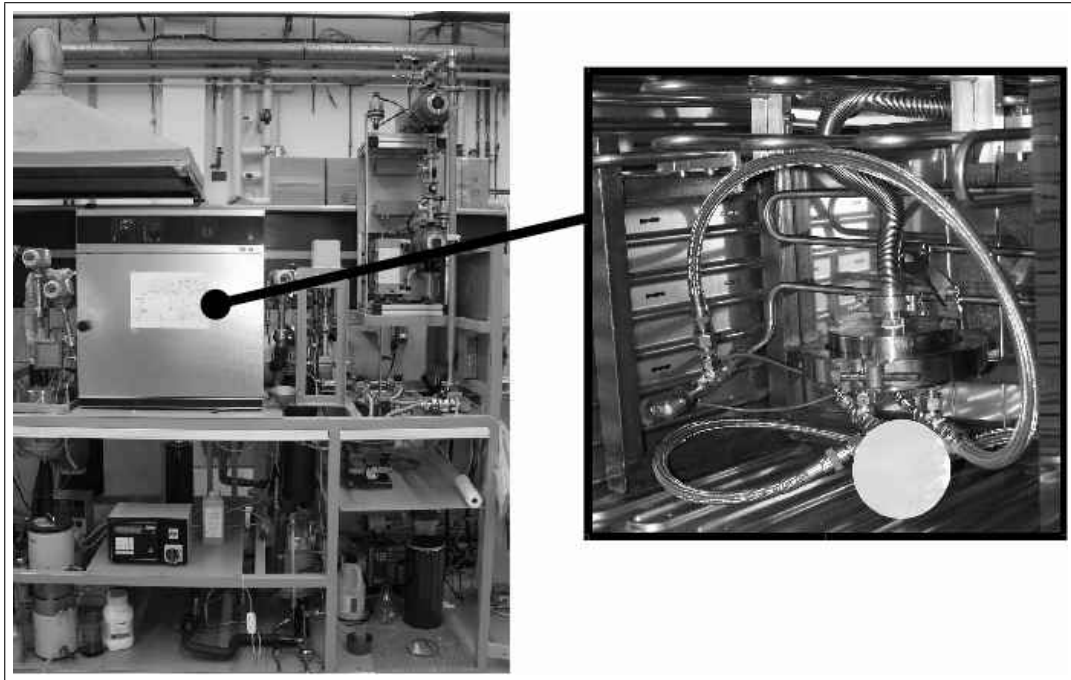


Abbildung 3.23: Dampfpermeation-Laboranlage

3.4.1 Charakterisierung von Membranzügen

Die Charakterisierung der Membran geschieht durch Messung des Permeatflusses und dessen Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Feedlösung. Dies ergibt Ab- bzw. Anreicherungskurven für die jeweils variierten Prozessparameter Feedtemperatur, Feeddruck und Permeatdruck.

In der Laboranlage wurden folgende Mischungen vermessen:

- Ethanol/Wasser
- Iso-Propanol/Wasser
- Iso-Butanol/Wasser
- 2-Butanol/Wasser
- MEK/Wasser

Außerdem sind Membranproben mit Rohethanoldestillat aus einer Brennerei getestet worden um die Haltbarkeit bezüglich aggressiver Komponenten wie Essigsäure und Acetaldehyd zu überprüfen. Die exakten Mengen dieser Komponenten sind im *Anhang A* in

einem Analysenreport der Firma *SASOL* festgehalten. Die Versuche mit dem Rohethanoldestillat haben keine Beeinträchtigungen der Membrancharakteristik gezeigt.

Um eine leistungsfähige Analyse-Möglichkeit für das *DBU*-Projekt zu gewährleisten, ist ein *Perkin Elmer* Gas-Chromatograph mit Autosampler verwendet worden. Ebenfalls kommt ein Refraktometer zur Anwendung. Feed- und Permeat-Proben der Dampfpermeation konnten dadurch komfortabel analysiert werden.

3.4.2 Ermittlung von Permeationscharakteristiken

Nach Modifikationen der Rezeptur (vgl. Abschn. 3.1) angestoßen durch Rückmeldungen aus Experimenten der Labor- und Pilotanlage konnte der Permeatfluss wesentlich verbessert werden.

Da Membranen auf steigenden Permeatfluss im Allgemeinen durch eine Verschlechterung der Trennleistung reagieren, ließ mit zunehmender Permeatmenge die Konzentration des Wassers im Permeat nach (vgl. Abb. 3.25). Ein stark mit Lösungsmitteln angereichertem Permeat muss entweder bei einem Hybridprozess in die Rektifikationskolonne zurückgeführt werden oder es bedarf einer weiteren Aufbereitungsstufe um entsorgt zu werden. Außerdem steigt die benötigte Kondensationsenergie für den unnötig großen Permeatmassenstrom.

Der große Unterschied zwischen den einzelnen Chargen zeigt die Möglichkeit der Variation von spezifischen Membraneigenschaften an die verlangte Trennaufgabe (vgl. Abb. 3.24).

Nachfolgend werden die Messergebnisse der optimierten Membran aus der Laboranlage bei unterschiedlichen Prozessbedingungen für die verschiedenen Lösungsmittel/Wassergemische dargestellt (vgl. Abb. 3.24 bis 3.40).

Abb. 3.24 und 3.25 zeigen die Permeatmassenstromdichte und die Zusammensetzung für verschiedene, im Laufe des Vorhabens vorgestellte Membranchargen. Vermessen wurde das System Ethanol/Wasser. Deutlich wird, daß die Flußleistung im Bereich der keramischen *Zeolite NaA*-Membran liegt. Allerdings steigt der Organikanteil mit steigendem Fluss. Die dargestellte Charge 028 ist die am Projektende aktuell verwendete und optimierte Membran. Weitere Ergebnisse für einen höheren Permeatdruck dieser aktuellen Membrancharge zeigt Abb. 3.26.

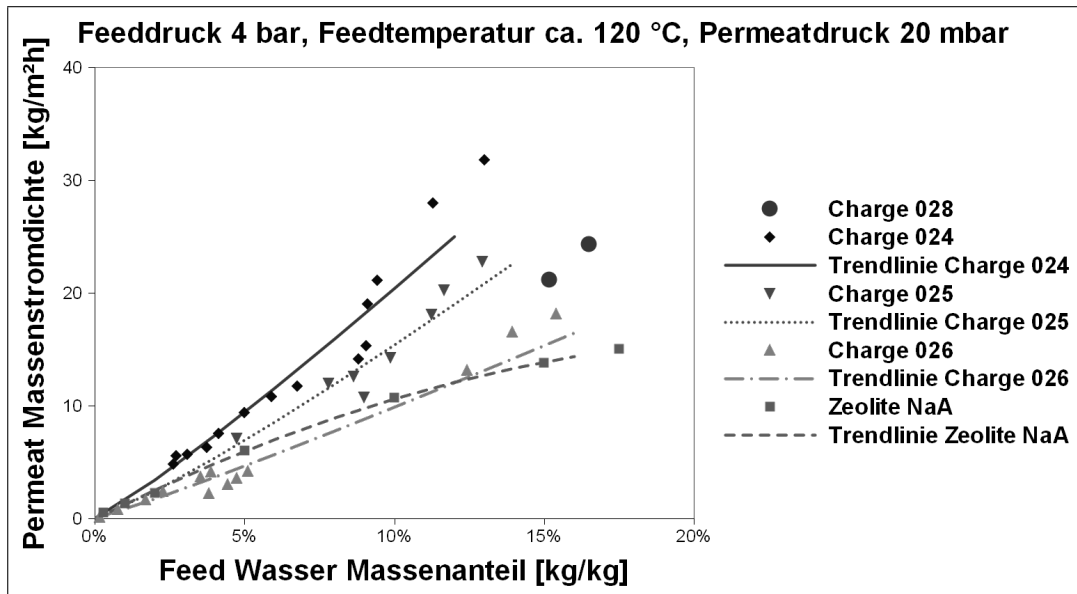


Abbildung 3.24: Permeatstromdichten verschiedener Membranchargen

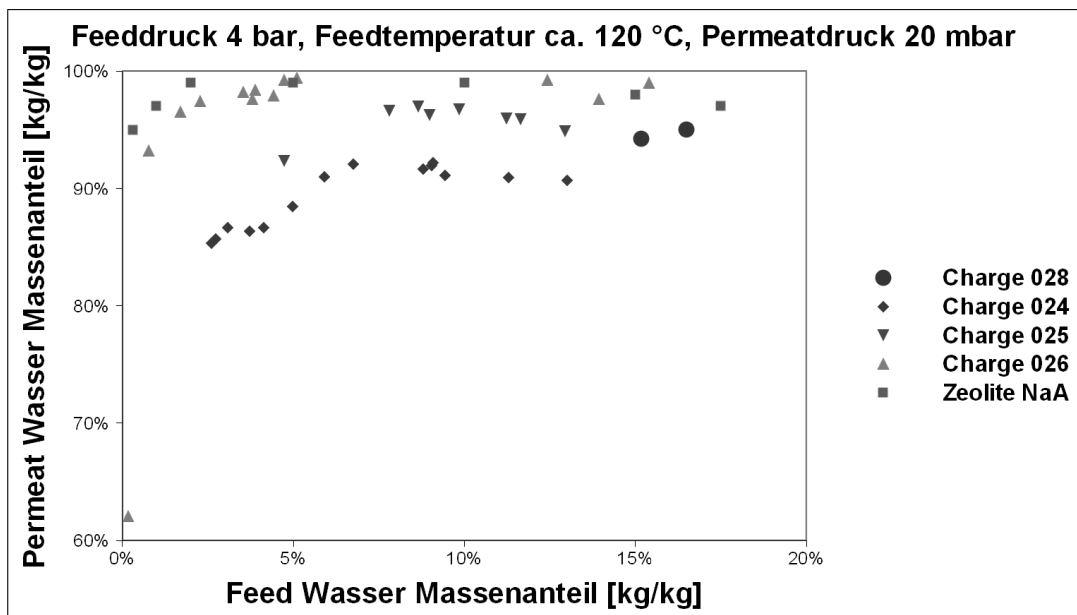


Abbildung 3.25: Permeatzusammensetzungen verschiedener Membranchargen

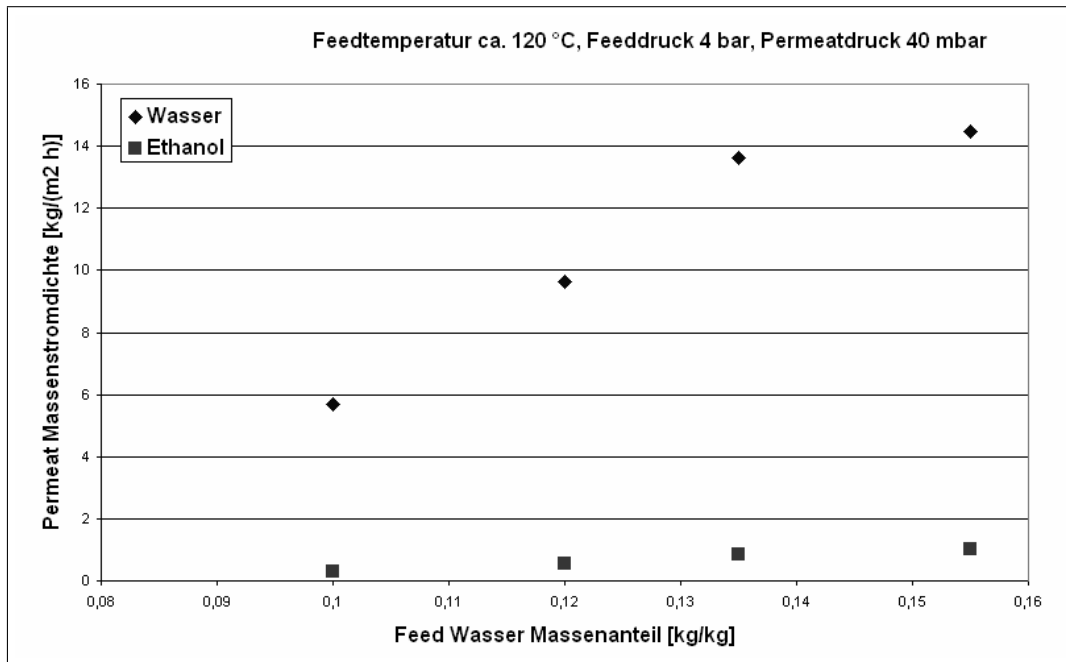


Abbildung 3.26: Partielle Permeatstromdichten der aktuellen Membrancharge

Die Abb. 3.27 bis 3.32 zeigen Versuche mit dem Stoffsystem Ethanol/Wasser bei denen Membranproben, einer sich später als anfällig erwiesenen Charge, geprüft wurden (vgl. Abb. 3.5). Die Ergebnisse werden trotzdem vorgestellt, da damit systematisch der Einfluß des Permeatdrucks untersucht und allgemeine Informationen zum verwendeten Membrantyp abgeleitet werden können.

Es hat sich gezeigt, daß eine Variation des Permeatdrucks zwischen 40 und 100 mbar keinen Einfluß auf die gemessenen Permeatstromdichten im untersuchten Interval der Feedmassenanteile hat. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, daß sich in der porösen Stützsicht ein Druckgradient ausbildet, der sich für die niedrigen Permeatdrücke stärker aufprägt. Somit stellte sich wahrscheinlich an der Rückseite der trennaktiven Schicht ein für alle Permeatdrücke näherungsweise gleicher Druck ein.

Wie zu erwarten, ist ein Effekt bezüglich der Permeatkonzentrationen zu erkennen [1]. Der Permeat-Wasseranteil verringert sich mit zunehmendem Permeatdruck und abnehmendem Feedmassenanteil des Wassers.

