Technikum Thermische Verfahrenstechnik
Versuch D: Pervaporation

Prof. Dr.-Ing. S. Mall-Gleißle / Dipl.-Ing. (FH) J. Zimmer TVT-Technikum

Motivation

Stofftrennverfahren sind für die belebte Natur "Grundoperationen" um den Stoffwechsel in der notwendigen Weise zu vollziehen. Diese Stofftrennprozesse laufen meistens über die Verwendung von Membranen, die selektiv arbeiten, ab. Solche Membrane auch für technische Zwecke umfassend zu verwenden scheitert sehr oft an der Herstellung sowie der noch beschränkten Einsatzmöglichkeiten. Ein technisch wichtiger Trennprozess ist das Überwinden von azeotropen Punkten, was z. B. mit einer Pervaporation möglich ist. Aufgrund der relativ geringen Permeatflüsse ist für die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens die notwendige Stoffübertragungsfläche entscheidend. Mit der vorliegenden Versuchsanordnung soll daher vor allen Dingen die Abhängigkeit des Permeatflusses in Abhängigkeit von dem Stoffgemisch, der Zusammensetzung des Gemisches sowie der zu variierenden Permeationstemperatur verdeutlicht werden.

Inhaltsverzeichnis:

1 Einleitung
- 1.1 Bezeichnungen

2 Grundlagen
- 2.1 Allgemeine Beschreibung
- 2.2 Die Membran
  - 2.2.1 Membran-Werkstoffe, -Arten und -Module
- 2.3 Qualitative Beschreibung der Transportvorgänge
  - 2.3.1 Einflußparameter
  - 2.3.2 Konditionieren der Membran

3 Versuchsaufbau
- 3.1 Apparative Ausstattung
- 3.2 Versuchsaufbau

4 Versuchsdurchführung und -auswertung
- 4.1 Versuchsdurchführung
- 4.2 Versuchsauswertung

5 Literaturverzeichnis

6 RI-Fließbild

1 Einleitung

Unter Pervaporation versteht man das Aufkonzentrieren von Flüssigkeitsgemischen unter Zuhilfenahme einer Membran als Trennschicht zwischen der zugeführten flüssigen Phase und der abgeführten dampfförmigen Phase. Das wesentliche Merkmal ist, daß sich infolge der Trennschicht nicht das thermische Gleichgewicht einstellen kann, sondern infolge der porenfreien Polymerschicht die unterschiedliche Löslichkeit der Gemisch-Komponenten im wesentlichen den Trenneffekt bestimmt. Pervaporationsverfahren gewinnen dort an Bedeutung, wo zur Überwindung eines Azeotrops, geringer Siedepunktsunterschiede oder Entfernung geringer Mengen aus einem Mehr-komponentengemisch herkömmliche Verfahren zu sehr aufwendigen Apparaturen führen. Oft wird das Verfahren in Kombination mit einer Rektifikation durchgeführt.

1.1 Bezeichnungen

Symbol	Dimension	Bedeutung
A	m^2	Membranfläche
c_F	1	Massenanteil des Feedstromes
c_P	1	Massenanteil des Permeatstromes
n_D^{ϑ}	1	Brechungsindex bei der Temperatur ϑ
t	s	Zeit
$\dot{m}_P$	g m^{-2} s^{-1}	spezifischer Permeat-Massenstrom
m	g	Permeatmasse
ϑ	°C	Temperatur

2 Grundlagen

2.1 Allgemeine Beschreibung

Bei der Pervaporation wird ein homogenes Flüssigkeitsgemisch (Feed) bei normalem oder erhöhtem Druck mit möglichst hoher Temperatur einer mit einer Membran unterteilten Kammer zugeführt und in ein Flüssigkeitsgemisch anderer Konzentration (Retentat) auf der gleichen Kammerseite und ein Gasgemisch (Permeat) auf der 2. Kammerseite aufgetrennt. Infolge der unterschiedlichen Durchlässigkeit (Permeation) = Löslichkeit + Diffusion in der Membran permeiert bevorzugt Wasser durch hydrophile Membranen oder organischer Stoff durch organophile Membranen; der Flüssigkeitsstrom wird durch eine Flüssigkeitspumpe aufrecht erhalten, der Gasstrom durch Anlegen eines Vakuums. Zur Rückgewinnung und um gegebenenfalls mehrere Stufen hintereinander-schalten zu können, muß das Permeat kondensiert werden. Da beim Austritt aus der Membran das Permeat verdampft, muß entsprechend der erforderlichen Verdampfungsenthalpie die Energie mit dem Flüssigkeitsstrom zugeführt werden.

