

**Pervaporation
zur Entalkoholisierung
von Wein**

Diplomarbeit von

OLIVER SENNHAUSER

ausgeführt unter der Leitung von

Prof. Dr. Heinz B. Winzeler

Zusammenfassung

Ausgangslage

In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach alkoholfreien und kalorienarmen Weinen gestiegen. Alkoholarme Weine können, nach herkömmlichen Herstellungsverfahren, geschmacklich nicht befriedigen. Hier bietet die Pervaporation eine nahezu ideale Lösung.

Ziele

Die zu erreichenden Ziele waren folgendermassen festgelegt worden:

- * Lösung der technischen Probleme.

Die technischen Probleme mit der Vakuumpumpe konnten auf einfache Art gelöst werden. Die Kalibrierung der Druck- und Temperaturnehmern wurde durchgeführt. Die Anlage zeigte keine Schwächen mehr und ist jetzt betriebsbereit.

- * Testlauf bei Maximallast ($\vartheta = 60^\circ\text{C}$, $p < 40$ mbar, Feedfluss = 6.5 l/min) durchführen.

Der Testlauf wurde durchgeführt. Der Retentatstrom wurde mit 6.380 ± 0.04 kg/min und der Permeatstrom mit 54.4 ± 0.2 g/min ermittelt. Das ergibt ein Flussverhältnis χ von 117 ± 1 was den Werten aus früheren Versuchen entspricht.

- * Erstellen einer Stoffbilanz.

Eine Gesamtstoffbilanz und eine Ethanolstoffbilanz wurde erstellt. Das Resultat ist unten schematisch abgebildet. Die obere Zahl gibt den Gesamtmassestrom, die Untere den Ethanolmassestrom wieder.

- * Erstellen einer Energiebilanz.

Eine Energiebilanz wurde erstellt. Das Resultat ist schematisch in Abb. 13 abgebildet.

- * Durchführung eines Testlaufs mit Wasserdampf-Inertbegasung.

Um Vergleiche anstellen zu können wurden drei Versuche mit Inertbegasung durchgeführt. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Versuch	Druck	β	J	χ
normal	50 mbar	4.44	$0.719 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	94.6
Falschluff	50 mbar	4.42	$0.668 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	101.9
Falschluff	1 bar	-	-	-
Vakuumdampf	45 mbar	4.35	$0.723 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	94.0

Der Anreicherungsfaktor β zeigte keine signifikanten Veränderungen. Das schlechtere Flussverhältnis beim Falschluffversuch mit 50 mbar ist auf einen niedrigeren Partialdruck zurückzuführen.

- * Durchführung einer totalen Entalkoholisierung des Feeds.

Um eine vollständige Entalkoholisierung eines Batch's beurteilen zu können, wurde der zeitliche Verlauf der Permeatkonzentration aufgezeichnet. Nach 3 h 20' wurde noch ein Ethanolgehalt von knapp 2% registriert. Bei einer Rückverdünnung mit dem durch die Pervaporation abgeführten Wasser wird ein Wert von ca. 1.5% erreicht. Dies entspricht noch lange nicht dem geforderten Wert von 0.4 %vol (0.5 %w). Eine Entalkoholisierung ist unter den gegebenen Umständen nicht in vernünftigem Zeitraum durchführbar.

- * Entalkoholisierung eines Weines mit anschliessender Degustation.

Zum Abschluss wurde noch ein Batch Weisswein entalkoholisiert. Es wurde ein Restalkoholgehalt von 1.5% (ca. 1.8%vol) erreicht. Die Farbe änderte von leicht gelblich nach gelb was auf Oxidation zurückzuführen ist. Das Bouquet ging verloren und der Geschmack war sauer, was einerseits durch die Aufkonzentrierung, andererseits durch die verschwundenen Aromastoffe verursacht wurde.

Summary

Situation

In the last years the demand for alcohol-free wines has been increased. Alcohol-poor wines made by conventionally methods didn't reach a good flavour. In this case the pervaporation could be an ideal solution.

Goals

The goals were:

- * Solving of the technical problems.

The technical problems with the vacuum pump could be solved easily. The calibration of the pressure- and the temperature-connectors has been done. The plant is fine for work.

- * Test run by maximal charge ($\vartheta = 60^{\circ}\text{C}$, $p < 40$ mbar, feed flux = 6.5 l/min)

The test run has been done. The retentat flux was 6.38 ± 0.04 kg/min and the permeat flux was 54.4 ± 0.2 g/min. That gives a flux proportion of 117 ± 1 . This results correspond with earlier results.

- * Make out a material balance

It has been made out a total material balance and a alcohol balance. The result is shown below. The upper number is the total material balance, the lower number the alcohol balance.

- * Make out an energy balance

An energy balance has been made out. The result is schematically shown in pic. 13.

- * Realisation of a test run with steam as inert gas.

For making comparisons it has been made three experiments with inert gas. The results are summarised in the chart below.

experiment	Press.	β	J	χ
normal	50 mbar	4.44	$0.719 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	94.6
air	50 mbar	4.42	$0.668 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	101.9
air	1 bar	-	-	-
vac. steam	45 mbar	4.35	$0.723 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	94.0

The enrichment factor β does not show a significant change. The worse flux proportion of the experiment with air (50 mbar) is tracing back to low partial pressure.

- * Realisation of a totally dealcoholisation of the feed.

For judging a totally dealcoholisation of a batch it has been received the course of the permeat concentration. After 3 h 20' it has been registered an alcohol contents of 2%. That is a effective concentration of 1.5%w (1.8%vol).

A dealcoholisation in this case is not useful.

- * Dealcoholisation of wine.

For finish it has been dealcoholised a batch of white wine. It has been determined a alcohol contents of 1.5% (ca. 1.8%vol). The colour changed from light yellow to yellow. The scent disappeared and the flavour was sour.

1. Vertiefte Aufgabenstellung

1.1. Ausgangssituation

In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach alkoholfreien und kalorienarmen Getränken gestiegen. Vor allem alkoholarmer Wein kann aber nur dann in grösserem Umfang abgesetzt werden, wenn er seine charakteristischen Eigenschaften, d.h. Aussehen, Geruch und Geschmack durch den Herstellungsprozesse nicht verliert.

Bei den herkömmlichen Verfahren wurde Alkohol aus Wein abgedampft, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Auch schonendste thermische Behandlung zur Alkoholentfernung führten zu Veränderungen des Geschmacks. Alkoholarme Weine konnten bisher geschmacklich nicht befriedigen.

Hier bietet die Pervaporation eine nahezu ideale Lösung. Diese thermisch "sanftere" Methode könnte die geschmacklichen Veränderungen des Weines bei der Alkoholabtrennung verhindern. [1]

1.2. Problemstellung

Die Arbeiten an der Pervaporationsanlage MTR-Pervap-100 waren bisher mit dem Ziel verbunden, den optimalen Arbeitsbereich des Membranmoduls und der Anlage zu ermitteln.