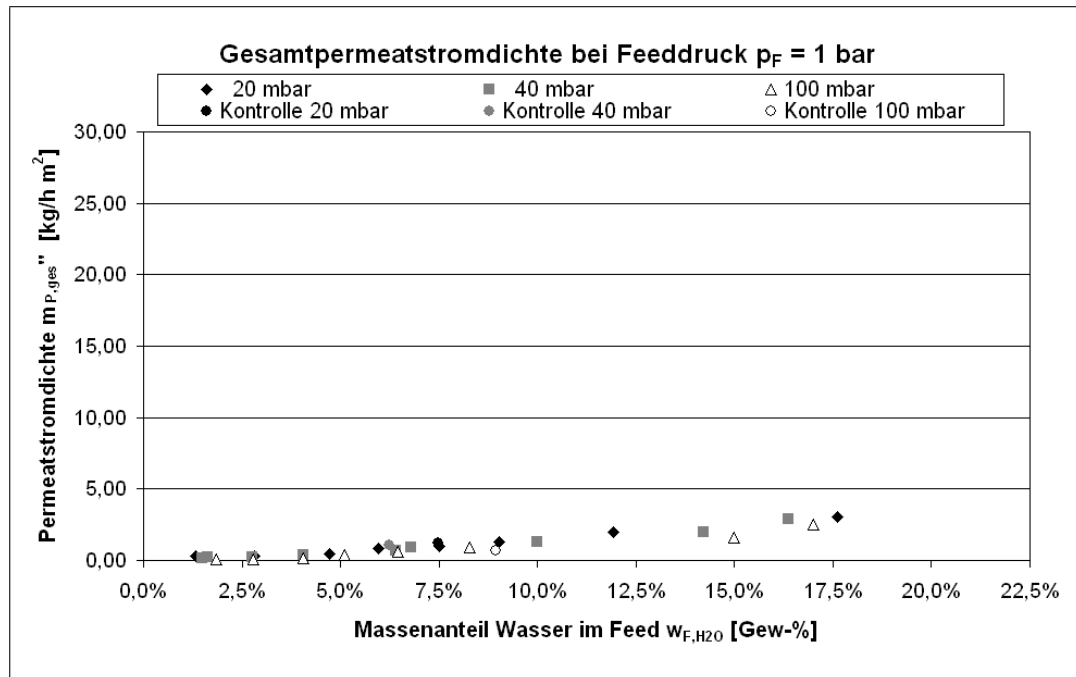


Abbildung 3.27: Permeatstromdichten Ethanol/Wasser, ca. 80 °C Feedtemperatur

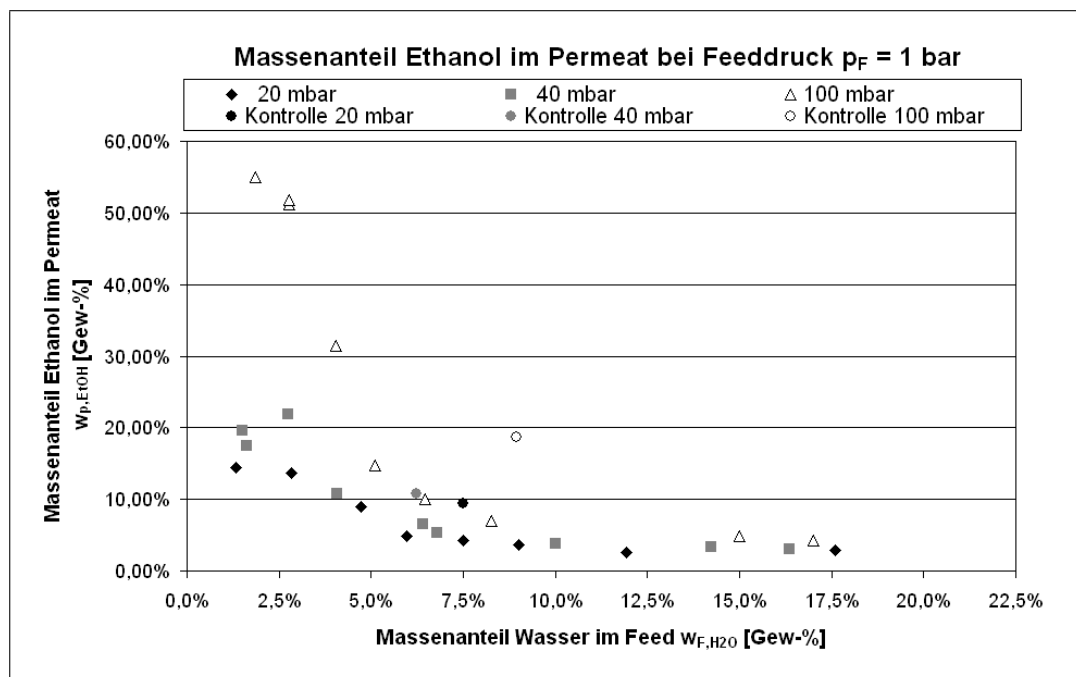


Abbildung 3.28: Permeatmassenanteile Ethanol/Wasser, ca. 80 °C Feedtemperatur

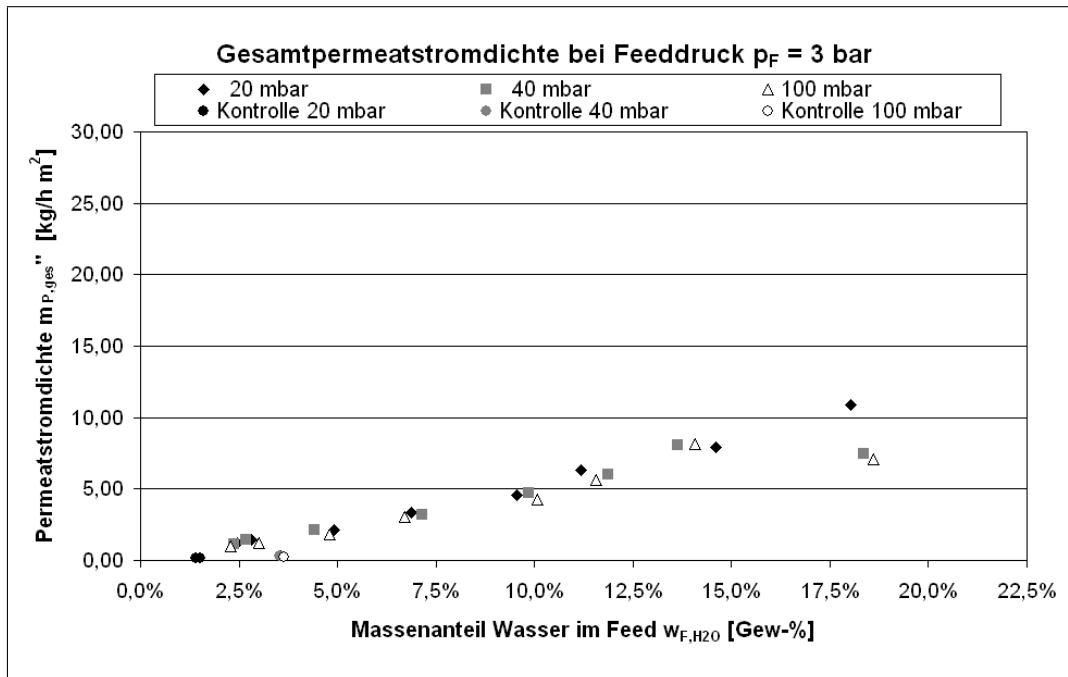


Abbildung 3.29: Permeatstromdichten Ethanol/Wasser, ca. 109 °C Feedtemperatur

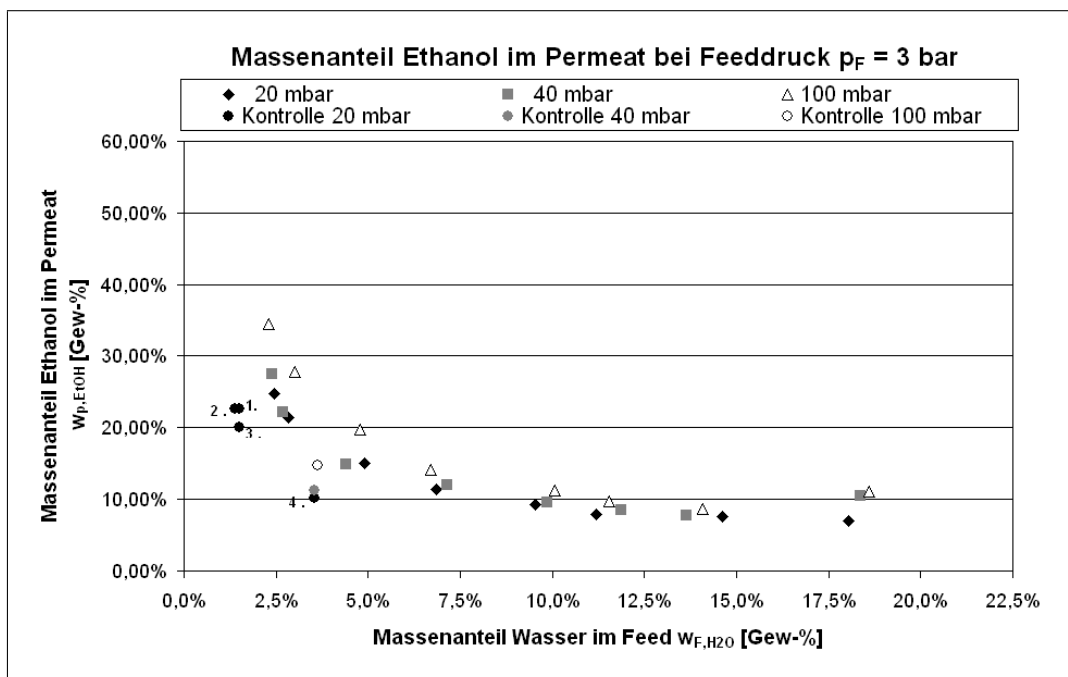


Abbildung 3.30: Permeatmassenanteile Ethanol/Wasser, ca. 109 °C Feedtemperatur

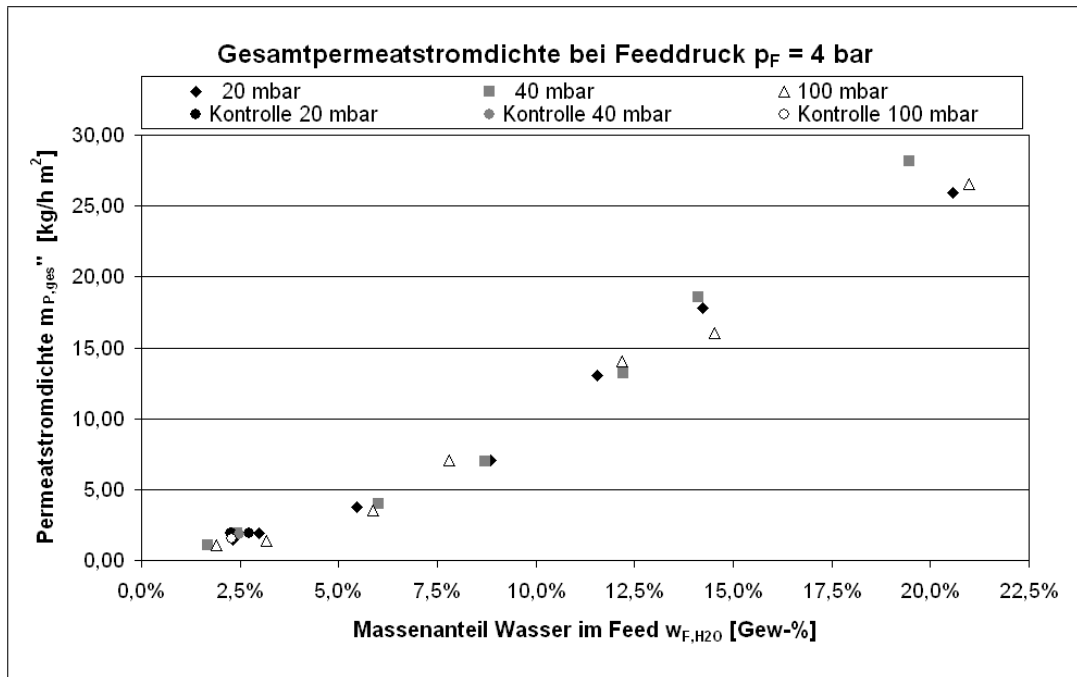


Abbildung 3.31: Permeatstromdichten Ethanol/Wasser, ca. 119 °C Feedtemperatur

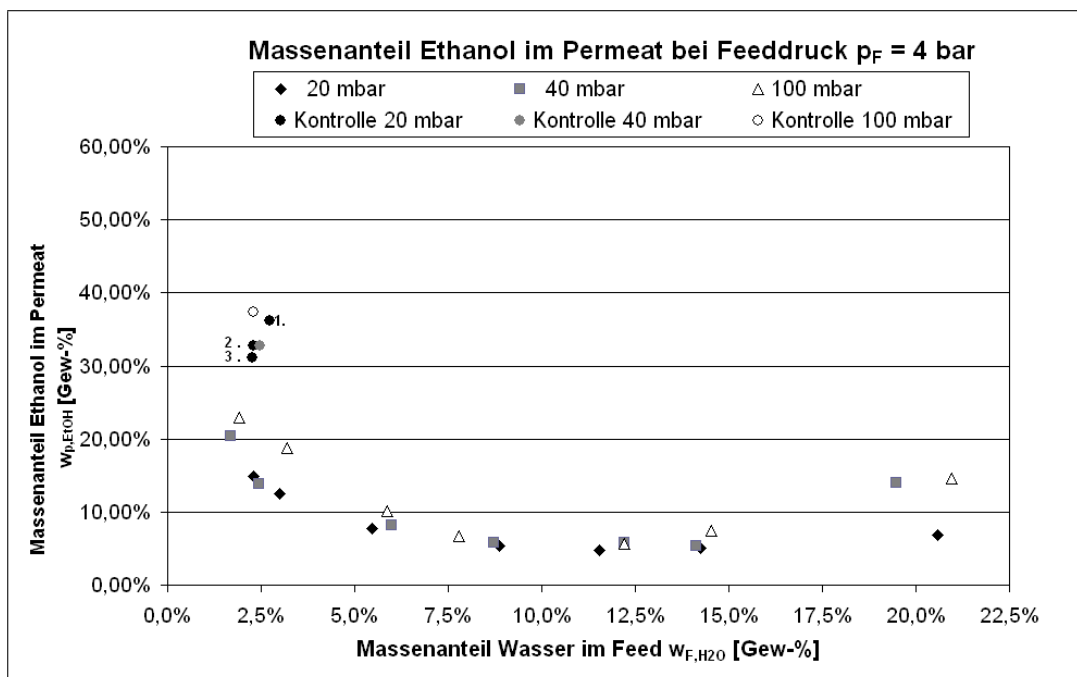


Abbildung 3.32: Permeatmassenanteile Ethanol/Wasser, ca. 119 °C Feedtemperatur

Die Abb. 3.33 und 3.34 zeigen Versuche für das System IPA/Wasser mit einer Membranprobe der aktuellen Charge 028 bei zwei unterschiedlichen Permeatdrücken, einem Feeddruck von 4 bar und einem Massenstrom von 5 kg/h. Ein konsistentes Flussverhalten bei hohen Permeatstromdichten und eine sehr gute Permeatreinheit wurden festgestellt.

Für das System Isobutanol/Wasser, Abb. 3.33 und 3.34, konnten nicht so hohe Flüsse gemessen werden. Das kann an einem Einfluß der verwendeten Komponente liegen. Der Feeddruck musste allerdings auch verringert werden, um Sattdampfbedingungen durch die limitierte Verdampferleistung zu erfüllen.

Bestätigt wird diese Annahme durch die dargestellten Versuche mit 2-Butanol/Wasser in Abb. 3.33 und 3.34. Hier konnte zwar wieder ein Feeddruck von 4 bar realisiert werden, aber die Permeatflüsse blieben auf niedrigerem Niveau als die gemessenen Permeatflüsse mit IPA/Wasser (vgl. Abb. 3.33).

Ähnlich verhält es sich in Abb. 3.39 und 3.40 für MEK/Wasser. Die maximale Wasserkonzentration war hierbei aufgrund der Mischungslücke auf 10 wt-% beschränkt.