2.2 Die Membran

Zur Herstellung von Membranen eignen sich prinzipiell alle Polymere aus denen sich auch Folien herstellen lassen, mit der zusätzliche Forderung, daß ein diffusiver, selektiver Stoffaustausch möglich ist. An die Membran sind folgende generelle Anforderungen zu stellen:

- mechanische Beständigkeit,
- chemische Beständigkeit,
- thermische Beständigkeit,
- großer, spezifischer Permeatfluß,
- reproduzierbare, hohe Selektivität,
- hohe Standzeit,
- gute Reinigungsmöglichkeit und
- geringe Kosten.

2.2.1 Membranwerkstoffe, -arten und -module

- Bei den **Membranwerkstoffen** unterscheidet man im wesentlichen in:
  - natürliche und
  - synthetische Materialien.

  Wichtige Kriterien sind die Hydrophilie, die Temperaturstabilität sowie die chemische Beständigkeit.
- Bei den **Membranarten** unterscheidet man nach:
  - Der Oberfläche in: - poröse und
    - dichte Membranen.
  - Dem Aufbau in: - symmetrische und
    - asymmetrische Membranen.
  - Der Zusammensetzung in: - homogene und
    - inhomogene Membranen.

  Von technischer Bedeutung bei der Pervaporation sind zusammengesetzte Membranen, sogenannte Composite-Membranen, bei denen durch getrennte Herstellung der verschiedenen Schichten ggf. verschiedene Eigenschaften kombiniert werden können.
- Bei den **Membranmodulen** unterscheidet man in:
  - Plattenmodule,
  - Rohrmodule,
  - Wickelmodule und
  - Hohlfaser- bzw. Kapillarmodule.

  Charakteristische, unterschiedliche Merkmale sind dabei die Packungsdichte und die Reinigungsfähigkeit.

2.3 Qualitative Beschreibung der Transportvorgänge

Der für die Trennaufgabe entscheidende Stofftransport ist der Transport durch die Membran. Dabei sind folgende Mechanismen zu betrachten:

- Aufnahme der Moleküle aus der Flüssigkeit an die Oberfläche der aktiven Schicht.
- Diffusion der Moleküle durch die Membran.
- Abgabe der Moleküle an die Gasphase.

Es sind jedoch weiterhin noch die Transportmechanismen in der Flüssigkeitschicht zu beachten, da sich im Retentat infolge der Permeation eine Konzentrationsverschiebung längs der angeströmten Membran ergibt. In der Versuchsapparatur ist durch einen hohen Feedstrom dafür gesorgt, daß die Konzentrationsverschiebung gering ist, zusätzlich macht sich dabei die erforderliche zuzuführende Energie zur Verdampfung des Permeats kaum bemerkbar.

Wegen der relativ komplizierten Zusammenhänge des Gesamtstofftransportes soll hier auf die quantitative Darstellung der Transportvorgänge verzichtet werden, da sie darüber hinaus für jeden Modul gesondert zu betrachten sind. In der Regel werden bei Pervaporationsverfahren die ereichbaren Permeatflüsse für eine bestimmte Konfiguration (Werkstoff, Art und Modul sowie Gemischkombination) experimentell ermittelt und durch geeignete Scale-up-Verfahren auf Produktionsanlagen übertragen.

2.3.1 Einflußparameter

Um Pervaporationsanlagen optimal zu gestalten, ist die Kenntnis der Einflußparameter von erheblicher Bedeutung; dabei nimmt der Permeatstrom zu mit:

- der angelegten Druckdifferenz,
- zunehmender Temperatur (infolge der größeren Diffusion) und,
- abnehmender Membrandicke.