Nachdem nun der optimale Arbeitsbereich ermittelt ist, liegt das Interesse vor allem auf den folgenden Gebieten:

- * Beseitigung der immer noch und immer wieder auftretenden technischen und apparativen Mängel, wie sie in Literatur [2] und [3] bereits beschrieben wurden.
Diese Mängel sind:
 - das Versagen der Vakuumpumpe beim Eindringen von Lösemitteldämpfen.
 - die Messgenauigkeit der Temperatur- und Druckaufnehmer wurde bisher nie überprüft.
 - die Dichtheit der Apparatur nach den erfolgten Umbauten war nicht gewährleistet. [3]
 - die Temperaturregelung der Feedbeheizung ist nicht befriedigend gelöst.
- * Erbringt die Anlage noch die bisher erbrachte Leistung? Ist eine Verbesserung oder Verschlechterung eingetreten?
- * Um eine genauere Beschreibung und Charakterisierung der Pervaporationsanlage zu ermöglichen, müssen die Stoff- und Energieströme bilanziert werden.
- * Wie verhält sich die Anlage bei einer permeatseitigen Begasung mit Falschluff und Wasserdampf. Die permeatseitige Zuführung von Wasserdampf verringert evtl. die Differenz des chemischen Potentials des Wassers einerseits und liefert andererseits die noch fehlende Latentwärme zum Verdampfen des Permeats. Diese beiden Faktoren können einen grossen Einfluss auf die Selektivität sowie den transmembranen Fluss ausüben.
- * Wein muss, um als alkoholfrei zu gelten, einen Alkoholgehalt von $w(\text{Ethanol}) \leq 0.5\% \text{vol}$ aufweisen. Von Interesse ist: Wird die geforderte Qualität erreicht und wie aufwendig ist das Erreichen dieser Limite?
Da die Anlage im jetzigen Zustand nur für kleinere Batches (max. 100 kg Feed) ausgelegt ist und im Kreis geführt wird, kann eine Abnahme des Ethanolgehalts mit der Zeit beschrieben werden. Ein Fahren der Anlage im Batchbetrieb ist nicht unbedingt ein Nachteil, da bei der Weinherstellung, der Wein Fassweise anfällt. Beim Wechseln der Weinsorten muss aus geschmacklichen Gründen sowieso eine Reinigung der Anlage erfolgen.

Die Versuche werden in Hinblick auf die Entalkoholisierung von Wein mit einer ethanolischen Lösung von $w(\text{Ethanol}) = 10\%$ gefahren.

1.3. Problemanalyse

Beseitigung der auftretenden Mängel

- * Trotz des effizienteren Kühlers, der bei den in [3] beschriebenen Umbauten verwendet wurde, besteht die Möglichkeit, dass immer noch Lösemittel in die Vakuumpumpe gezogen wird. Es wäre zu überlegen, ob der Einsatz einer nicht Lösemittelempfindlichen Vakuumpumpe oder als Notmassnahme eine Wasserstrahlpumpe mit Druckkonstanthalter verwendet werden sollte.
- * Genaue Messgeräte und geeignete Kalibrierpunkte finden.
- * Apparatur wird nicht Dicht gebracht.
- * Vielleicht technisch nicht in vernünftiger Zeit lösbar.

Erbringen der bisherigen Leistung

- * Bei der Prüfung der Leistung sollten eigentlich keine Problem auftreten. Eventuell sind die Werte nicht genau reproduzierbar.

Bilanzierung der Stoff- und Energieströme

- * Werden alle Faktoren erfasst und mit genügender Genauigkeit gemessen? Bei der Messung diverser Grössen muss eine Modifikation der Anlage vorgenommen werden. Es ist keine "in vivo"-Messung möglich. Wie gross ist dabei ein allfälliger Fehler oder eine Abweichung vom effektiven Wert.
Wie gross ist der Einfluss der Mischungsenthalpie bei der Energiebilanz. Kann dieser Einfluss genügend genau abgeschätzt werden?

Permeatseitigen Begasung mit Wasserdampf

- * Ist dieses Vorhaben in der noch verbleibenden Zeit durchzuführen. Ist der technische Aufwand mit den gegebenen Möglichkeiten lösbar.

Vollständiges entalkoholisieren eines Batch's

- * Sind die Analysen, vor allem am Anfang, genügend häufig durchführbar. Genauigkeit des Ethanols bei kleinen Konzentrationen. Beschaffung von Wein zu einem vernünftigen Preis.

1.4. Ziele

Lösung der technischen Probleme.

- Problem mit der Vakuumpumpe wird beseitigt.
- Messgeräte sind kalibriert.
- Apparatur ist dicht.
- Temperaturregelung ist von der Feedtemp abhängig.
- Anlage ist funktionstüchtig und betriebsbereit.

Testlauf wird bei Maximallast ($J = 60^{\circ}\text{C}$, $p < 40 \text{ mbar}$, Feedfluss = 6 l/min) durchgeführt.

- Messung von transmembranem Fluss, Flussverhältnis und Selektivität.

Erstellen einer Stoffbilanz.

Erstellen einer Energiebilanz.

Durchführung eines Testlaufs mit Wasserdampf-Inertbegasung.

- Messung von Transmembranem Fluss, Flussverhältnis und Selektivität.

Durchführung einer totalen Entalkoholisierung des Feeds.

- Aufzeichnen des Zeitlichen Verlaufs.
- Messung von Transmembranem Fluss, Flussverhältnis und Selektivität.

Entalkoholisierung eines Weines mit anschließender Degustation.

- Aufzeichnen des Zeitlichen Verlaufs.
- Messung von Transmembranem Fluss, Flussverhältnis und Selektivität.

2. Theoretischer Teil

2.1. Einleitung

Die Natur bedient sich seit Beginn der evolutionären Entwicklung der Stofftrennung durch Membranen. Die in pflanzlichen Zellen vor sich gehende Osmose wäre ohne Membranen nicht möglich. Entsprechend dem natürlichen Vorbild wurde die Trennung von Stoffgemischen an Membranen der technischen Anwendung zugeführt.

Seit Anfang der 70er Jahre findet die Stofftrennung mit Hilfe synthetischer Membranen zunehmend Eingang in die Industrie, wobei Membrantrennprozesse vor allem für die Aufarbeitung wässriger Systeme entwickelt worden sind.

Im weitesten Sinne ist jede Membran ein Filter, und wie bei der normalen Filtration erfolgt die Trennung dadurch, dass mindestens eine Komponente des zu trennenden Gemisches die Membran passieren kann, während andere Komponenten mehr oder weniger stark zurückgehalten werden. Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Filter ermöglichen Membranen jedoch auch eine Trennung im molekularen Bereich. [1], [8], [9]

Membrantrennverfahren

Membrantrennverfahren ist der Oberbegriff aller Stofftrennungsverfahren, die Membranen zum Trennen eines Mehrstoff-Ausgangsgemisches (Feed) in Permeat und Retentat nutzen.

Abb. 1 zeigt die prinzipielle Arbeitsweise eines Membranmoduls:



Abb. 1

Die Membrantrennverfahren unterscheiden sich:

- * nach dem Aggregatzustand des Ausgangsgemisches, dass die bevorzugt permeierende Komponente (Permeand) enthält.
- * nach dem Aggregatzustand der Membran (fest, flüssig), des Permeats und des Retentats.
- * nach der Art der Triebkraft des Stofftransports, der Membranpermeabilität (Durchlässigkeit für Permeanden) und Membranselektivität (Durchlässigkeitsverhältnis der Permeanden).

Eine Übersicht der gebräuchlichen Membrantrennverfahren ist dem Anhang Seite 51 zu entnehmen. [1], [5], [9], [10]

Anwendungsgebiete

Membrantrennverfahren werden heute fast überall eingesetzt. Viele Verfahren haben die technische Reife erreicht.

Die Membrantrennverfahren kommen in der Lebensmittelindustrie, in der Umwelttechnik, in der Medizin und der Grosschemie zum Einsatz.

Die Aufbereitung von Deponiesickerwasser, die Reinigung lösemittelhaltiger Abluft, die Aufarbeitung säure- und schwermetallhaltiger Abwässer sowie die Aufbereitung von Biogas auf Stadtgasqualität wird heute vereinzelt mit Membrantrennverfahren durchgeführt. Auf dem Prinzip der Umkehrosmose beruhen Anlagen, die aus Meerwasser Trinkwasser erzeugen. Die Ultrafiltration wird in der

Milchindustrie für die Aufarbeitung der Molke eingesetzt und Reinstwasser für die elektronische Industrie wird mittels Ionenaustauscher-Membranen und Umkehrosmose hergestellt. In der Medizin wird ein Membrantrennverfahren auf Dialysestationen für die klinische Hämodialyse eingesetzt. Auch die Konzentrierung von Fruchtsäften und die Entalkoholisierung von Bier und Wein wird mittels Umkehrosmose durchgeführt. Ethanol-/Wassergemische mit azeotroper Zusammensetzung können heute mittels Pervaporation in einem Arbeitsschritt beinahe vollständig absolutiert werden. [1], [9]

Herstellung alkoholarmer und alkoholfreier Weine

Generell stehen zwei Wege zur Herstellung alkoholarmer Getränke zur Verfügung. Einerseits technologische Massnahmen zur Beeinflussung des Gärverlaufes, andererseits ein nachträglicher Entzug von Alkohol aus einem normalen vergorenen Getränk mittels rein verfahrenstechnischen Massnahmen.