Das System Ethanol/Wasser zeichnet sich durch höhere Flüsse aber eine geringere Permeatqualität als die aufgeführten Lösungsmittel/Wasser-Systeme aus (vgl. Abb. 3.24 und 3.25).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Membranen der Charge 028 eine gute Trennleistung für eine Anzahl von Organik/Wasser-Gemischen zeigt. Ferner ist der anliegende Permeatdruck von vernachlässigbarem Einfluß auf die Permeatflüsse bei den untersuchten Bedingungen aber zu berücksichtigen für die Selektivität im Trennergebnis.

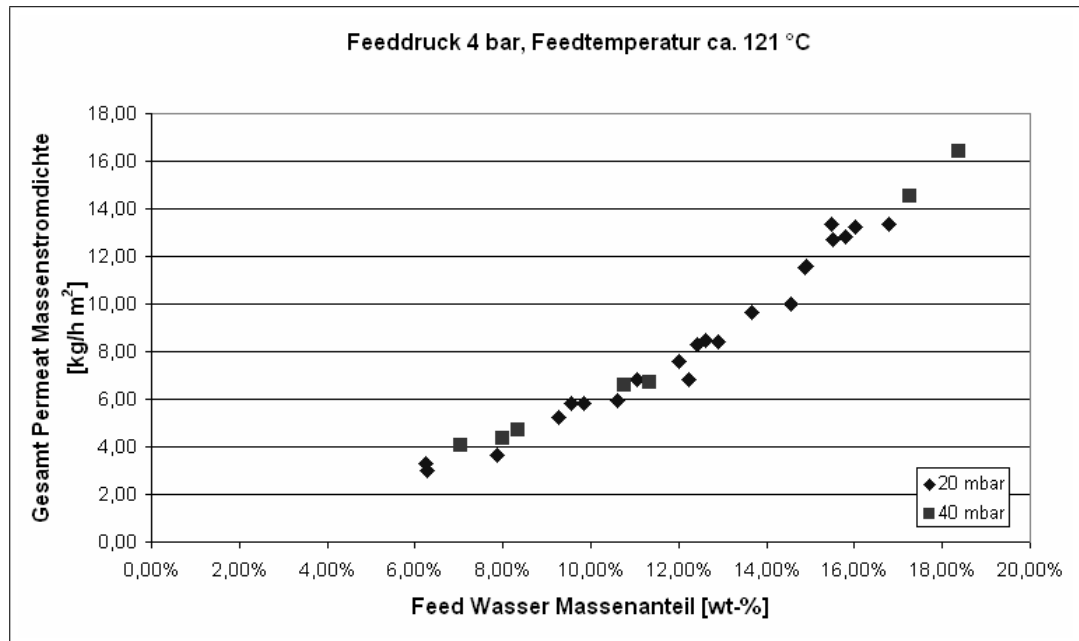


Abbildung 3.33: Permeat-Massenstromdichten für Iso-Propanol/Wasser

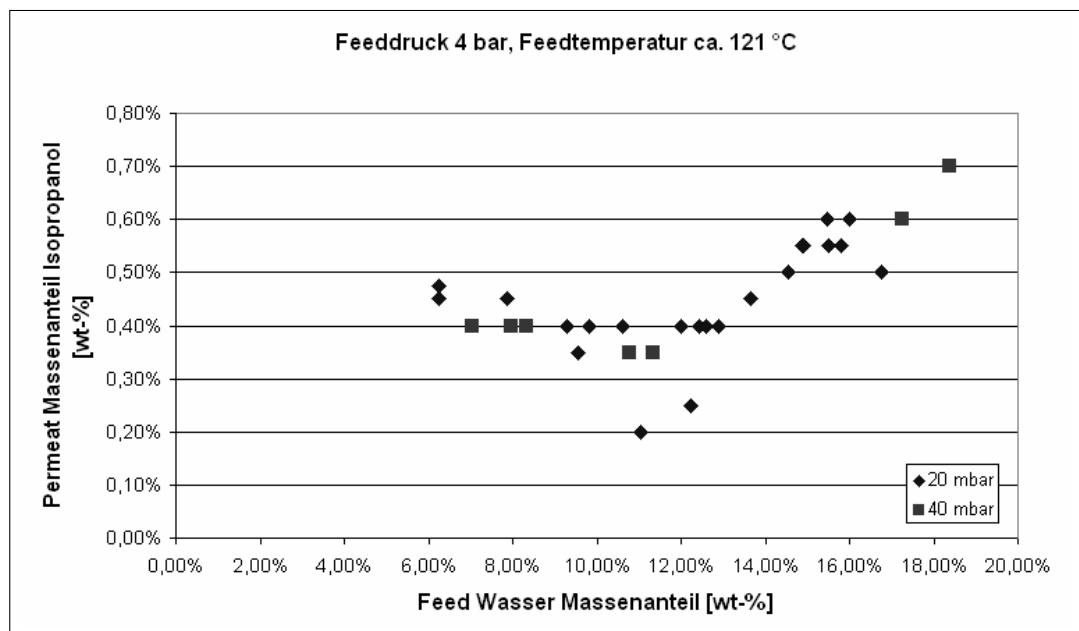


Abbildung 3.34: Permeat-Massenanteile für Iso-Propanol/Wasser

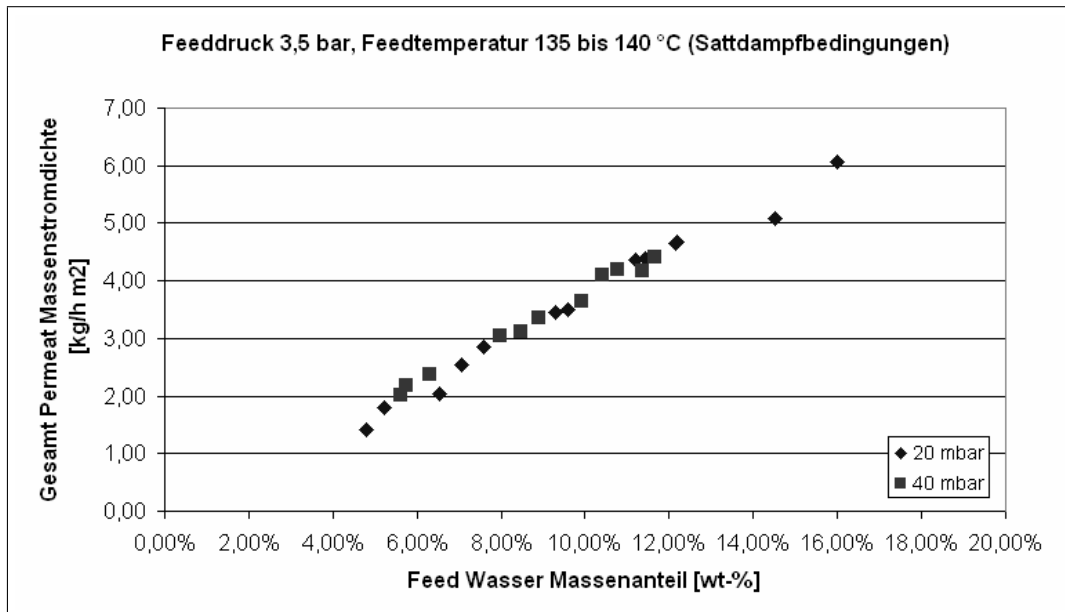


Abbildung 3.35: Permeat-Massenstromdichten für Iso-Butanol/Wasser

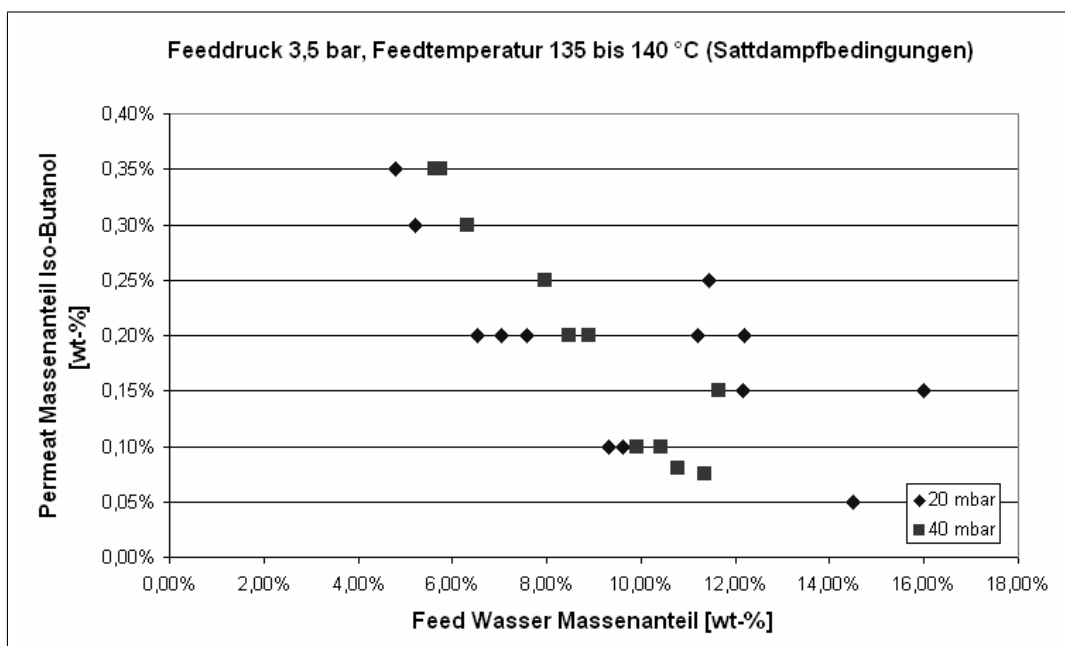


Abbildung 3.36: Permeat-Massenanteile für Iso-Butanol/Wasser

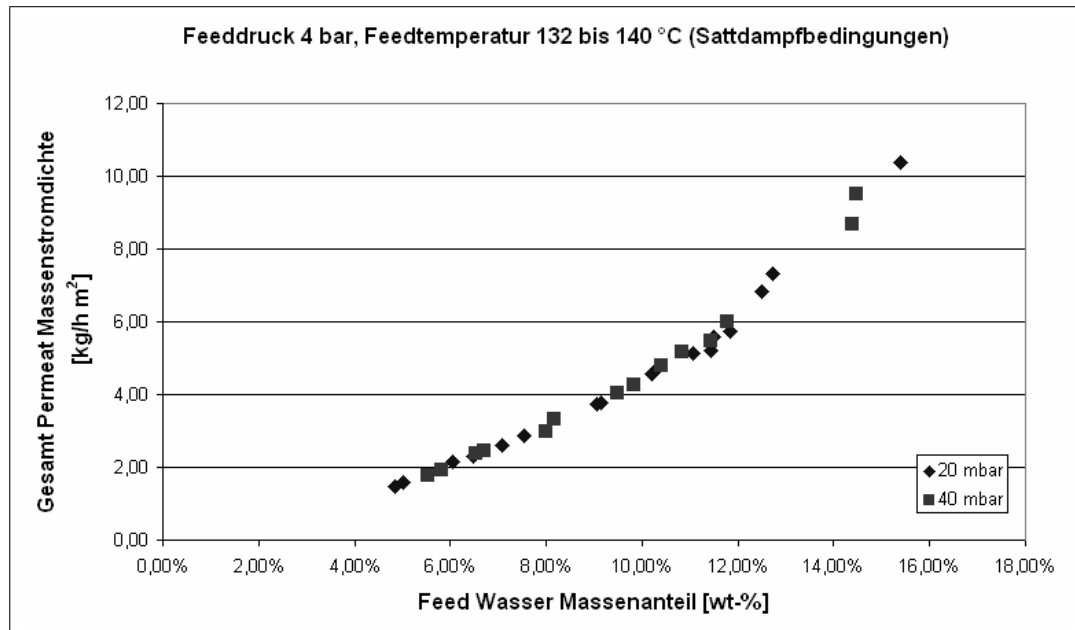


Abbildung 3.37: Permeat-Massenstromdichten für 2-Butanol/Wasser

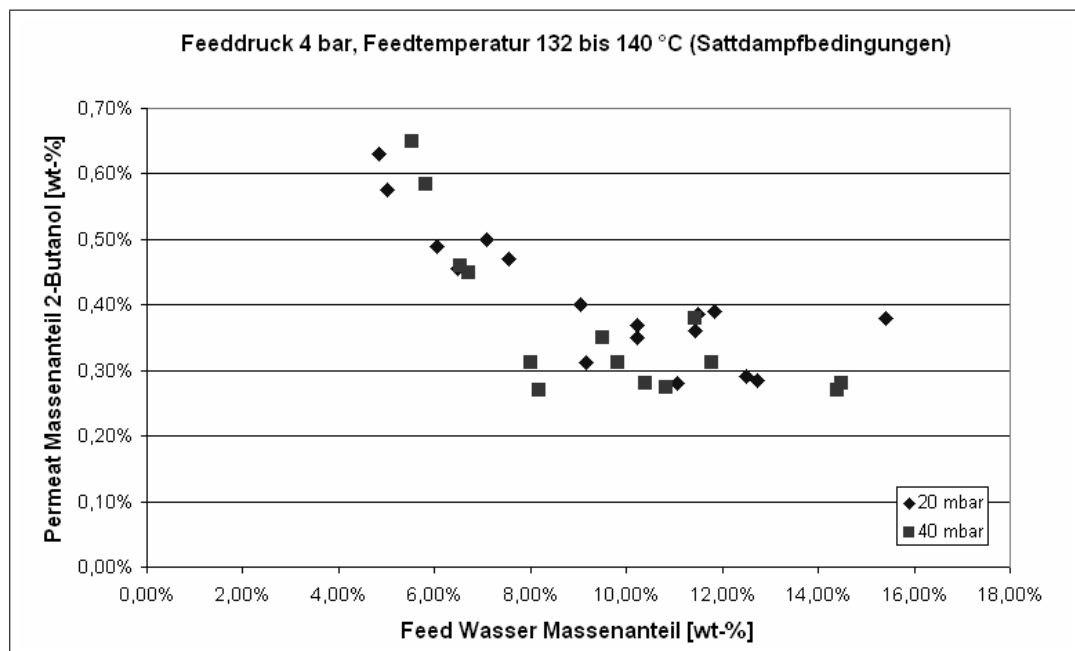


Abbildung 3.38: Permeat-Massenanteile für 2-Butanol/Wasser

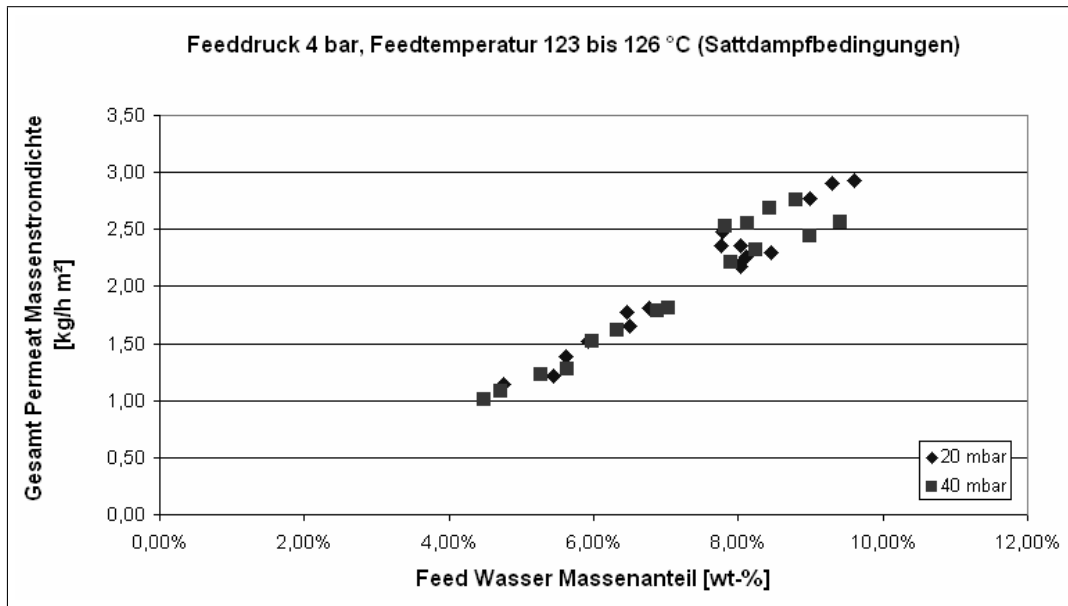


Abbildung 3.39: Permeat-Massenstromdichten für MEK/Wasser

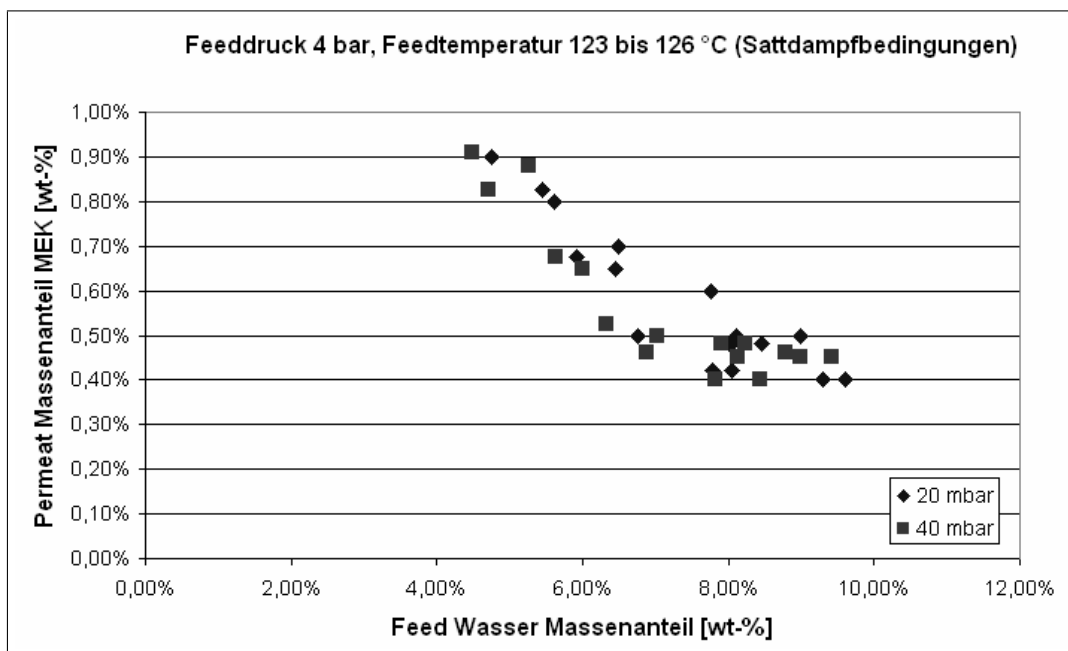


Abbildung 3.40: Permeat-Massenanteile für MEK/Wasser

3.5 Versuchsreihen in einer Dampfpermeation-Pilotanlage

Die industrietaugliche Anwendung der entwickelten Hochtemperaturdampfpermeation wurde in einer Pilotanlage getestet (vgl. Abb. 3.41). Ein Fließbild der Pilotanlage befindet sich in *Anhang C*.



Abbildung 3.41: Dampfpermeation-Pilotanlage

Es wurden Membrantaschen während der einzelnen Optimierungsstufen der Membran gefertigt und verschiedene Module damit bestückt. Neben der Langzeitstabilität bei verschiedenen Temperaturen und Drücken sollten bei dem Einsatz der Module das An- und Abfahrverhalten sowie der Kondensatanfall besonders untersucht werden. Erkenntnisse hieraus sind in einer Betriebsvorschrift festgehalten.

Von Beginn an entsprachen die Ergebnisse der Pilotversuche nicht den Erwartungen aus den Laborversuchen. Der Permeatmassenstrom ist unter Berücksichtigung eines modellierten Modulwirkungsgrades zu gering im Vergleich mit Simulationen.

Eine aufwendige Untersuchung der Problematik identifizierte den Druckverlust im Permeatraum der Taschen als Verursacher der Einbußen. Der hohe Permeatmassenstrom der optimierten Membran führt anscheinend zu Permeat-Abfuhrproblemen für das Drainagesystem. Standard Taschenmodule der *GKSS* (vgl. Abb. 3.17) sind für die Gaspermeation