2.3.2 Konditionieren der Membran

Vor jedem Versuch mit einer neuen Membran, bzw. einer neuen Feedzusammensetzung muß die Membran konditioniert werden, um die Membran langsam den neuen Bedingungen anzupassen und somit ein Zerstören zu verhindern und zu gewährleisten, daß stationäre Transporteigenschaften erreicht werden. Dazu muß die Membran im "kalten" Zustand ca. 8 Stunden, bei permeatseitigem Vakuum, mit der zu bearbeitenden Lösung umspült werden.

3 Versuchsaufbau

3.1 Apparative Ausstattung

Zur Durchführung der Pervaporationsversuche stehen folgende Apparate und Geräte zur Verfügung:

- **Pervaporations-Versuchsapparatur** mit Vorlagebehälter, Flüssigkeitsumwälzpumpe, Thermostat zur Temperaturführung des Feedstromes, Plattenmembranmodul, Membran-Vakuumpumpe, Vakuum-Manometer, und Kondensator mit **Meßbürette** für das Permeat.
- **Tieftemperaturthermostat** zur Einstellung der Kondensationstemperatur.
- **Refraktometer** mit Thermostat zur Bestimmung der Gemischzusammensetzung.
- **Stoppuhr** zur Versuchszeitbestimmung.
- **Laborwaage** zur Bestimmung der Permeatmenge

3.2 Versuchsaufbau

Der prinzipielle Versuchsaufbau ist dem im Anhang angefügten RI-Fließbild zu entnehmen: Dem thermostatisierten Vorlagebehälter ***B 1*** wird mit der regelbaren Flüssigkeitspumpe ***P 1*** der Feedstrom entnommen und dem Plattenmembranmodul ***F 1*** zentral zugeführt. Der Retentatstrom wird über einen ringförmigen Kanal am Umfang des Moduls gesammelt und in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Das Vakuum in der Permeatkammer wird mittels einer Membranvakuumpumpe aufrechterhalten und das anfallende Permeat im Wärmetauscher ***W 1*** kondensiert und in der Meßbürette ***X 1*** aufgefangen. Die Ein- und Austrittstemperatur des Flüssigkeitsstromes an der Membran sowie der Druck des eingestellten Vakuums werden mit dem Industrieschreiber registriert.

4 Versuchsdurchführung und Auswertung

4.1 Versuchsdurchführung

Folgende Vorbereitungen werden vom Laborpersonal getroffen:

- Einfüllen des Gemisches (Stoffkombination wird angegeben).
- Konditionierung der Membran, inklusive Einstellung des Feed-Volumenstromes.
- Einstellen des Feedstroms.
- Einstellung des Tieftemperaturthermostaten.

Die Versuchsdurchführung umfaßt:

- Einstellen der Versuchstemperatur und Aufnahme des zeitlichen Temperaturverlaufes von Feed- und Retentatstrom.
- Bestimmung des Permeatflusses bei zwei Temperaturen pro Gruppe.
  Temperaturbereich: 65 °C bis 90 °C.
- Einstellen des Drucks (PIR 003) mit dem Ventil V11 auf 15 mbar bzw. 30 mbar.

4.2 Versuchsauswertung

Folgende Daten sind auszuwerten bzw. zu bestimmen:

- Graphische Darstellung des zeitlichen Temperaturverlaufes von Feed- und Retentatstrom.
- Tabellarische und graphische Darstellung des Permeatflusses $\dot{m}_P\,(\vartheta_F, c_F)$ als Funktion der Temperatur des Feeds mit der Feed-Konzentration c_F als Parameter.
- Tabellarische und grafische Darstellung der Permeatkonzentration c_P als Funktion der Temperatur des Feeds mit der Feed-Konzentration c_F als Parameter.

5 Literaturverzeichnis

/1/ Staude, Eberhard, Membranen und Membranprozesse
VHC Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992

/2/ Weiß, Militzer, Gramlich: Thermische Verfahrenstechnik
Deutscher Verlag für Grundstoff-Industrie GmbH, Leipzig, Stuttgart, 1993

/3/ Ebert, Stefan, Pervaporation, Studienarbeit an der FH Offenburg, 1995

6 Anhang: RI-Fließbild