Beim der zweiten Verfahrensvariante sind die folgenden Techniken gebräuchlich: Vakuumverdampfung im Dünnschichtverfahren, Vakuumdestillation in Gegenstromkolonnen, Dialyse und Umkehrosmose.

Ebenfalls bekannt, jedoch in der Praxis weniger eingesetzt sind: Destillation unter Normaldruck. Extraktion des Alkohols, einer Alkohol-/Wassermischung mit anschliessender Rückverdünnung, Adsorption des Alkohols an Feststoffe und die Pervaporation.

Seit Anfang der 70er Jahre wurde nach einer Möglichkeit gesucht, den Alkohol selektiv über Membrantrennprozesse aus Wein zu entfernen. Zu Beginn wurden hierzu ausgewalzte Schweinsblasen verwendet. Diese Schweinsblasen wurden aber wegen ihrer geringen Haltbarkeit und problematischen Reinigung sehr schnell von den synthetische hergestellten Membranen abgelöst. 1985 konnte eine erste Dialyseanlage gebaut werden, die auch heute noch zur Entalkoholisierung von Wein eingesetzt wird.

Für den Einsatz von Membranen zur Herstellung alkoholfreier und kalorienreduzierter Produkte sprechen folgende Vorteile:

- * Niedriges Temperaturniveau im Vergleich zur destillativen Trennung. Dies hat zur Folge, dass Produkte von hoher sensorischer und geschmacklicher Qualität erreicht werden können.
- * Weitgehender Verzicht auf Trennhilfsstoffe, Produktverunreinigungen werden verhindert.
- * Niedriger Energieverbrauch im Vergleich zu den Konzentrierungsverfahren, Gefrierkonzentrieren und Eindampfen.
- * Produktschonende Verfahren, da Membranprozesse meist bei Umgebungstemperatur ablaufen.
- * Rein physikalische Trennvorgänge.
- * Das Arbeitsprinzip ist sehr einfach und ermöglicht ein schrittweises Vorgehen von Versuchen im Labormassstab über Pilotversuche zu industriellen Anlagen. [8]

Literaturrecherche

Um einen Überblick über bis heute publizierte Literatur zum Thema Pervaporation und Wein zu erhalten, wurde im Chemical Abstracts Index Register eine Literaturrecherche durchgeführt. Die Suche erstreckte sich von Juni 1993 bis Jan. 1983. Ein Suche weiter zurück machte keinen Sinn, da pro Halbjahr nur noch zwei Publikationen zum Thema Pervaporation erschienen. Zu beachten ist noch, dass vor 1988 Pervaporation unter dem Stichwort "Membranes" und ab 1988 unter dem Stichwort "Pervaporation" aufgeführt ist.

Um sicher zu gehen, dass kein Zitat übersehen wurde, sollte noch eine Recherche mit dem Datenbankprogramm DATASTAR durchgeführt werden.

Es wurde ein Literaturzitat aus dem Jahr 1988 gefunden, welches im Anhang, Seite 67 aufgeführt ist.

2.2. Pervaporation

Die Pervaporation unterscheidet sich von den anderen Membrantrennverfahren dadurch, dass beim Stofftransport ein Phasenwechsel auftritt.

Definition

Pervaporation ist der diffusionskontrollierte Stofftransport durch Polymermembranen aus der flüssigen in die dampfförmige Phase.

Phänomenologisch gleicht die Pervaporation somit einer Verdampfung. Sie ist aber hinsichtlich der Transportvorgänge ein Membranprozess. Die Membran stellt sich als Störung des Verdampfungsgleichgewichtes dar, anhand welcher der Pervaporationseffekt diskutiert werden muss.

Wie die meisten Membranverfahren ist auch die Pervaporation seit langem bekannt. Die Nutzung des Effekts zur praktischen Stofftrennung steht jedoch noch in den Anfängen. Die Pervaporation ist somit eines der jüngsten zur Anwendung kommenden Verfahren. [1], [11], [12]

Prinzip der Pervaporation

Das zu trennende Flüssigkeitsgemisch (Feed) wird dem Membranmodul meist bei erhöhter Temperatur durch eine Förderpumpe zugeführt. Der Feed strömt an der Vorderseite der Membran entlang und wird durch die Differenz der chemischen Potentiale zwischen Vorder- und Rückseite der Membran in die Fraktionen Retentat und Permeat zerlegt. Siehe Abb. 2.

Das Retentat enthält die vor der Membran aufkonzentrierten Moleküle. Das Permeat enthält alle Substanzen, welche die Membran passieren.

Das durch die Membran dringende Permeat wird durch permeatseitiges Anlegen von Vakuum oder durch Einleiten eines inerten Trägergases verdampft. Mit diesen Massnahmen wird das chemische Potential auf der Permeatseite klein gehalten, so dass ein kontinuierlicher Stoffstrom durch die Membran herrscht.

Das Einleiten eines inerten Trägergases ist nur sinnvoll, wenn das Permeat nicht mehr verwendet werden soll. Beim Anlegen des Vakuums wird das Permeat abgeführt und ausserhalb der Pervaporationsanlage kondensiert. Das Produkt ist normalerweise das um das Permeat abgereicherte Retentat. [10], [12]

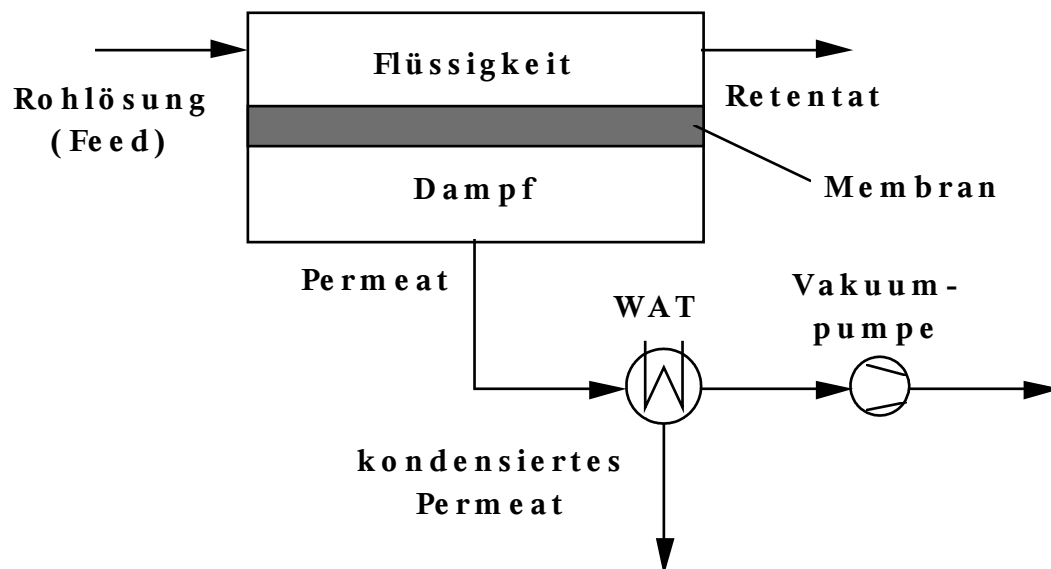


Abb. 2

Beurteilungskriterien

Für die Wirtschaftlichkeit eines jeden Membrantrennverfahrens sind drei Eigenschaften von zentraler Bedeutung:

- * Die Selektivität der Membran, d.h. ihre Fähigkeit, zwischen den Komponenten einer Mischung zu unterscheiden, z.B. zwischen Alkohol und Wasser
- * Die Leistungsfähigkeit der Membran, d.h. der zu erzielende transmembrane Fluss unter bestimmten Betriebsbedingungen.