(z.B. Benzindampfrückgewinnung) mit geringeren Permeatvolumenströmen ausgelegt.

Durch aufweiten des Drainageringdurchmessers, freilegen einer größeren Durchtrittsfläche im Drainagering und optimieren des Permeatspaceraufbaus konnte der Permeatmassenstrom im Taschenmodul erhöht werden (vgl. Abschn. 3.1.3).

In der Pilotanlage wurden ebenfalls Versuche mit Rohethanoldestillat durchgeführt um im Langzeitbetrieb unter hohem Druck, hoher Temperatur und mechanischen Beanspruchungen die Resistenz der Membran gegen aggressive Bestandteile des Destillats zu überprüfen. In Anhang A befindet sich ein Analysenreports des verwendeten Rohethanols der Firma SASOL. Es konnten keine visuellen oder experimentellen Beeinträchtigungen an den Membrantaschen durch die Versuche festgestellt werden.

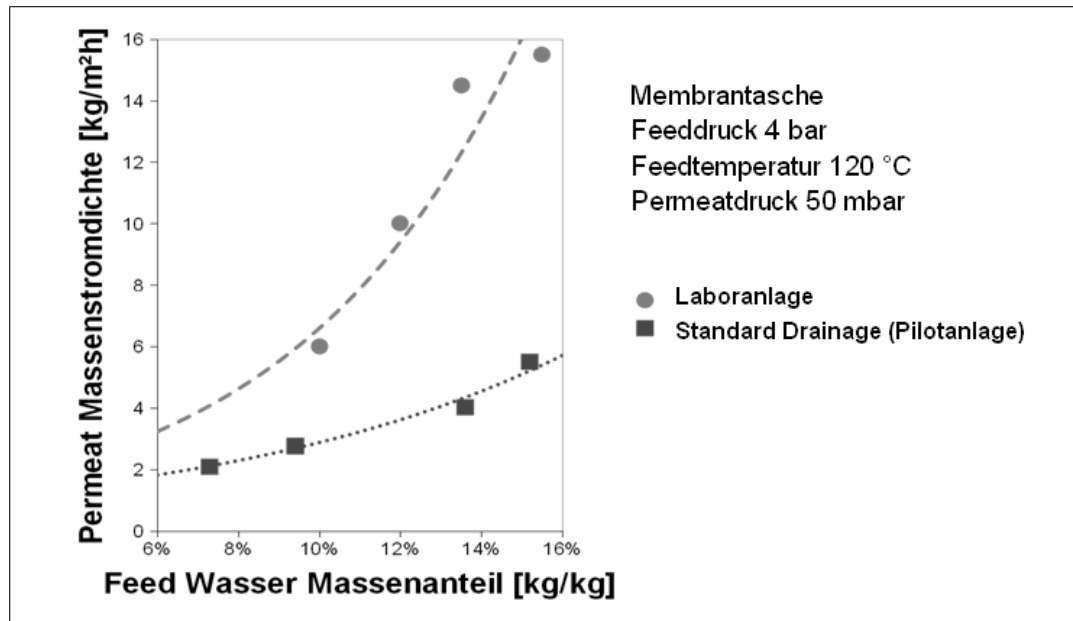


Abbildung 3.42: Vergleich von Labor- und Piloversuchen mit Standard-Drainage

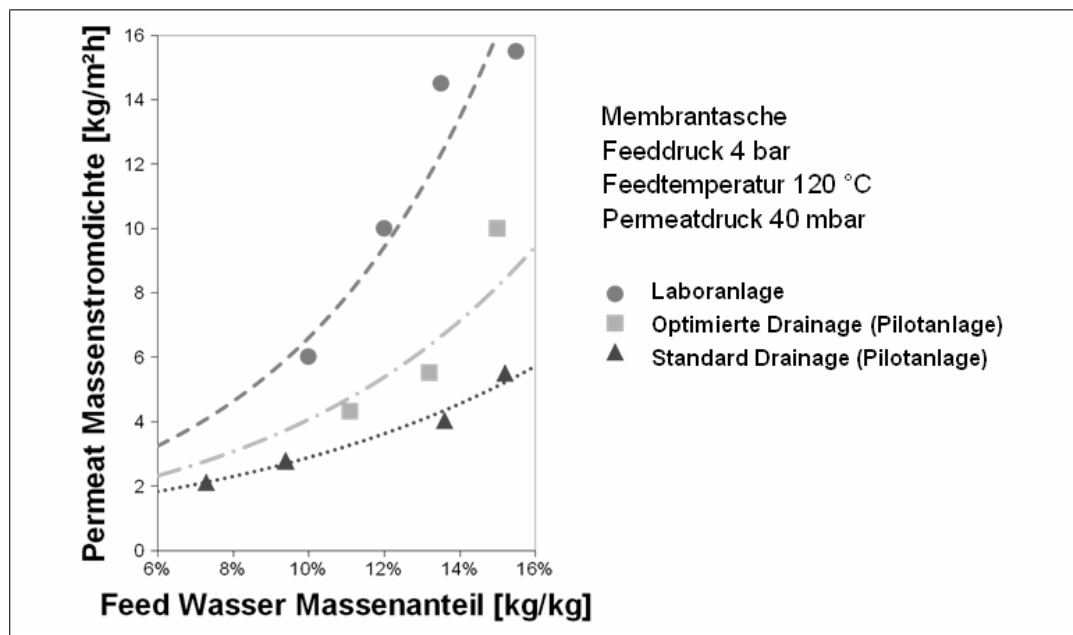


Abbildung 3.43: Vergleich von Labor- und Pilotversuchen mit optimierter Drainage

Mit der aktuellen Membran-Mastercharge 028 wurde zum Abschluß des Projekts eine vollständige Entwässerung an der Pilotanlage durchgeführt (vgl. Abb. 3.44 und 3.45). Die eingestellten Prozessparameter entsprechen dabei den angestrebten Parametern in industrieller Anwendung.

- Wasseranteil 20 wt-% zu Beginn der Abreicherung
- Abreicherungsziel maximal 0,4 wt-% Wasseranteil
- Feedtemperatur ca. 143 °C
- Feeddruck 8 bar
- Permeatdruck bis ca. 5 wt-% Wasser 50 mbar, darunter 20 mbar
- bisherige Laufzeit 2 Monate

Ein Unterdruck von 20 mbar ist unter industriellen Bedingungen unkompliziert mit einer Kälteanlage bei einer Vorlauftemperatur von 5 °C zu erreichen. Der Versuch ist noch nicht abgebrochen und wird die Langzeitstabilität der Membrantaschen und Feedspacer prüfen.

Eingesetzt ist ein Taschenmodul mit der Standard-Drainage (vgl. Abb. 3.18) und 6 Taschen in einem einzelnen Kompartiment. Für eine kommerzielle Nutzung der optimierten Drainage reichen die hergestellten Prototypen nicht aus. Deshalb werden momentan Messdaten für die verfügbare Technik dringender benötigt. Mit der Standard-Drainage zeigen die Ergebnisse der Charge 028 nicht den hohen Permeatmassenstrom aus Vorversuchen (vgl. Abschn. 3.4.2), aber die Membran zeigt die bisher höchste Zuverlässigkeit aller vergleichbaren Experimente. Es ist gelungen Ethanol mit 20 wt-% Wasseranteil auf 0,3 wt-% zu absolutieren. Selbst bei geringsten Wasseranteilen reichte dessen partielle Triebkraft unter den Bedingungen der Hochtemperaturdampfpermeation für eine Entwässerung aus.

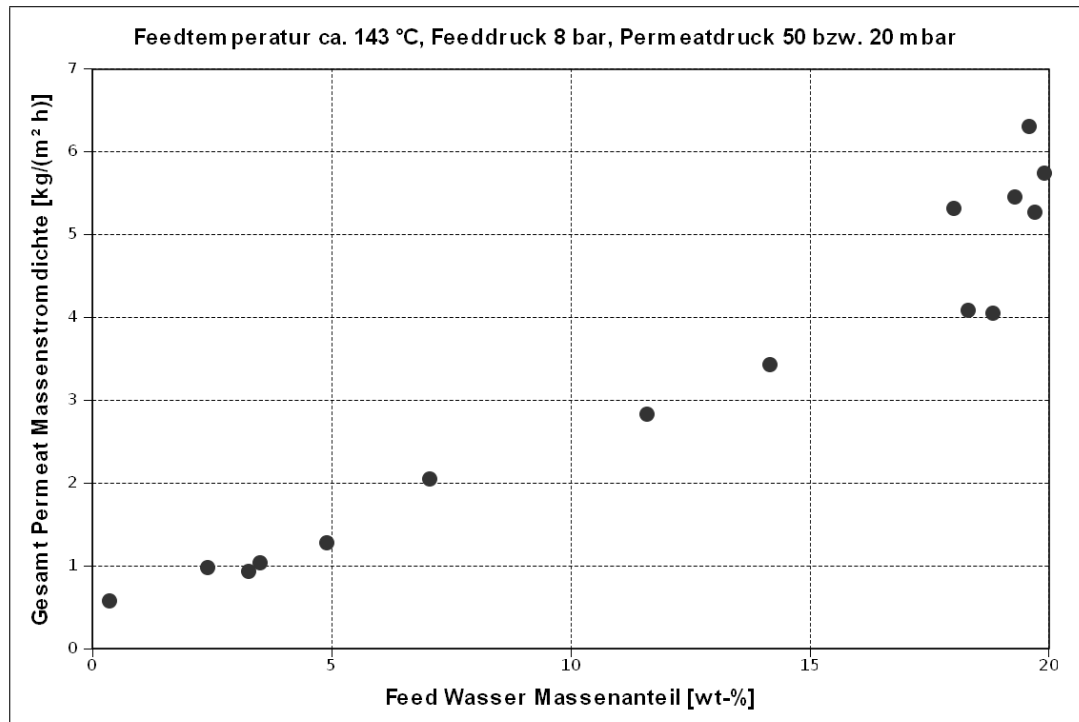


Abbildung 3.44: Permeatmassenstromdichte mit aktueller Membrancharge

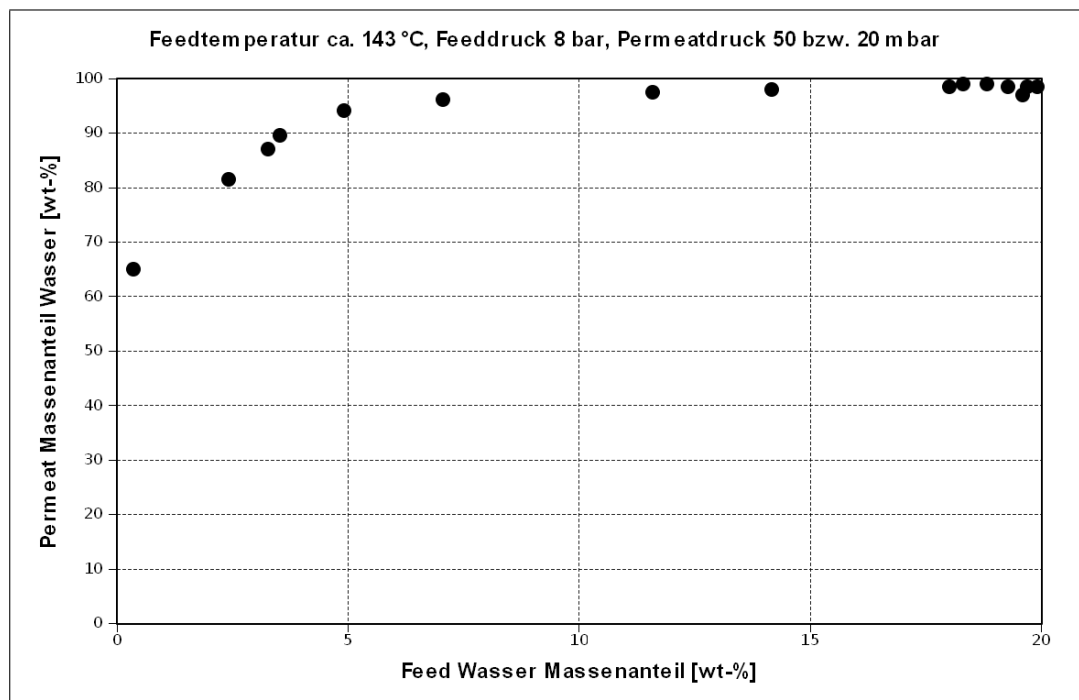


Abbildung 3.45: Permeatmassenanteile mit aktueller Membrancharge

In den ersten Wochen des Experiments führte der annähernd konstant gehaltene hohe Wassergehalt von ca. 20 wt-% zu dem bekannten Setzverhalten der Membran (vgl. Abb. 3.3). Unter diesen Prozessbedingungen verringerte sich der Permeatmassenstrom um ca. 20 wt-% (vgl. Abb. 3.44). Dieses Verhalten ist einzubeziehen bei einer Anlagenauslegung und wird in der Betriebsvorschrift erläutert.

3.6 Modellierung und Simulation

Für die Anlagenauslegung und -optimierung sowie Untersuchungen der Wirtschaftlichkeit wurde ein Simulationstool erstellt. Zunächst musste dafür die benötigte Modellierungstiefe festgestellt werden. Weitere zu berücksichtigende Aspekte waren Arbeitsablauf, und Anwendungsfreundlichkeit des Simulationstools. Es ist zu erwarten, dass nicht nur Ingenieure, sondern auch geschulte Mitarbeiter des Verkaufs oder der Fertigung Auslegungsberechnungen durchführen.

3.6.1 Modellierung des Membranmoduls

Zur Beschreibung des Permeationsverhaltens von Dampfpermeationsmembranen wird bei der *GKSS* das *Free-Volume-Modell* verwendet. Dieses Modell erfordert aber die aufwendige Berechnung einiger Modellparameter. Da die Membraneigenschaften bei der Herstellung momentan stark variieren (vgl. Abschn. 3.4), müssten numerische Regressionsberechnungen für jede neue Charge angefertigt werden. Das erfordert mathematisches Fachwissen und birgt eine unnötige Fehlerquelle bei Auslegungsberechnungen.

Abweichungen in bisherigen Simulationen von Ergebnissen der Pilotversuche (vgl. Abschn. 3.5) führten zu einem semi-empirischen Modellansatz für Auslegungsberechnungen. Die Messwerte der Pilotanlage werden nun für das entsprechende Gemisch in einem einfachen Kreuzstrommodell eingesetzt. Durch den Aufbau einer Datenbank aus Messwerten der Pilotanlage und der Membran-Qualitätskontrolle bei *GMT* lassen sich Korrelationen ableiten und für zukünftige Berechnungen verwenden.

Für Vergleichsstudien mit Konkurrenzverfahren (vgl. Abschn. 3.7) wurde ein vorhandenes, im kommerziellen Prozesssimulator *Aspen Custom Modeler*® erstelltes, Modell verwendet. Außerdem wurde ein in der Programmiersprache Java implementiertes Modell genutzt.

3.6.2 Bereitstellung eines Simulationstools

Das entwickelte Simulationstool wurde in weit verbreitete Bürosoftware implementiert (vgl. Abb. 3.46) um auch Unternehmen, die sich den Einsatz kostenintensiver, kommerzieller Prozesssimulationssoftware nicht leisten können oder wollen, die Benutzung zu erlauben. Außerdem vereinfacht sich der Arbeitsablauf bei Arbeiten mit Software deren Funktionsumfang und Bedienung man gewohnt ist.

Standard-Tabellenkalkulationsprogramme boten sich als Plattform für das Simulationstool an. Es ist eine einfach verständliche Benutzerführung entwickelt worden, die es *GMT*, Anlagenbauern und Betreibern ermöglicht Dampfpermeationsverfahren auszulegen und deren Betrieb zu analysieren und zu optimieren.

The screenshot shows a Microsoft Excel spreadsheet titled 'Microsoft Excel - Softwaretool_3.xls'. The spreadsheet is divided into several sections:

- Stammdaten (Rows 1-8):** A table for project information.

1	Stammdaten		
2	Erstellungsdatum	(Tag/Monat/Jahr)	29.03.2010
3	Projekt	Bezeichnung	Testberechnung
4	Komponenten	Anzahl	2
5	Kompartimente	Anzahl	12
6	Numerikschleifen	Anzahl	100
7	Feedstrom	(t/h)	100
- Buttons (Rows 10-13):** Four buttons for the simulation process: 'Fließbild einlesen und Masken erstellen', 'Simulation berechnen', 'Fließbild erstellen', and 'Masken und Daten entfernen'.
- Eingabe (Row 14):** A section for input parameters.
- Simulation Results Table (Rows 15-28):** A table with columns: Bilanzraum, Taschen, Feeddruck, Permeatdruck, Feedtemperatur, Feedstrom, Feedanteil i, Feedanteil j, Taschenkonfektionierung, Drainagetyp, Membrantyp, and Membr. The table contains 14 rows of data for different simulation runs.

Abbildung 3.46: Simulationstool als Makro in Tabellenkalkulationsprogramm

Das Simulationstool ist als Makro in Visual-Basic geschrieben. Es kann in *Excel* und *Calc* ausgeführt werden. *Calc* ist das Tabellenkalkulationsprogramm des Open-Source Programmpakets *Open-Office*. Zusätzlich zum Simulationstool findet noch das Open-Source Programm *Dia* Anwendung (vgl. Abb. 3.47). *Dia* wurde unter Anderem zum Zeichnen von Fließbildern entwickelt.

Bei der Berechnung einer Dampfpermeationsanlage wird zunächst das Membranmodulnetzwerk in einem Fließbild mit entsprechenden Splittern und Mixern mit *Dia* gezeichnet. Über ein Dialogfenster lässt sich die Anzahl der Kompartimente für jedes Modul eintragen.

Unter Angabe des Dateipfads kann das Fließbild mit einem Knopfdruck in das gewähl-

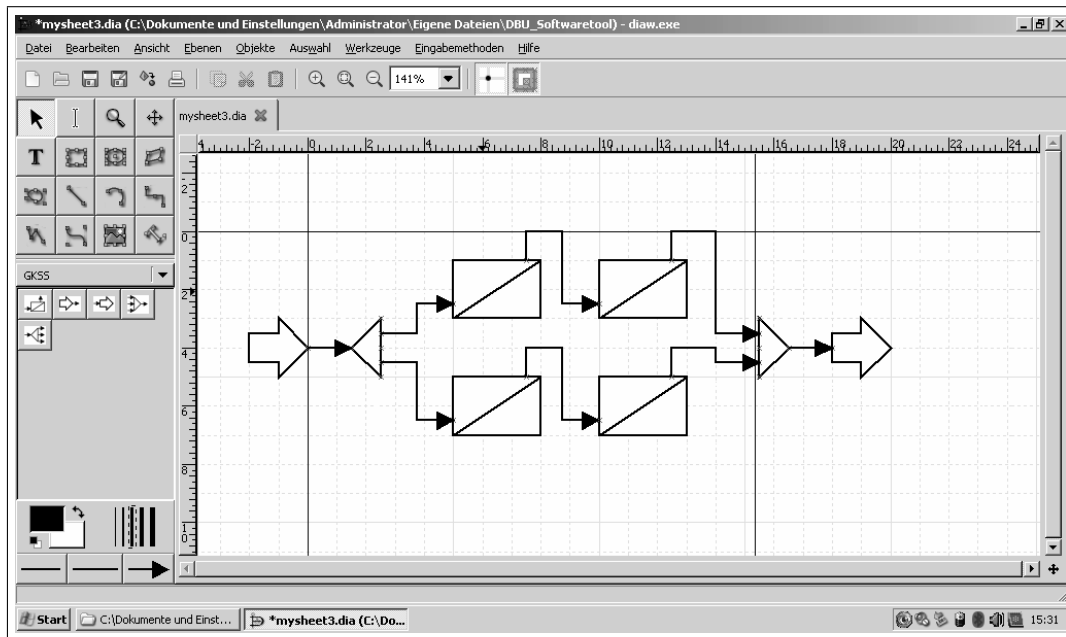


Abbildung 3.47: Verschaltung der Module durch Fließbild-Zeichenprogramm

te Tabellenkalkulationsprogramm importiert werden. Automatisch werden die einzelnen Kompartimente als Bilanzräume des Modells geordnet und aufgelistet. Für jeden Bilanzraum ist es nun möglich die unabhängigen Parameter auszuwählen. So kann z.B. die Membrancharge variiert werden oder es können unterschiedliche Drainagesysteme für die Module eines Netzwerks eingestellt werden. Sind die nötigen Daten vorgegeben kann die Simulation durch Knopfdruck ausgeführt werden. Die detaillierten Ergebnisse werden auf einem Tabellenblatt übersichtlich dargestellt. Mit einem weiteren Knopfdruck können wichtige Eckdaten der Simulation in das Fließbild eingetragen und gespeichert werden. Durch farbliche Kennung, Listen, Hinweisfenster und hinterlegte Kommentare wird der Anwender durch die einzelnen Arbeitsschritte geleitet.

Das Simulationstool ist leicht erweiterbar durch Messergebnisse aus Versuchsanlagen.

3.7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden die am Markt eingeführten konventionellen und membranbasierten Verfahren evaluiert und mit der im Rahmen dieses Projekts entwickelten Membrantechnologie verglichen. Mit dem entwickelten Simulationstool wird dazu die Auslegung von Anlagen zur Aufreinigung von Bioethanol und zur allgemeinen Lösungsmittelentwässerung verwendet. Die Ergebnisse werden für die

Abschätzung der Kosten solcher Anlagen für verschiedene Kapazitäten und Reinheitsanforderungen verwendet.

3.7.1 Simulation von Dampfpermeationsanlagen

Für die Simulation der Dampfpermeationsstufen wurde ein, in *ACM* implementiertes Modell verwendet. Dieses Modell wurde speziell für das *GKSS*-Taschenmodul erstellt und berücksichtigt Konzentrationspolarisation sowie retentat- und permeatseitige Druckverluste.

Das Permeationsverhalten wurde gemäß Abb. 3.48 aus den Laboranlagendaten in Abb. 3.26 bestimmt. Die dazu berechneten Parameter sind in Abb. 3.50 für das im Folgenden betrachtete Ethanol/Wasser-System aufgeführt.

$$L_i = L_i^0 \cdot \exp \left(\sum_{j=1}^{nc} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_j} \right)^2 m_j \cdot f_{av,j} \right)$$

Abbildung 3.48: Permeationsverhalten

Der Vergleich dieser Simulationen (vgl. Abb. 3.49) mit den Messwerten der Pilotanlage bzw. Ergebnissen des Simulationstools zeigten nicht zu vernachlässigende Abweichungen (vgl. Abschn. 3.5). Aufgrund dieser Erkenntnis basieren Betrachtungen zukünftig auf den semi-empirischen Ergebnissen des Simulationstools.

Gemische aus MEK/Wasser werden herkömmlich mit dem Verfahren Azeotroprektifikation getrennt, die das Vorhandensein einer Mischungslücke ausnutzt. Die organischen und wässrigen Phasen werden in jeweils einer Rektifikationskolonne getrennt. Dabei werden die Reinkomponenten als Sumpfprodukt abgezogen. Die Kopfprodukte werden als Rezirkulationsströme dem Phasenabscheidebehälter zugeführt. Je nach Zusammensetzung wird der Zulauf in eine Kolonne oder, wenn er im Bereich der Mischungslücke liegt, direkt in den Phasenabscheidebehälter eingespeist. Abb. 3.51 zeigt ein solches Verfahren zusammen mit den Betriebsbedingungen. Auffällig ist der hohe Rückführstrom der Organikkolonne K2.

Wird die Kolonne K2 wie in Abb. 3.52 durch eine Dampfpermeationsstufe ersetzt, kann dieser Strom erheblich reduziert werden. Insgesamt werden so erheblich niedrigere Energieverbräuche realisiert. Der Vergleich ist in Abb. 3.53 aufgeführt.