- * Der Energiebedarf bzw. der spezifische Energieeintrag. Mit ihm lassen sich u.a. die spezifischen Kosten für das Produkt ermitteln.

Sowohl der transmembrane Fluss als auch die Selektivität sind Größen, die sich in der Regel in der technischen Apparatur (Modul) entlang der Membran deutlich ändern. [9]

Selektivität

Die "Selektivität" wird als Oberbegriff für die beiden dimensionslosen Kenngrößen Trennfaktor α und Anreicherungsfaktor β verwendet.

Trennfaktor a

Der Trennfaktor a ist über die Zusammensetzung des "Produktes" und der "Ausgangsmischung" definiert.

Trennfaktor:



(1)

- x(i) Konzentration der Komponente i in der Feedphase.
- y(i) Konzentration der Komponente i in der Permeatphase.
- i Bevorzugt permeierende Komponente.

Anreicherungsfaktor b

Anders als beim Trennfaktor a ist der Anreicherungsfaktor b nur auf die bevorzugt permeierende Komponente bezogen.

Anreicherungsfaktor:



(2)

- x(i) Konzentration der Komponente i in der Feedphase.
- y(i) Konzentration der Komponente i in der Permeatphase.
- i Bevorzugt permeierende Komponente.

Fluss

Der Fluss ist der auf die Fläche bezogene Stoffstrom und hat als Dimension:

Fluss:



(3)

Selektivität und Flussleistung der Pervaporation sind, wie bei allen Membrantrennverfahren, tendenziell gegenläufig. Beide sind darüber hinaus in besonderem Masse abhängig von der Zusammensetzung des Feeds. Zur Beurteilung des pervaporativen Trenneffekts und zur Festlegung günstiger Anwendungsbereiche des Verfahrens muss daher die Konzentrationsabhängigkeit von Selektivität und Flussdichte bekannt sein.

Beurteilungsgrösse

Als Beurteilungsgrösse wird eine aus Anreicherungsfaktor b und Flussdichte J gebildete Zielfunktion (4) vorgeschlagen, die als Kenngrösse zur vergleichenden Bewertung von Pervaporationsmembranen herangezogen werden kann, sofern die Flussdichten auf vergleichbare Membrandicken bezogen werden.

Zielfunktion:



(4)

Einflussgrössen

Die verschiedenen Pervaporationsmodelle stützen sich auf das jeweils vorhandene Datenmaterial und haben nur beschränkten Verallgemeinerungs- und Vorhersagewert. Für praktische Zwecke werden sie daher ergänzt durch eine im wesentlichen wiederum empirische Analyse des Einflusses von Druck, Temperatur und Feedzusammensetzung auf die Leistungsfähigkeit der Pervaporation.

Druckeinflüsse

Feedseitiger Druckeinfluss

Der feedseitige Druck ist der hydrostatische Druck, mit welchem das flüssige Zulaufgemisch im Querstrom über die Membran geführt wird. Da die Löslichkeit von Flüssigkeiten in Polymeren nur wenig druckabhängig ist, hat der Zulaufdruck keinen erheblichen Einfluss auf das Pervaporationsgeschehen.

Indirekt jedoch kann durch einen erhöhten Druck der Feedstrom erhöht werden, was zu einem Abbau der Polarisationsgrenzschicht führt. Dieser Abbau hat zur Folge dass der Permeatfluss grösser wird. Siehe Störungseinflüsse.

Permeatseitiger Druckeinfluss

Der Permeatdruck bestimmt über die Aktivität der Permeanden die treibende Kraft für den Permeationsprozess zwischen der maximalen Triebkraft bei niedrigstem Druck und keiner Triebkraft beim Erreichen des Sättigungsdampfdruckes. Entsprechend verringert sich die Flussdichte mit steigendem Permeatdruck bis zum Punkt der Kondensatbildung an der Membranrückseite.

Anders als die Permeationsrate selbst weist die Selektivität keine eindeutige Abhängigkeit vom Permeatdruck auf. Es werden häufig Verbesserungen, gelegentlich aber auch Verschlechterungen bei abnehmendem Permeatdruck beobachtet.

Temperatureinflüsse

Der Anstieg der Stoffstromdichte durch eine homogene Membran wird als diffusionskontrollierter Vorgang durch eine Arrhenius-Funktion beschrieben.

Stoffstromdichte:



(5)

Entsprechend den beiden die Permeabilität bestimmenden Faktoren Konzentration und Beweglichkeit der Permeanden setzt sich die Aktivierungsenergie der Pervaporation E_a zusammen aus der molaren Sorptionsenthalpie und der eigentlichen Diffusionsenergie. Sowohl der Sorptionskoeffizient als auch der Diffusionskoeffizient steigen mit steigender Temperatur.

Von grosser praktischer Bedeutung ist, dass mit dem durch Temperaturerhöhung erzielbaren Gewinn an Flussleistung nicht zugleich ein entsprechender Verlust an Selektivität einhergeht.

Konzentrationseinflüsse

In der Praxis ist die Selektivität wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Sorptions- und Diffusionskoeffizienten ebenfalls konzentrationsabhängig. Allgemein kann gesagt werden: Je kleiner die Konzentration des Permeanden um so grösser die Selektivität. Dieser Einfluss macht sich schon bei kleinen Konzentrationsänderungen stark bemerkbar.

Strömungseinflüsse

Durch das Verdampfen des Ethanol/Wassergemisches auf der Permeatseite geht dem System im Bereich der Membrane eine grosse Menge an Energie verloren. Diese Energie wird über den Wärmedurchgang durch die Membrane aus dem Feed bezogen.

Bei einer turbulenten Strömung (Feed) existiert an der Wand (Membrane) eine dünne Grenzschicht in welcher laminarer Strömungscharakter vorherrscht. Diese sogenannte PRANTELSCHE Strömungsgrenzschicht hat als Widerstand bei Wärme- und Stofftransportvorgängen grosse Bedeutung. Je grösser die Turbulenz der Strömung ist, um so dünner wird diese Grenzschicht und um so grösser ist der Wärmeübergang. Siehe Abb. 3

2.3. Physikalische Grundlagen

Treibende Kraft

Die treibende Kraft für den Transport einer Komponente i durch die Membran ist die Differenz des chemischen Potentials $m(i)$ dieser Komponente zwischen der einen (1) und der anderen Seite (2) der Membran. Siehe Abb. 4.

Entsprechend dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik findet ein Stofftransport zwischen zwei benachbarten Systemen immer in Richtung kleinerer chemischen Potentiale statt.

Für den Fall der Membrantrennverfahren muss daher die Differenz des chemischen Potentials von Feed und Permeat immer positiv sein, wenn ein entsprechender Permeatfluss erreicht werden soll.

Treibende Kraft: (6)

Die Formel für die Berechnung des chemische Potentials lautet im allgemeinen Fall:

chemisches Potential: (7)

Für die kondensierten Phase 1 des Feeds und der Lösung beschränkter Löslichkeit der Membran ' und '' kann für eine Druckdifferenz von $Dp \leq 10$ bar die Gleichung mit

kondensierte Phase: (8)

vereinfacht werden. Damit ergeben sich für die drei Phasen folgende chemischen Potentiale:

Phase 1: (9)

Membrane: (10)

Phase 2: (11)

Zur Verknüpfung der chemischen Potentiale $m(i)'_{\text{Membr.}}$ und $m(i)''_{\text{Membr.}}$ innerhalb der Membrangrenzen mit den Bedingungen der Aussenphasen werden bei der Pervaporation folgende Annahmen getroffen:

* An beiden Grenzflächen herrscht Gleichgewicht.

$$m(i)_1 = m(i)'_{\text{Membr.}} \quad (12) \quad m(i)_2 = m(i)''_{\text{Membr.}} \quad (13)$$

* Der Druck in der Membran ist gleichmässig derjenigen des flüssigen Zulaufs.

$$p_1 = p'_{\text{Membr.}} = p''_{\text{Membr.}} > p_2 \quad (14)$$

Aus den oben aufgeführten Gleichungen ergibt sich durch Kombination die Bedingung für die maximale Triebkraft: ein möglichst niedriger Permeatdruck.