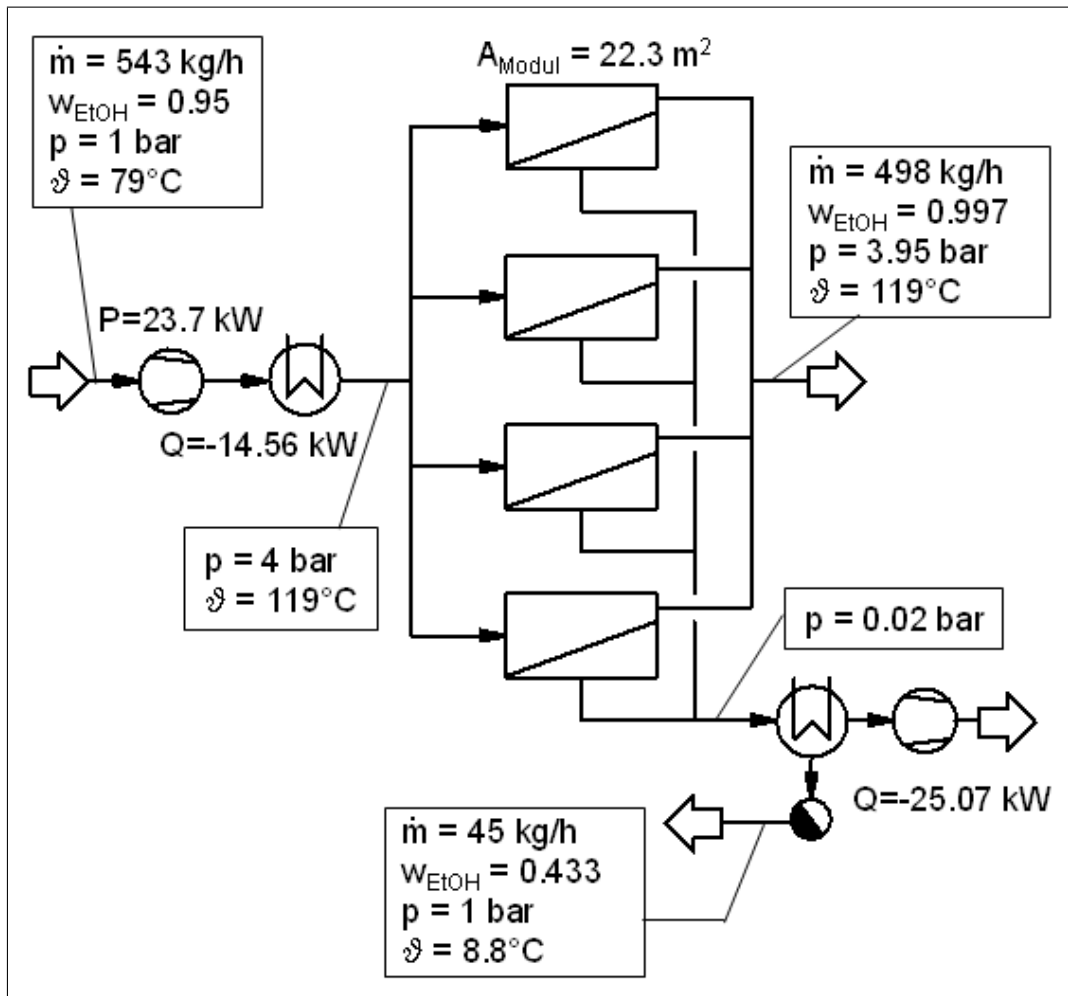


Abbildung 3.49: Simulation einer Dampfpermeationsanlage

	System Ethanol/Wasser	
	Ethanol	Wasser
L^0 [kmol/(m ² h bar)]	0,000646	0,1669
m_1 [1/bar]	0	2,244
σ_1 [Å]	4,530	2,641

Abbildung 3.50: Modellparameter

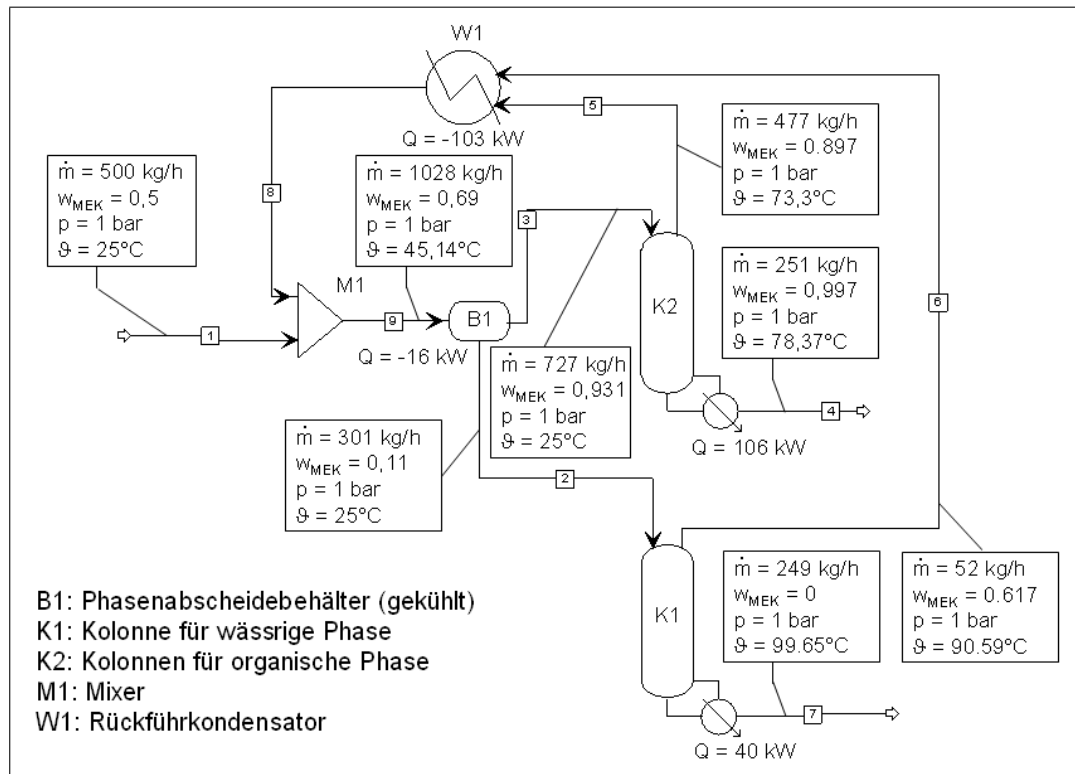


Abbildung 3.51: Azeotroprektifikation

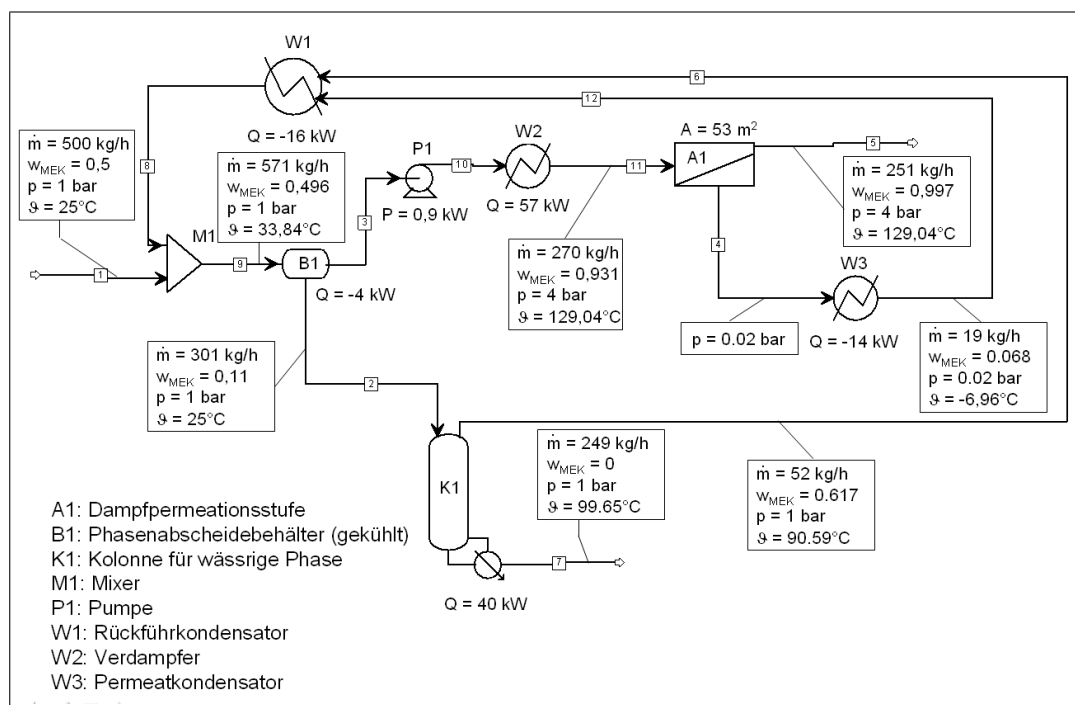


Abbildung 3.52: MEK-Entwässerung durch Dampfpermeation

Azeotrope Rektifikation		
Phasenabscheidebehälter B1	Kühlleistung [kW]	-16,0660
Kolonne K1	Stufen	5
	Verdampferleistung [kW]	39,8390
	molares Abtriebsverhältnis	0,2539
Kolonne K2	Stufen	10
	Verdampferleistung [kW]	105,8740
	molares Abtriebsverhältnis	3,4077
Rückführkondensator W1	Leistung [kW]	-103,1800
Nettowerte	Kühlleistung [kW]	-119,2460
	Heizleistung [kW]	145,7130
Rektifikation und Dampfpermeation		
Membranstufe A1	Membranfläche [m ²]	53,0000
	Permeatdruck [mbar]	20,0000
Phasenabscheidebehälter B1	Kühlleistung [kW]	-4,3266
Kolonne K1	Stufen	5
	Verdampferleistung [kW]	39,8395
	molares Abtriebsverhältnis	0,25387
Pumpe P1	Leistung [kW]	0,0932
Rückführkondensator W1	Leistung [kW]	-15,9580
Verdampfer W2	Leistung [kW]	56,9370
Permeatkondensator W3	Leistung [kW]	-13,8800
Nettowerte	Kühlleistung [kW]	-34,1646
	Heizleistung [kW]	96,7765
	mech. Leistung [kW]	0,0932
Einsparung Dampfpermeation		
Kühlleistung		71,35%
Heizleistung		33,58%

Abbildung 3.53: Daten zur MEK-Entwässerung

Als Modell für die Dampfpermeationsstufe wurde ein im Rahmen eines AiF-Projekts für den Export in den Prozesssimulator *Aspen Plus* entwickeltes Modell verwendet, welches Druckverluste und Konzentrationspolarisation nicht berücksichtigt. Daher sind die Einflüsse eines Modulwirkungsgrades nicht erfasst.

3.7.2 Analyse von konkurrierenden Verfahren

Als Konkurrenz-Verfahren wurde die Druckwechseladsorption betrachtet und mithilfe der kommerziellen Software *Aspen Adsim*© eine Simulation erstellt.

Das betrachtete Druckwechseladsorptionsverfahren für die Absolutierung von Bio-Ethanol ist in Abbildung 3.54 dargestellt und mit folgenden Designgrößen berechnet worden:

- Adsorptionszeit 504 s
- Regenerationszeit 360 s
- Zeit für Evakuierung 72 s

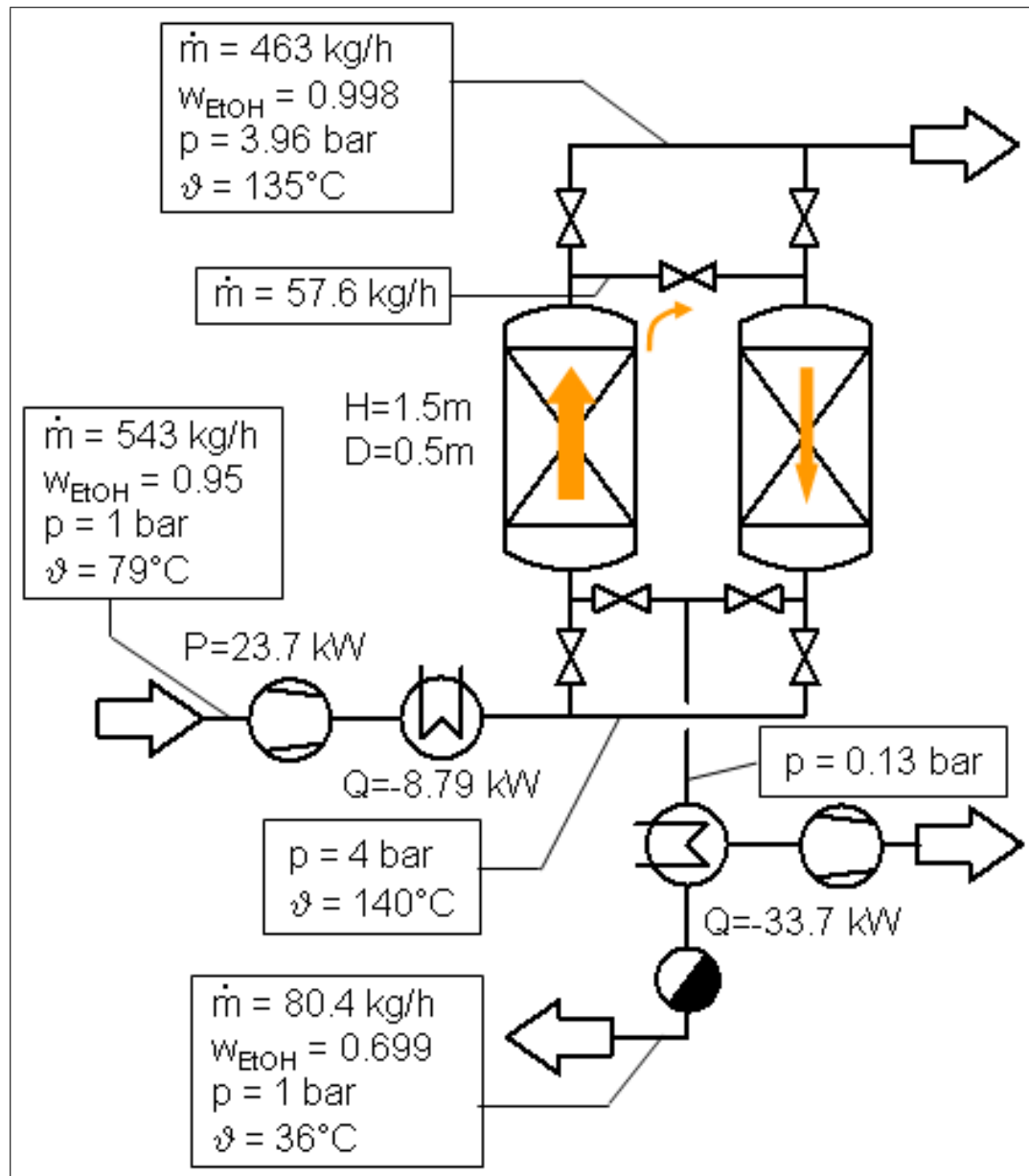


Abbildung 3.54: Druckwechseladsorptionsverfahren

- Zeit für Druckwiederaufbau 72 s

In dieser Studie wurden verschiedene verfahrenstechnische Parameter variiert. Beispielhaft ist in Abbildung 3.55 die Reaktion der Verfahren Dampfpermeation und Druckwechseladsorption auf Änderungen der Feedbedingungen wie Druck und Zusammensetzung dargestellt. Es wird deutlich, dass die daraus resultierenden Änderungen der Produktqualität bei der Dampfpermeation wesentlich weniger ausgeprägt sind als bei der Druckwechseladsorption.

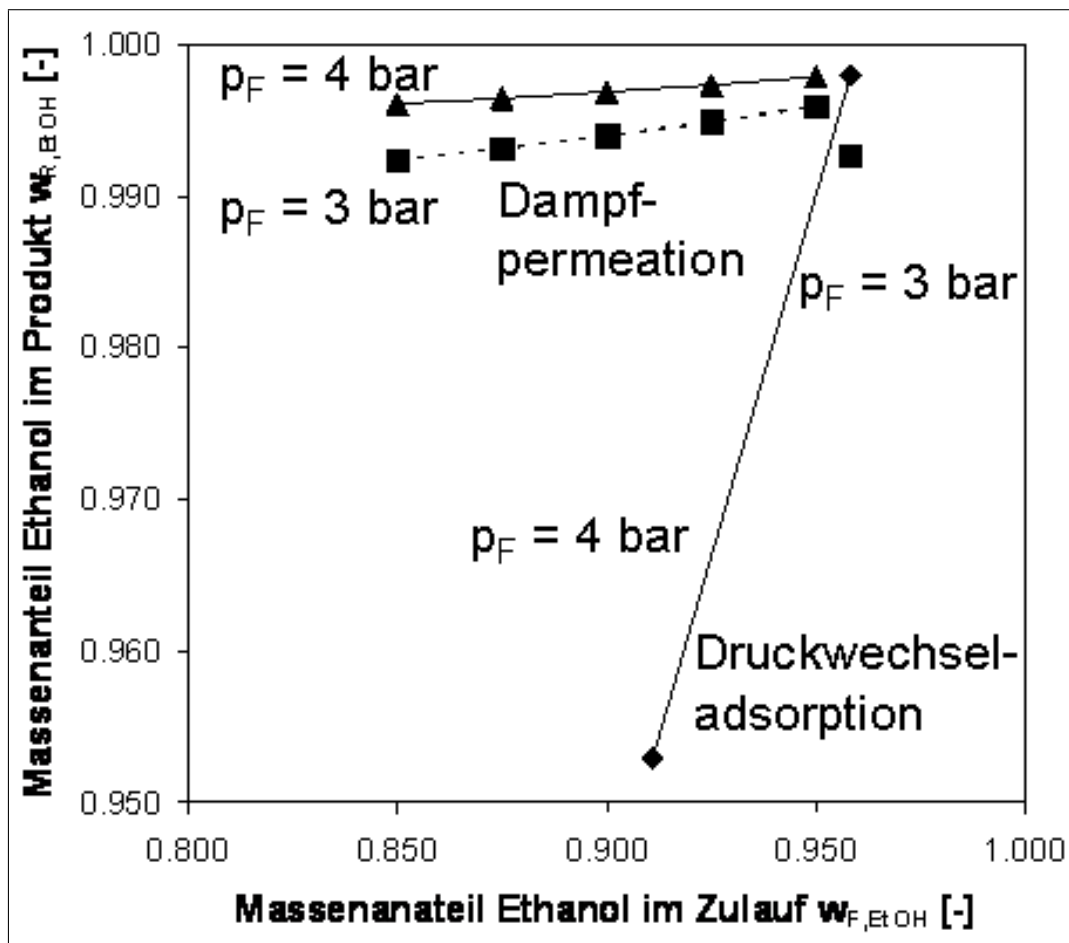


Abbildung 3.55: Vergleich einer PSA mit einer DP

Die in dieser Untersuchung festgestellten Vorteile und Nachteile der beiden verglichenen Verfahren sind in Abbildung 3.56 und 3.57 zusammengefasst.

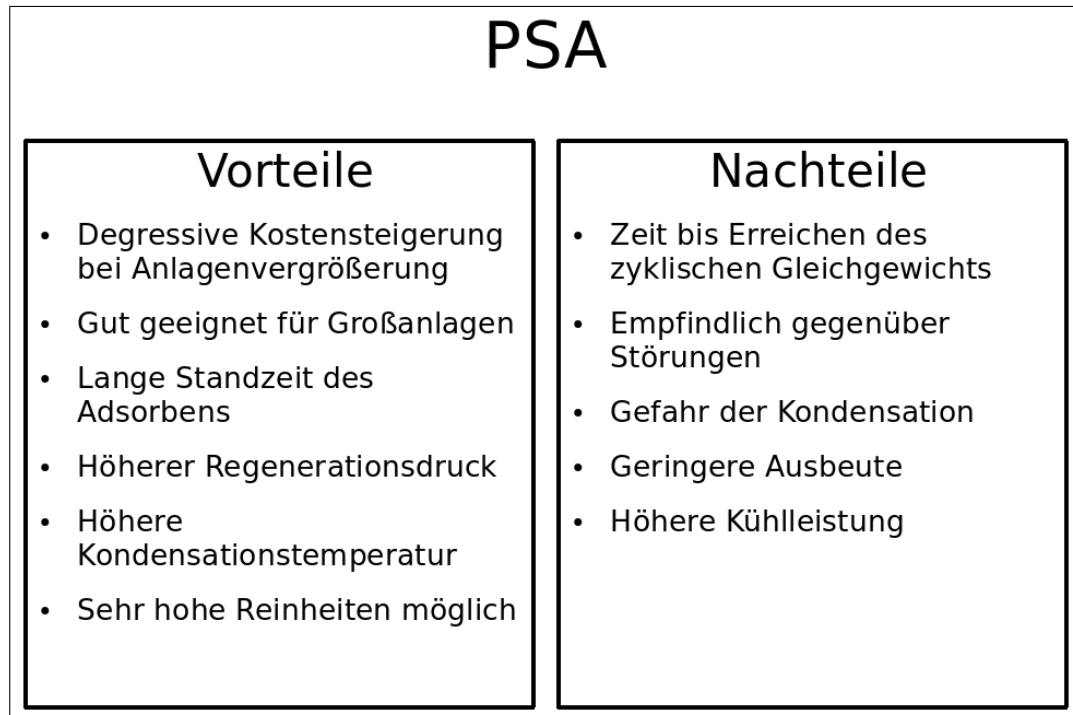


Abbildung 3.56: Vor- und Nachteile der Druckwechseladsorption

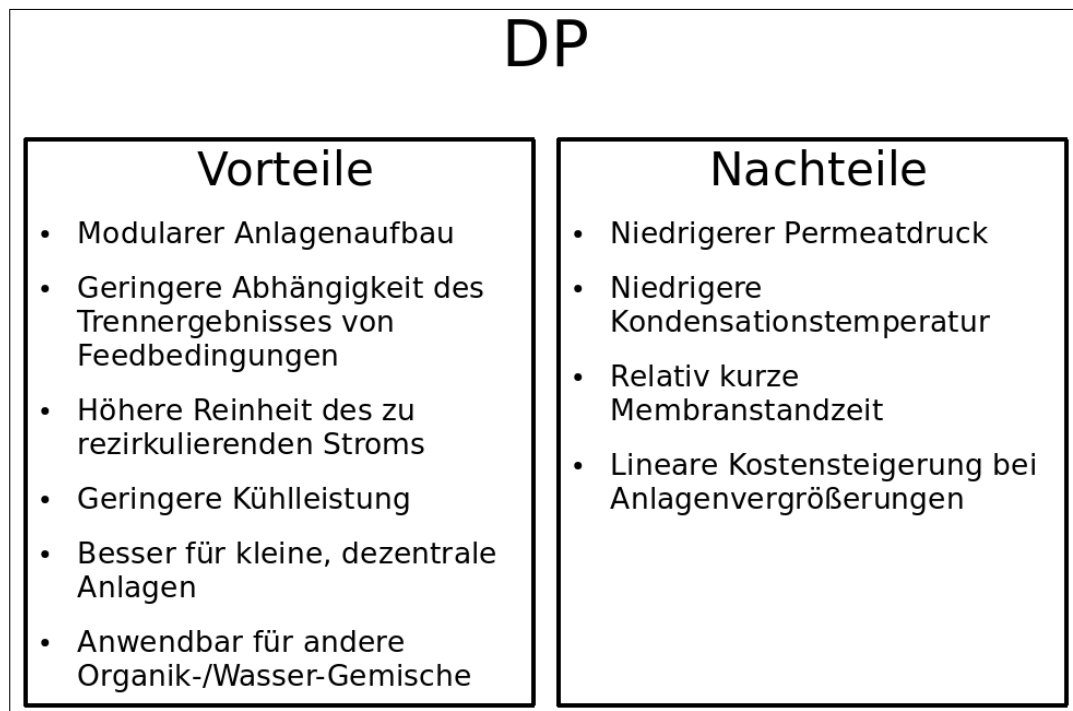


Abbildung 3.57: Vor- und Nachteile der Dampfpermeation

3.8 Meilensteine

3.8.1 M1: Optimierte Herstellung der Membran

Reproduzierbare Herstellung des Systems Trägerschicht/Trennschicht/Tasche mit einer Permeatmassenstromdichte von $10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ bei 4 bar, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei Wassergehalten von 15 Gew.-% auf der Zulaufseite und größer 95 Gew.-% im Permeat.

Der Meilenstein M1 wurde teilweise erreicht. Es wurde eine Herstellungsvorschrift für die Produktion einer reproduzierbaren Kompositmembran im technischen Maßstab entwickelt. Die Membran kann als Membrantasche konfektioniert werden, deren Stabilität in Pilotversuchen nachgewiesen wurde. Auch wurden Flüsse von $10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ bei 4 bar und $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen bei einem Feedwassergehalt von 15 Gew.-%, allerdings nur für die Systeme Ethanol/Wasser und Isopropanol/Wasser. Für die anderen vermessenen Systeme war der Fluss niedriger. Auch konnten die in der Laboranlage gemessenen Flüsse so nicht im Pilotmaßstab wiedergefunden werden.

3.8.2 M2: Bereitstellung Taschenmodul für die Dampfpermeation

Konstruktion und Fertigung eines Taschenmoduls mit der Möglichkeit der Kondensatabfuhr.

Der Meilenstein M2 wurde erfüllt durch die Verwendung eines Taschenmoduls mit einem von ca. 51 auf ca. 95 mm vergrößerten Permeatrohrdurchmesser. Die Drainageringe, welche die Abströmung des Permeats aus den Taschen in das Permeatrohr gewährleisten wurden fluiddynamisch optimiert. In Kombination mit den verkürzten Permeatwegen lässt sich mit diesem Modulkonzept eine erhöhte Flussleistung realisieren. Auf die Integration einer Kondensatabfuhr wurde verzichtet.

3.8.3 M3: Beständigkeit und Betriebsverhalten in der Pilotanlage

Nachweis der Dauerbeständigkeit der Membran im technischen Prozess unter wechselnden Lastzuständen.

Die Beständigkeit der Membran wurde in mehrmonatigen Pilotversuchen bei Drücken bis zu 8 bar und Temperaturen bis zu $150 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgewiesen. Damit wurde dieser Meilenstein erreicht.

3.8.4 M4: Abschätzung der Wirtschaftlichkeit

Identifikation von wirtschaftlichen Einsatzbereichen der entwickelten Technologie.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurde anhand von nur zwei Beispielen dargestellt. Auf Grund der Projektverzögerungen war eine weitergehende Betrachtung leider nicht möglich. Damit kann dieser Meilenstein als teilweise erfüllt angesehen werden.

4 Umsetzung der Ergebnisse

4.1 Veröffentlichungen

Im Projektverlauf wurden die Ergebnisse verschiedentlich der Öffentlichkeit vorgestellt. So wurden auf dem Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Adsorption und Fluidverfahrenstechnik vom 13.-14. März 2008 in Bingen eine Vergleichsstudie zur Aufbereitung von Ethanol/Wasser-Gemischen mit Druckwechseladsorptions- und Dampfpermeationsverfahren vorgestellt [10]. Einem internationalen Publikum wurde die optimierte Dampfpermeationsmembran auf der *United Engineering Foundation Tagung Bioenergy-II* in Rio de Janeiro vorgestellt [11]. Auch mit einem Poster bei der Tagung *Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe - Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik* im Dechema-Haus am 20.-21. Januar 2010 wurden die Projektergebnisse vorgestellt. Ein größeres Publikum wurde auf der ACHEMA Messe vom 11.-15. Mai 2009 in Frankfurt angesprochen. Hier wurde auf dem GKSS Stand das Projekt als Poster und mit Handzetteln vorgestellt. Direkt an mögliche Nutzer wandte sich ein Vortrag, der im Rahmen eines Expertengesprächs des Projekts *Regionol* im Haus Düsse der Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen am 16. Dezember 2009 stattfand [12]. Auf der Kasseler Tagung der Deutschen Gesellschaft für Membrantechnik am 09. und 10. Dezember 2008 wurde ein Membranpublikum über Entwicklungen der GKSS und deren Pilotierung bei der damaligen Kühni AG informiert. Hierbei wurde auch auf die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Weiterentwicklungen eingegangen [13]. Einem akademischen Publikum wurden die Ergebnisse auf folgenden Veranstaltungen präsentiert: einem Vortrag an der TU Berlin [14] und einer Vorlesung an der TU Hamburg-Harburg [15].

4.2 Interesse und Zusammenarbeit

Bereits in Abschn. 4.1 erwähnt wurde die informelle Zusammenarbeit mit dem Regionol-Verband in Westfalen (www.regionol.de). Hierbei handelt es sich um ein Projekt, das lokal produzierten Bioethanol an Tankstellen im Münsterland über die Raiffeisen Waren-

dorf zur Verfügung stellt. Durch den Vortrag wurden direkt Kornbrenner angesprochen, die auf ihren Höfen dezentral Ethanol durch Vergärung herstellen und destillieren. Das Ethanol/Wasser-Gemisch wird zur Absolutierung in ein Chemiewerk geliefert. Daher wäre die Hybridisierung der vorhandenen, dezentralen Rektifikationsanlagen mit der Dampfpermeationstechnologie eine viel versprechende Anwendung. Erste Gespräche haben Interesse an der Technologie erkennen lassen.

Seit einigen Jahren besteht eine Zusammenarbeit mit dem Unternehmen Kühni AG, Allschwil, Schweiz (seit 2009 zu Sulzer Chemtech gehörig). Die im Rahmen des Projekts entwickelte Membran wird bei der Entwicklung eines neuen Modultyps für die Dampfpermeation dort berücksichtigt. Auch soll ein Taschenmodul für das Testzentrum der Sulzer Chemtech in Allschwil bestückt werden und für die Verfahrenspilotierung eingesetzt werden.

Der chinesische GKSS-Lizenznehmer *Dalian Puricle Products Ltd.* hat bereits ein mit der entwickelten Membran ausgestattetes Modul erhalten und damit eine bei einem Kunden in Süd-Korea aufgebaute Pilotanlage bestückt.

Auf der Achema 2009 wurde reges Interesse bekundet, u.a. von den Unternehmen Lanxess und DOW, bei denen die Dampfpermeationstechnologie im Rahmen von Seminaren vorgestellt werden soll.

Es ist allerdings anzumerken, dass es abgesehen von der Pilotierung in Süd-Korea zu keiner weiteren Umsetzung in der Projektlaufzeit gekommen ist.