Einfluss

Folgende Grössen beeinflussen die Triebkraft des Prozesses:

- * Mit sinkender Konzentration der permeierenden Komponente steigt ihr osmotischer Druck im Feed an. Die Differenz des chemischen Potentials wird kleiner.
- * Die Temperatur der Feedlösung beeinflusst den Dampfdruck der permeierenden Komponenten. Auch die Aktivitätskoeffizienten weisen eine schwache Temperaturabhängigkeit auf. Die Differenz des chemischen Potentials wird grösser.
- * Die Triebkraft sinkt mit steigendem Partialdruck. Dieser Einflussgrösse ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Stofftransport

Bei der Pervaporation sind reale Komponenten eher die Regel als die Ausnahme. Entsprechend schwierig ist die Modellierung des Stofftransportes in der Membran.

Der Stofftransport erfolgt gerichtet. Der Permeand wandert von der Feedzone durch die Membran hindurch in die Permeatzone und das Retentat wird abgezogen.

Permeation an porenfreien Lösungs-Diffusions-Membranen umfasst die Teilschritte Absorption, Diffusion, Desorption. Abb. 5 zeigt das Prinzip einer Membrane.

- a) Feed-/Retentatzone
- b) Polarisationsgrenzschicht
- c) Membrane
- d) Träger
- e) Depolarisationsgrenzschicht
- f) Permeatzone

1. Der Feed tritt in die Retentatzone ein.
2. Die Moleküle diffundieren durch die Polarisationsgrenzschicht an die Membrane.
3. Die Membrane absorbiert die Permeandkomponente und löst sie in der Membran.
4. Der Permeand diffundiert durch die Membrane
5. und reichern sich nach der Desorption in der Depolarisationsgrenzschicht an.
6. Das erhaltene Produkt verdampft/verdunstet.

In den meisten Fällen stellen sich Absorptions- und Desorptionsgleichgewichte beiderseits der Membran nach dem HENRY-Verteilungsgesetz schnell ein. Die Diffusion beherrscht geschwindigkeitsbestimmend den Stofftransport. Die Diffusionsgeschwindigkeit folgt dem 1. FICKSchen Gesetz, das für den stationären Stofftransport eines Permeanden die folgende Form annimmt.

1. FICKSches Gesetz: (15)

- D Diffusionszahl
- c_P Konzentration des Stoffes im Permeat
- c_R Konzentration des Stoffes im Retentat
- s Membrandicke
- v_D Stoffdiffusionsgeschwindigkeit

Die Diffusionszahl wird sowohl von Molekülgröße und -gestalt des Permeanden als auch von der Struktur, Molekülgröße, Orientierung und Kristallinität des Membranmaterials bestimmt.

Bei der Pervaporation liegt das Ausgangsgemisch in der Feed-/Retentatzone flüssig vor. Das Permeat hingegen fällt dampfförmig an. Es kommt folglich an der Membrangrenzfläche der Retentatzone aufgrund der konkurrierenden Lösevermögen des Ausgangsgemisches und der Membran zum NERNST-Verteilungsgleichgewicht zwischen Permeandkonzentration im Ausgangsgemisch und Oberflächenkonzentration der Membran.

NERNST-Verteilungsgleichgewicht: (16)

- c Permeandkonzentration.
- C NERNST-Massenverteilungskoeffizient.
- c_R Oberflächenkonzentration.

An der Membranoberfläche der Permeatzone gilt mit dem Permeandteildruck das HENRY-Verteilungsgesetz der Desorption.

Für geringe Konzentrationen: (17)

- r_S Flüssigkeitsdichte.
- c_P Oberflächenkonzentration.
- E HENRY-Molabsorptionskoeffizient.
- H HENRY-Masseabsorptionskoeffizient.
- M_A Molmasse des Absorptivs, d.h. der löslichen Gaskomponente.

M_S Molmasse der Absorptionsflüssigkeit.

p_P Permeandteildruck.

Der HENRY-Masseabsorptionskoeffizient H und der NERNST-Massenverteilungskoeffizient C hängen ab von der Temperatur, den lösenden Eigenschaften des Membranmaterials und der Art des Permeanden. Die Löslichkeit eines Dampfes ist dabei durch die Tendenz bestimmt, zu kondensieren und mit den Membranpolymeren in eine physikalisch-chemische Wechselwirkung zu treten. Zusätze an Weichmachern, welche die Polymermatrix der Membran quellend auflockern, steigern die Löslichkeit. Wird die Gleichung (17) mit der Gleichung (15) verknüpft, wird folgende Gleichung für die Permeationsgeschwindigkeit der Pervaporation erhalten.



- c_R Konzentration des Stoffes im Retentat
- H HENRY-Masseabsorptionskoeffizient.
- p_P Permeandteildruck.
- s Membrandicke
- v_D Stoffdiffusionsgeschwindigkeit

Mischungsenthalpie

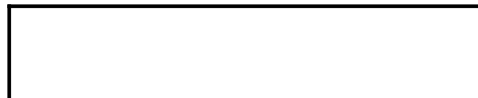
Beim Lösen bzw. Mischen einer Komponente A mit einer Komponente B werden mehr oder weniger grosse Wärmeeffekte beobachtet. Diese Wärmeeffekte treten aufgrund der Zerstörung der Kristallgitterenergie und der Solvatisierung der Komponente A in der Komponente B auf. Ideale Stoffe zeigen keine Mischungseffekte.

Es gibt verschiedene Arten die Lösungsenthalpien darzustellen und zu berechnen. Die einfachste und zugleich praktischste Art ist die Mischungsenthalpie. Die Angaben für die Mischungsenthalpie DH_m beziehen sich immer auf ein Mol Gesamtmischung.

Die Mischungsenthalpie besitzt im mittleren Molenbruch-Bereich ein Extremum und weist meist eine "parabelförmige" Gestalt auf.

Eine relativ genaue Darstellung von DH_m wird über ein Polynom 4. Grades (19) erhalten.

Mischungsenthalpie:



(19)

Die Daten für die Mischungsenthalpie von Ethanol und Wasser sind dem Anhang, Seite 49 f. zu entnehmen.

2.4. Technische Grundlagen

Membranen

Die Membrane stellt das wichtigste Teilstück der Pervaporationsanlage dar. Sie muss zum Teil widersprüchlichen Anforderungen genügen. Eine Systematik der Polymermembranen kann nach Gesichtspunkten der chemischen und physikalischen Polymerbeschaffenheit und nach der Membranstruktur erfolgen.

In der Pervaporation werden im allgemeinen symmetrische homogene Diffusionsmembranen eingesetzt. Es wird, solange es sich um den Transport einzelner Stoffe handelt, von einer umgekehrten proportionalen Abhängigkeit der Flussdichte von der Membrandicke ausgegangen.

Laut [12] wurde die Anlage, der diese Arbeit zugrunde liegt, mit einer hydrophoben poly-Dimethylsiloxan-Membran (PDMS) betrieben.

Struktur der Membran

Die Pervaporation nutzt eine von Mikroporen freie Lösungs-Diffusions-Membrane zur molekularen Stofftrennung nach dem Diffusionsmodell, d.h. der molekulare Stofftransport bestimmt die Permeation im Sinne einer Trenndiffusion. Besitzt die Membran zusätzlich Mikroporen, so kann KNUDSENSEN-Molekularströmung am Stofftransport und Trenneffekt beteiligt sein.

Lösungs-Diffusions-Membranen weisen nur molekulare Porösität auf. Hochmolekulare Polymermembranen enthalten beispielsweise kristalline und amorphe Bereiche. Von diesen sind nur die amorphen Bereiche für den molekularen Stofftransport permeabel. Die Permeationsgeschwindigkeit wird dem Volumenanteil amorpher Membranbereiche direkt proportional. Die Grösse molekularer Membranhohlräume (Porenquerschnitt $< 1 \text{ nm}^2$) unterliegen dauernder Veränderung infolge thermischer Schwingungen der Molekülsegmente der Polymeren. Durch diese molekularen Hohlräume wandern die gelösten Permeandmoleküle sprungweise in Richtung abnehmender Konzentration. Die mittlere Sprungweite beträgt etwa 0.1 nm und die Anzahl der Sprünge je Zeiteinheit liegt in der Grössenordnung von 10^8 s^{-1} .

Verfahrensvarianten

Zur Realisierung des pervaporativen Trenneffekts existieren verschiedene Verfahrensvarianten, von denen nur wenige experimentell überprüft worden sind. Andere existieren vorerst als reine Konzeptvorschläge.

Konventionelle Variante

Die direkteste Realisierungsform der Pervaporation ist eine Reihenanordnung von Plattenmodulen begrenzter Membranfläche mit zwischengeschalteten Wärmetauschern, in denen der Wärmeverlust der jeweils vorhergehenden Membranstufe mit Fremdwärme ausgeglichen wird. Der Permeataustrag erfolgt bei Unterdruck, der nach vorheriger Evakuierung des Permeatraumes durch die Kondensation des Permeats in einem Kälteaggregat aufrechterhalten wird. Abb. 6 zeigt ein Verfahrensfliessbild der konventionellen Pervaporation.

Abb. 6

Variante mit Falschluff

Eine auf den Ursprung der Pervaporation als Verdunstungsphänomen zurückweisende Prozessvariante sieht die Verwendung eines Luftstromes zum Austrag des Permeatdampfes vor. Die Wärmeenergie kann in Form von erwärmter Luft zugeführt werden. Handelt es sich um eine pervaporative Entwässerung, und kann auf die Rückgewinnung des unvermeidlichen Produktanteils im Permeat verzichtet werden, so löst sich das Permeat mit heisser Luft regelrecht ausblasen.

Variante der Trägerdampfpervaporation

Beim Konzept der Trägerdampfpervaporation wird nicht Luft, sondern ein kondensierbarer Dampfstrom zum Austrag des Permeats verwendet. Ein Teil des Trägerdampfes kondensiert an der permeatseitigen Membranoberfläche und liefert so die Verdampfungsenthalpie dort, wo sie benötigt wird.

Das Trägermedium darf mit in der Membran nicht erheblich löslich sein. Abb. 7 zeigt einen ausschnitt aus dem Schema einer Trägerdampfpervaporation. [11]

Abb. 7

Kondensation ausserhalb des Vakuumsystems

Bei Herkömmlichen Pervaporationsverfahren wird das Permeat im Vakuumbereich kondensiert. Dies ist, physikalische bedingt, bei niederem Druck nicht so effizient wie bei Normaldruck. Es ist aus diesem Grund sinnvoll, ein Vakuumsystem einzusetzen, der die kondensierenden Permeatdämpfe erst auf der Druckseite kondensiert.

2.5. Bilanzierung

Die verfahrenstechnische Auslegung von Trennanlagen beginnt im allgemeinen mit einer Bilanzierung der einzelnen Apparate und Teilanlagen bezüglich Stoffströmen und Energien, gekoppelt mit der schematischen Darstellung des Verfahrensablaufs in Form von Fließbildern. [4]

Stoff- und Energiebilanzen

Die Bilanzierung verfahrenstechnischer Systeme erfolgt nach dem in Abb. 8 vereinfacht dargestellten Ablaufschema.

Von den dort genannten Bilanzgrößen interessieren im Anlagebau besonders Masse und Energie, meist in der Form Wärme, zur Bewertung von Systemen und zu deren Analysen.

Die Erhaltungssätze für Gesamtmasse und Gesamtenergie liefern dabei die Basis zur Erstellung der jeweiligen Bilanzgleichung. Sie lautet allgemein für ein offenes System:

(20)

Je nach Aufgabenstellung und Zweck sind integrale und differentielle Bilanzgleichungen zu erstellen:

- * differentielle, wenn es darum geht, Vorgänge in einem differentiellen Volumen oder Phasengrenzflächenelement zu untersuchen,
- * und integrale zur Ermittlung der in das System ein- und austretenden Ströme.

Differentielle Bilanzgleichungen führen nach Lösung des entsprechenden Differentialgleichungssystems mit Randbedingungen zu Geschwindigkeits-, Konzentrations- bzw. Temperaturprofilen im System oder dessen Grenzflächen. Integrale Bilanzgleichungen liefern die Basis für eine stoffliche und energetische System-Gesamtbewertung. [4]

Stoffbilanzen

An Stoffbilanzen sind die allgemeine oder Bruttostoffbilanz für die Gesamtmasse und die Bilanz für einzelne Gemischkomponenten zu unterscheiden.

Wird der stationäre Betrieb betrachtet (kontinuierliche Stoffzu- und -abfuhr ohne Berücksichtigung von An- und Abfahrvorgängen), so entfällt in Gleichung (20) das Akkumulationsglied. Da auch keine chemische Reaktion stattfindet kann die Stoffbilanz auf die Formel

$$\text{INPUT} = \text{OUTPUT}$$

(21)

gebracht werden. Als Stoffeingang wird der Feedstrom, als Stoffausgänge die Ströme: Retentat, Permeat, Kondensat, Abluft und Verlust betrachtet. Es wird Formel (22) erhalten. [4]

Abb. 8

(22)

Verlust über Leckagen wurden nie beobachtet. Messungen ergaben, dass allfällige Verluste vernachlässigbar sind.

Bilanzgebiet

- | | |
|-------------|--------------------------|
| 1. Feed | 4. Kondensat |
| 2. Retentat | 5. Abluft |
| 3. Permeat | 6. Verlust über Leckagen |

Energiebilanzen

Auf der Basis des Energieerhaltungssatzes lässt sich analog zur Stoffbilanzierung eine Energiebilanzierung für beliebig begrenzte Bilanzräume durchführen. Im Anlagebau genügt häufig eine Bilanzierung der Energieform Wärme. Es kann wieder die selbe Formel (20) als allgemeiner Ansatz verwendet werden. Hinzu kommt aber bei der Trennung der Komponenten Ethanol und Wasser der Energiebedarf für die abgeführte Mischungsenthalpie. Es ergibt sich somit Gleichung (23). [4]



(23)

Um die Bilanzierung zu vereinfachen wurde die Anlage in drei Bilanzgebiete unterteilt. Siehe Abb. 10.

Somit ergeben sich für die drei Bilanzgebiete folgende Gleichungen:

Bilanzgebiet 1:

(24)

Bilanzgebiet 2:

(25)

Bilanzgebiet 3:

(26)

Mit diesen drei Bilanzgebieten lässt sich die Gesamtenergiebilanz des Systems ermitteln.

2.6. Berechnungsgrundlagen

Trennfaktor:

(1)

- x(i) Konzentration der Komponente i in der Feedphase.
- y(i) Konzentration der Komponente i in der Permeatphase.
- i Bevorzugt permeierende Komponente.

Anreicherungsfaktor:

(2)

- x(i) Konzentration der Komponente i in der Feedphase.
- y(i) Konzentration der Komponente i in der Permeatphase.
- i Bevorzugt permeierende Komponente.