5 Fazit und Ausblick

Im Rahmen des DBU-Projekts *Hochtemperaturdampfpermeation für die Entwässerung von Bioethanol und anderen organischen Flüssigkeiten* konnte ein Dampfpermeationstechnologiekpaket erstellt werden. Es beinhaltet folgende Bestandteile:

- Die Erstellung einer Fertigungsvorschrift für die reproduzierbare, industrielle Herstellung einer hochtemperaturstabilen, polymerbasierten Membran für die Dampfpermeation zur Entwässerung organischer Medien
- Eine für den industriellen Einsatz geeignete Qualitätskontrolle, die ohne die Benutzung von flüssigem Stickstoff und Gaschromatographie auskommt.
- Ein für die Dampfpermeation optimiertes Membranmodulkonzept auf Basis des GKSS GS-Taschenmoduls
- Ein Simulationstool, welches die Möglichkeit der Verfahrenssimulation bietet, ohne auf kostenintensive, kommerzielle Software zurückgreifen zu müssen
- Datensätze für die Dampfpermeation mit den Stoffsystemen Ethanol/Wasser, Iso-Propanol/Wasser, Iso-Butanol/Wasser und 2-Butanol/Wasser, MEK/Wasser

Unterstützt wird dies durch eine mehrmonatige Pilotierung, die zukünftigen Benutzern das nötige Vertrauen in die Technologie geben soll. Allerdings ist anzumerken, dass die Pilotierung, verursacht durch anlagentechnische Probleme, nicht für eine so lange Dauer durchgeführt werden konnte, wie ursprünglich geplant. Auch hat sich bei der Pilotierung herausgestellt, dass das Einsatzverhalten des Moduls nicht auf Basis der im Labormastab vermessenen Permeationscharakteristika mit den bestehenden Modellen vorhergesagt werden konnte. Hier besteht sicherlich noch Handlungsbedarf, welcher in der Laufzeit des Projekts nicht mehr erbracht werden konnte. Daher muss auf semiempirische Modelle aus der Pilotierung zurückgegriffen werden.

Durch die Verzögerung bei der Ermittlung der optimalen Herstellungsprozedur für die Membran konnten Permeationsparameter nur für eine geringere Anzahl von Stoffsystemen ermittelt werden als ursprünglich geplant. Auch wurden diese nur bei 4 bar

Feeddruck und den systemspezifischen Sattedampftemperaturen vermessen. Dies hatte auch einen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeitsberechnungen, da so nur zwei Trennaufgaben untersucht wurden. Diese können aber als exemplarisch für andere Anwendungen gesehen werden.

Es hat sich gezeigt, dass die mit Dampfpermeationstechnologie ausgerüsteten Verfahren ihren konventionellen Gegenstücken überlegen sind, und zwar sowohl was die benötigten Energieaufwände als auch die Flexibilität gegenüber Änderungen in den Betriebsbedingungen angeht. Es ist geplant weitere Simulationen durchzuführen und der Öffentlichkeit vorzustellen. Kontakte zu möglichen Anwendern auf Konferenzen, Tagungen und Messen haben ein Interesse an der Technologie gezeigt, dass es auszubauen gilt. Dies soll durch Halten der Kontakte zu den möglichen Anwendern geschehen. Eine erste Pilotierung ist in Süd-Korea in Betrieb gegangen und die Fa. Sulzer Chemtech plant den Einsatz eines Moduls in ihrem Testzentrum in Allschwil.

Quellenverzeichnis

- [1] T.Melin und R.Rautenbach: *Membran-Verfahren*, 2.Aufl. Springer-Verlag, Heidelberg 2004
- [2] M.Kraume: *Verfahrenstechnik I*, Vorlesungsskript, Institut für Verfahrenstechnik TU-Berlin, 2004
- [3] J.G.Wijmanns und R.W.Baker: *A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation*, Journal of Membrane Science 79, 1993
- [4] J.Gmehling, U.Onken und W.Arlt: *Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection*
- [5] F.Lipnitzki, R.W.Field, P.-K.Ten: *Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics*, Journal of Membrane Science 153, 1999
- [6] H.M.van Veen, Y.C.van Delft, Engelen C.W.R. und Pex P.P.A.C.: *DEWATERING OF ORGANICS BY PERVAPORATION WITH SILICA MEMBRANES*, Separation and Purification Technology 22-23, 2001
- [7] V.van Hoof, L.van den Abeele, A.Buekenhoudt, Dotremont C., Leysen R.: *Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol*, Separation and Purification Technology 37, 2004
- [8] K.Ebert, B. Ruffmann, J. Koll und A. Wenzlaff: *Membran zur Trennung von Stoffgemischen und Verfahren zu ihrer Herstellung*, De. Pat. 10 2004 053 402B3, 2006
- [9] J.Bassen: *Aufbau und Inbetriebnahme einer Pervaporation-Versuchsanlage für die produktionsbegleitende Qualitätskontrolle von Pervaporations- und Dampfpermeations-Membranen*, Bachelorarbeit Fachhochschule Emden/Leer, 2010

-
- [10] T.Brinkmann, Th.Wolff, M. Wusterhausen, J.U. Repke: *Simulationsstudie zum Vergleich der Verfahren Dampfpermeation und Druckwechseladsorption für die Absolutierung von Ethanol*, Vortrag auf dem Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Adsorption und Fluidverfahrenstechnik am 13.-14. März 2008, Bingen
- [11] M.Wusterhausen, T.Brinkmann: *High Performance Vapour Permeation With Organic Membranes For Dewatering Ethanol And Other Organic Solvents*, Vortrag Bioenergy-II: Fuels And Chemicals from Renewable Resources vom 8.-13. März 2009, Rio de Janeiro
- [12] M.Wusterhausen, T.Brinkmann: *Polymermembran zur Entwässerung von Alkohol*, Vortrag Expertengespräch Ethanolerzeugung auf Haus Düsse am 16. Dezember 2009, Bad Sassendorf
- [13] J.R. Herguijuela, Th. Raiser, T. Brinkmann, H. Pingel: *Rektifikation und Dampfpermeation für die Aufbereitung komplexer Lösungsmittelgemische*, Vortrag auf der 4. DGMT-Membrantagung vom 09.-10. Dezember 2008, Kassel
- [14] M.Wusterhausen, T.Brinkmann: *Hochtemperaturdampfpermeation für die Entwässerung von organischen Lösungsmitteln*, Vortrag an der TU Berlin am 12. November 2009, Berlin
- [15] T. Brinkmann: *Gas Permeation, Vapour Permeation and Pervaporation for Biorelated Systems*, Vorlesungsreihe Unit Operations for Biorelated Systems an der TU Hamburg-Harburg am 14.12.2009, Hamburg

Anhang

Anhang A

Meilensteinplan 2007

Anhang B

Rohethanolanalyse

Produkt : Roh-Bio-Ethanol Eingangskontrolle
Produktcode: R-BE-TKW FUEL-SASOL Referenz-Nr.: 09012296
Kunde :
SAP-Nr. :
Zusatzbez. :

Probenahme : 13:15:40 19/06/2009 Bereich : Bio-Ethanol Herne
Eingang : 13:19:02 19/06/2009 Labor : A&Q Nasschemisches L
Kommentar : K 1-3 Trailer-Nr.COE-K 95
Hinweise : Vol-% jede Kammerprobe & Durchschnitt der Kammern
restliche Analysen v.Durchschnitt bzw.Probe bei 1Kammer TKW
150 ml pro Kammer =>Duchschnitt

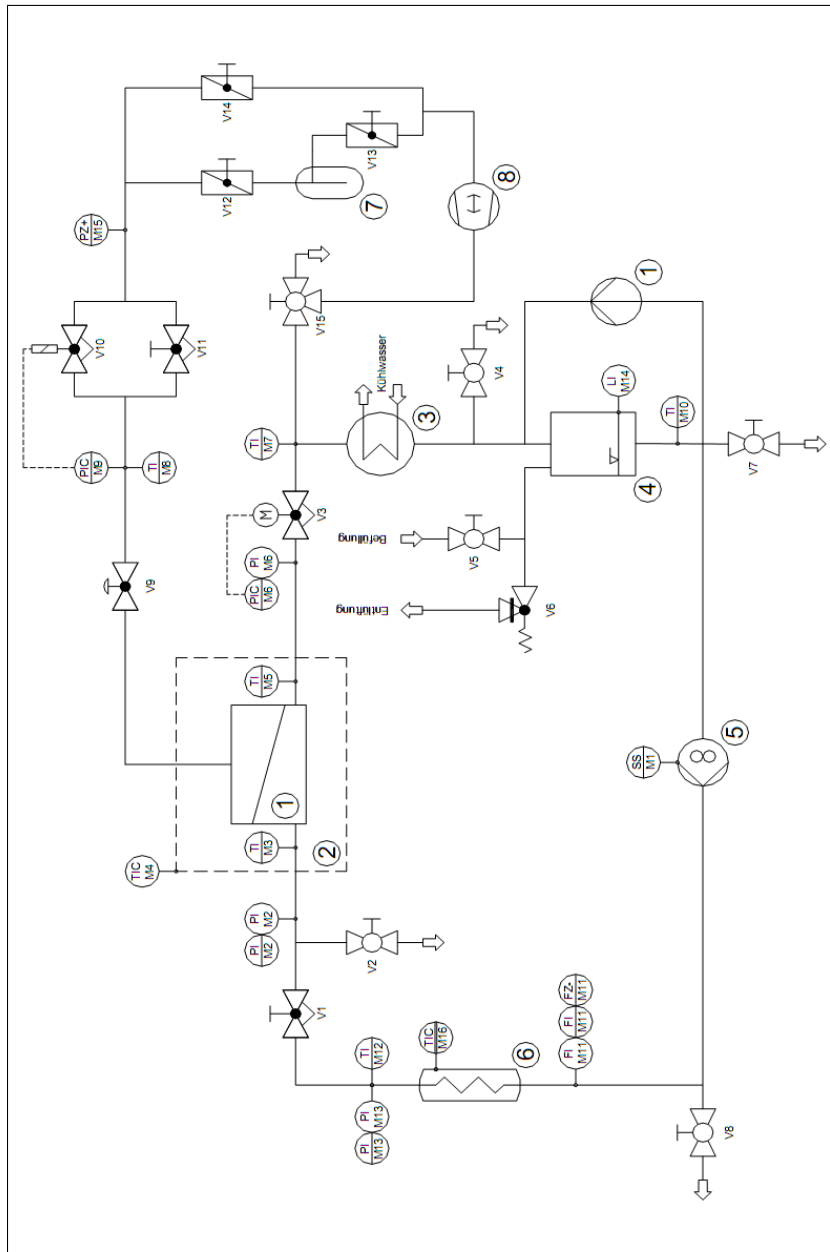
Analysenergebnisse:

Bestimmungsgrösse	Resultat	Einheit	Grenzwerte		spezifikations- gerecht
			Minimum	Maximum	

CO-J-7600					
Aussehen		klar, ohne Feststoffe			
Farbe (Pt/Co)	13,				
Ethanol	86,59	Vol.-%	85,00		ja
Ethanol	81,37	m/m%	79,00		ja
Dichte (20 C)	0,8400	g/ml		0,8450	ja
Saeure (als Essigsaeure)	0,0958	%		0,0050	NEIN
Chromatographische Analyse:	CM-Methode: BIOETOHNL				
Acetaldehyd	89,	mg/kg			
Methanol	134,	mg/kg2		5000,	ja
Aceton	1,	mg/kg4		30,	ja
IPA	6,	mg/kg5			
tert-Butanol	0,	mg/kg6			
n-Propanol	642,	mg/kg7			
Ethylacetat	174,	mg/kg8		250,	ja
sek-Butanol	0,	mg/kg9			
Cyclohexan	0,	mg/kg10			
iso-Butanol	379,	mg/kg11			
n-Butanol	15,	mg/kg12			
Acetal	18,	mg/kg13			
iso-Amylalkohole	1946,	mg/kg14			
n-Amylalkohole	0,	mg/kg15			
Summe Unbekannte	695,	mg/kgU			
Benzol	0,	mg/kg17			
Summe Verunreinigungen*	4896,	mg/kg		15000,	ja

Anhang C

Fließbild der Dampfpermeation-Laboranlage



Fließbild der Dampfpermeation-Pilotanlage

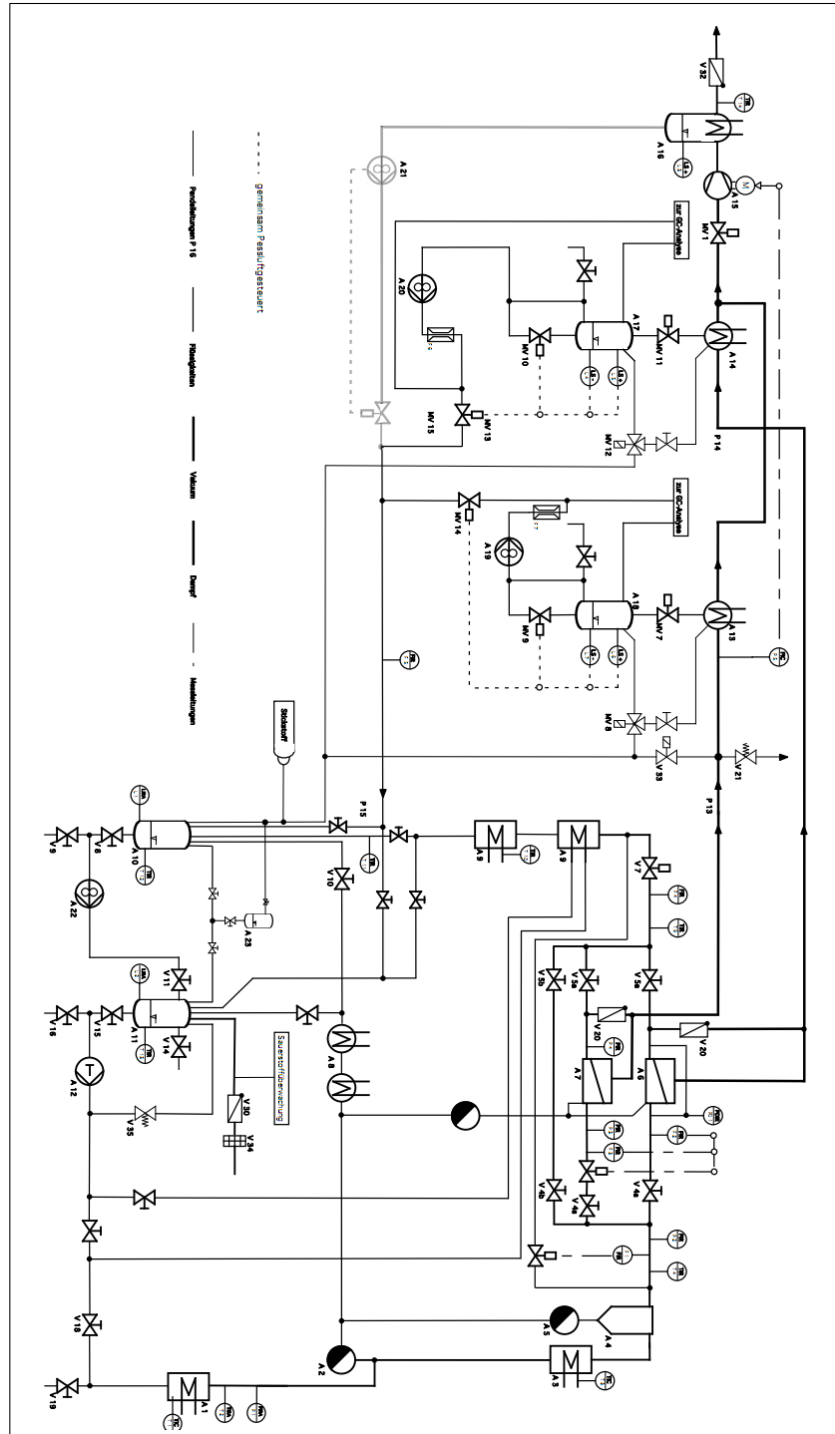


Abbildung 5.2: Dampfpermeation-Pilotanlage