Fluss:

(3)

Zielfunktion:

(4)

Stoffstromdichte:

(5)

Treibende Kraft:

(6)

chemisches Potential:

(7)

kondensierte Phase:

(8)

Phase 1:

(9)

Membrane:

(10)

Phase 2:

$$\text{[Empty box]}$$

(11)

$$m(i)_1 = m(i)'_{\text{Membr.}}$$

(12)

$$m(i)_2 = m(i)''_{\text{Membr.}}$$

(13)

$$p_1 = p'_{\text{Membr.}} = p''_{\text{Membr.}} > p_2$$

(14)

Mischungsenthalpie:

$$\text{[Empty box]}$$

(19)

$$\text{[Empty box]}$$

(22)

$$\text{[Empty box]}$$

(23)

Bilanzgebiet 1:

$$\text{[Empty box]}$$

(24)

Bilanzgebiet 2:

$$\text{[Empty box]}$$

(25)

Bilanzgebiet 3:

$$\text{[Empty box]}$$

(26)

3. Praktischer Teil

3.1. Vorbereitungen

Kalibrierung der Messgeräte

Kalibrierung der Temperaturlaufnehmer

Um die Messgenauigkeit der Temperaturlaufnehmer (PX 176, Iron/Constantan) zu bestimmen, wurden die Messwerte der Temperaturanzeigen bei 0°C im Eiswasser und bei ca. 60°C im Wasserbad geprüft.

Als Referenzen dienten die physikalisch definierte Temperatur der Eis-Wasser-Mischung von 0.0°C und ein "Quecksilber-Eichthermometer".

Bei den Temperaturmessungen bei 0°C zeigten alle Temperaturlaufnehmer die richtige Temperatur an. Obwohl die Thermoelemente alle 4 Sekunden eine Autokalibration durchführen, wurden bei Temperaturen um 60°C geringe Abweichungen gemessen. Siehe Tabelle 9 auf Seite 54.

Da die Temperaturlaufnehmer nicht verstellbar sind, und die Anzeigegenauigkeit von 1°C für die thermische Bilanzierung zu ungenau ist, werden diese Messungen mit einem Temperaturmessgerät (Blitztherm NiCr/Ni) durchgeführt.

Um die Messgenauigkeit dieses Temperaturmessgerätes zu bestimmen, wurde die selbe Kalibriermethode, wie oben beschrieben, durchgeführt.

Kalibrierung der Druckaufnehmer

Da bisher die Abgleichung der Drucksteuerungsgerätes immer anhand des analogen Druckanzeigers erfolgte, wurde dieser auf zwei Arten auf die Anzeigegenauigkeit hin überprüft.

Einerseits wurden ein Quecksilbermanometer, andererseits zwei Hochpräzisions-Druckmessgeräte verwendet. Mit dem Ersten (Präzisionsdruckmessgerät der Firma HAENNI) wurde der absolute Druck bestimmt, mit dem Zweiten (Präzisions-Druckdifferenzmessgerät der Firma THOMMEN) der relative Druck. Aus diesen zwei Druckangaben wurde der absolute Druck des Anzeigergerätes bestimmt.

Die beiden Methoden führten übereinstimmend zu dem Resultat, dass der analoge Druckanzeiger über den ganzen Bereich 10 mbar zuviel anzeigt.

Als Konsequenz ergibt sich daraus, dass alle bisherigen Druckmessungen 10 mbar zu hoch ausfielen!

Dichtheitsprüfung

Die Dichtheit der Anlage wurde trotz intensiver Bemühungen nicht ganz erreicht. Die Leckagen konnten aber auf ein Minimum reduziert werden. Das Hauptleck liegt im Bereich der Kühlfalle, konnte aber nicht genau lokalisiert werden.

3.2. Testlauf der umgebauten Anlage

Anfahren

Da der höchste Punkt des Feed-Ansaugbereiches der Wärmeaustauscher zwischen Feed und Retentat ist, muss der Feedtank zu Beginn, bei noch leeren Rohrleitungen über das Niveau des Wärmeaustauschers gebracht werden. Zusätzlich muss das Rohrleitungssystem bis zur Feedpumpe entlüftet werden.

Vakuumbereich

Der Wechsel von einem Rohrbündelwärmeaustauscher zu einem Plattenwärmeaustauscher brachte nicht den erhofften Erfolg. Es kondensierten immer noch grosse Mengen (> 3 g/min) Lösemittel in der Kühlfalle aus und eine nicht näher bestimmbare Menge gelangte trotz der Kühlfalle immer noch in die Vakuumpumpe. Dies hatte zur Folge, dass die Vakuumpumpe den Dienst versagte.

Um diese Problem zu überbrücken, wurde versucht, die Vakuumpumpe bei einer Arbeitstemperatur von 80°C zu halten. Dazu wurde über ein Belüftungsventil Falschluff in das Vakuumsystem angesaugt, was zur Folge hatte das noch wesentlich mehr Lösemittel in der Kühlfalle kondensierte und der Kühlfinger langsam aber sicher sich mit einem Eispanzer zu überziehen begann. Nach ca. zwei Stunden Betriebsdauer versagte die Vakuumpumpe erneut ihren Dienst.

Die Versuchsergebnisse führten zum Entschluss, entweder eine nicht lösemittelanfälliges Pumpensystem zu verwenden oder auf Wasserstrahlvakuum mit Druckkonstanthalter umzusteigen.

Testlauf mit der Wasserstrahl-Vakuumpumpe

Prozessprotokoll vom 8. 11. 93.

Die Pumpe war bei den herrschenden Betriebsbedingungen überfordert. Dies äusserte sich, indem der gewünschte Druck nicht erreicht wurde.

Vakuum fällt bei maximaler Last sukzessive zusammen..

Grund: Rohr zwischen WAT 1 und WAT 2 "verstopft". Siehe Anhang, Seite 53.

Wie sich später herausstellte tauchte dieses Phänomen auch mit der normalen Vakuumpumpe auf. Es lässt sich wahrscheinlich mit dem steigenden Dampfdruck erklären.

Testlauf 1 mit Ölschieber-Vakuumpumpe

Prozessprotokoll vom 9. 11. 93.

Nach dem ausführlichen Studium der Pumpenbetriebsanleitung wurde festgestellt, dass die Vakuumpumpe bisher nicht korrekt eingesetzt wurde.

Nach Betriebsanleitung muss die Pumpe vor Inbetriebnahme zuerst eine Viertelstunde auf eine Betriebstemperatur von 80°C vorgewärmt werden. Während des Betriebs sollte diese Temperatur auch nie unter 80°C fallen, da sonst die optimale Leistungsfähigkeit nicht mehr gewährleistet ist. Die hat zudem den Vorteil, dass die laufen in die Pumpe eindringenden Lösemittel nicht im Pumpenöl kondensieren können.

Mit den Erfahrungen aus dem vorherigen Versuch und diesen neuen Kenntnissen, wurde erneut ein Testlauf durchgeführt.

Es wurde mit folgenden Betriebsparameter gefahren: Feedflow: ca. 6.5 l, Temperatur: 60°C , Druck: 30 mbar.

Damit ein Dauerbetrieb der Vakuumpumpe gewährleistet ist, und der permeatseitige Druck gehalten werden kann, wurden der Solldruck der Vakuumpumpensteuerung auf 5 mbar und die Hysterese auf 1% eingestellt. Zudem wurde mit Falschluff durch das Ventil begast, damit ein konstanter Druck vorhanden war.

Da das Auskondensieren von Lösemitteln nicht mehr möglich war, wurde die Kühlfalle wieder Ausgebaut.

Feststellungen

Das Vakuum schwankt sprunghaft um einige mbar. Dieses Phänomen lässt sich durch ein "Verstopfen" der Leitung zwischen den beiden Permeatkühler erklären. Es kann durch einen grösseren Falschluffstrom behoben werden.

Im weiteren wurde festgestellt, dass das Kühlaggregat, im Gegensatz zu den Versuchen vor dem Umbau, immer mit voller Leistung kühlen musste, um die nötige Temperatur zu erreichen. Diese Phänomen konnte nicht erklärt werden.

Testlauf 2 mit Ölschieber-Vakuumpumpe

Prozessprotokoll vom 9. 11. 93.

Mit den, in den vorhergehenden Versuchen, gesammelten Erkenntnissen wurde die Anlage in einem 2. Testlauf gefahren.

Es wurden mit folgenden Betriebsparametern gefahren: Feedflow: ca. 6.5 l, Temperatur: 50°C, Druck: 35 mbar.

Das Senken der Feedtemperatur von 60 auf 50°C hatte zur Folge, dass der permeatseitige Dampfdruck niedriger ist. Es erlaubt daher einen grösseren Falschluffstrom, was die oben beschriebenen Stauungen von Permeat verhindert.

Feststellungen

Die Anlage zeigt ein ruhiges und stabiles Verhalten. Es traten praktisch kein Schwankungen auf. Das Kühlaggregat kühlte immer noch mit voller Leistung, um die nötige Temperatur zu erreichen.

Die Anlage kann im jetzigen Zustand als stabil und zuverlässig betrachtet werden und ist bereit für die folgenden Versuche.

Die Testläufe der Anlage sind hiermit abgeschlossen.

Überprüfung der Leistungsfähigkeit

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Anlage wurden das Verhältnis von Feedstrom zu Permeatstrom c bestimmt. Für den Retentatstrom wurde ein Massestrom von 6.380 ± 0.04 kg/min und für den Permeatstrom ein Massestrom von 54.4 ± 0.2 g/min ermittelt. Dies ergibt ein Flussverhältnis von 117 ± 1 was in etwa den Werten aus früheren Versuchen entspricht. [2]

Schema der Pervaporationsanlage

Im Anhang, Seite 53 ist das Verfahrensfliessbild der Pervaporationsanlage im aktuelle Zustand dargestellt.

3.3. Stoffbilanzierung

Das Bilanzgebiet wurde, wie es in Abb. 11 dargestellt ist, abgegrenzt. Bei der Stoffbilanzierung wurde Wert auf die Ethanolbilanz und die gesamte Stoffbilanz gelegt. Als Eintrittsstrom wurde der Feedstrom und als Austrittsströme der Retentatstrom, der Permeatstrom und die Ströme Kondensat- und Abluftstrom bezeichnet.

Bilanzgebiet

- | | |
|-------------|--------------------------|
| 1. Feed | 4. Kondensat |
| 2. Retentat | 5. Abluft |
| 3. Permeat | 6. Verlust über Leckagen |

Messung des Gesamt-Massenstromes

Der Gesamt-Massenstrom wurde, für das in Abb. 11 festgelegte Bilanzgebiet, wie folgt definiert:

$$\boxed{} \quad (27)$$

Mit den weiter unten aufgeführten detaillierten Messungen ergab sich folgende Massenbilanz auf g/min umgerechnet:

$$\boxed{6360 \pm 40 = 6280 \pm 40 + 73.6 \pm 1.3 + 1.36 + 0.48 = 6355} \quad (28)$$

Strom	m*	%
-	g/min	-
Feed	6350 ± 40	100.0
Retentat	6280 ± 40	98.90
Permeat	73.6 ± 1.3	1.16
Kondensat	1.36	0.02
Ölabscheider	0.48	0.008
Total	6355 ± 40	99.99

Tab. 1

Die anfallende Differenz von 5 g (0.08 %) kann der Messungengenauigkeit des Feed- und des Retentat-Massenstromes zugeschrieben werden. Verluste irgendwelcher Art wurden nicht registriert. Sie würden auch nicht ins Gewicht fallen.

Messung des Feed-Massenstromes über Massedifferenz des Feedtanks.

Der Feed-Massenstromes konnte nicht direkt gemessen werden. Einerseits würden bei einer Messung des Volumenstromes die Resultate mit den vorhandenen Messgeräten zu ungenau ausfallen. Andererseits fiele, bei einer Messung des Massenstromes vor dem Membranmodul durch Unterbrechung der Zuleitung, der Druck zusammen, so dass ein falsches Resultat (ca. 100% Fehler) erhalten würde.

Als genaueste Methode wurde die Messung der Massedifferenz des Feedtanks erachtet. Der Feed-Massenstrom wird anschliessend mit dem Permeatstrom nach folgender Formel (29) erhalten:

$$\boxed{\phantom{6.35 \pm 0.04 \text{ kg/min}}} \quad (29)$$

Mit den Messungen für den Retentat-Massenstrom ergibt sich der folgende Wert für den Feedmassenstrom: 6.35 ± 0.04 kg/min.

Die genauen Messwerte sind Tab. 10 und Tab. 11 im Anhang Seite 54 zu entnehmen.

Messung des Retentat-Massenstromes

Die Messung des Retentat-Massenstromes wurde über eine einfache Gewichtsmessung vorgenommen. Während jeweils 20 s wurde das Gewicht des anfallenden Retentats gemessen und auf eine Minute hochgerechnet.

Der Retentat-Massenstrom wurde mit 6.280 ± 0.040 kg/min ermittelt.

Die genauen Messwerte sind Tab. 10 im Anhang zu entnehmen.

Messung des Permeat-Massenstromes

Die Messung des Permeat-Massenstromes wurde über eine einfache Gewichtsmessung vorgenommen. Während jeweils eines Pumpenzyklus' (Zeitmessung vom Ausschalten der Pumpe bis zum erneuten Ausschalten der Pumpe) wurde das Gewicht des jeweils ausgeschiedenen Permeats gemessen und auf eine Minute hochgerechnet.

Der Permeat-Massenstrom wurde mit 73.6 ± 1.3 g/min ermittelt.

Die genauen Messwerte sind Tab. 11 im Anhang zu entnehmen.

Messung des Kondensator-Massenstromes

Die durch die Vakuumpumpe abgeführten Lösemitteldämpfe wurden über eine einfache Gewichtsmessung gemessen. Das Gewicht des anfallenden Kondensats wurde gewogen und auf eine Minute hochgerechnet.

Der Kondensat-Massenstrom wurde mit 1.36 g/min ermittelt.

Messung des Ölabscheiderkondensat-Massenstromes

Die im Ölabscheider aufgehaltenen Lösemitteldämpfe wurden über eine einfache Gewichtsmessung gemessen. Das Gewicht des anfallenden Ölabscheiderkondensats wurde gemessen und auf eine Minute hochgerechnet.

Der Kondensat-Massenstrom wurde mit 0.48 g/min ermittelt. Zu beachten ist, dass auch noch abgeschiedenes Pumpenöl mitgewogen wurde.

Messung des Ethanol-Massenstromes

Die Daten für den Ethanol-Massenstrom ergaben sich aus den Messungen des Gesamt-Massenstromes kombiniert mit den Konzentrationsmessungen des Ethanols.

Es wurden folgende Konzentrationen erhalten:

Strom	m*	w(Ethanol)	m*(Ethanol)	%
-	g/min	%	g/min	-
Feed	6350 ± 40	9.3	591 ± 4	100.0
Retentat	6280 ± 40	8.4	528 ± 4	93.5
Permeat	73.6 ± 1.3	41.6	30.6 ± 0.5	5.2
Kondensat	1.36	87.5	1.2	0.2
Ölabscheider	0.48	81.5	0.4	0.1
Total	6355 ± 40	-	560 ± 4	94.8

Tab. 2

Die Abweichung von 5.2% dürfte auf Messungenauigkeiten des Feed- resp. Permeat-Massenstromes, auf zeitliche Verschiebung der Messung der Konzentrationen und auf nicht erfasste Verluste zurückzuführen sein.

In Abb. 12 sind die Stoffströme noch einmal zusammenfassend dargestellt. Die obere Zahl gibt den Gesamtmassestrom, die Untere den Ethanolmassestrom wider.

3.4. Energiebilanzierung

Die Prozessdaten sind dem Protokoll vom 11. 11. im Anhang Seite 58 zu entnehmen. Es wurde mit maximalem Feedfluss, einer Feedkonzentration von 10%, einer Feedtemperatur von 50°C und einem Permeatdruck von 50 mbar gefahren.

Um die Bilanzierung zu vereinfachen wurde die Anlage in drei Bilanzgebiete unterteilt. Siehe Abb. 13. Mit diesen drei Bilanzgebieten lässt sich die Gesamtenergiebilanz des Systems ermitteln.

Die Werte für die Mischungsenthalpie wurden durch Extrapolation der Werte im Anhang, Seite 49 erhalten. Die spezifische molare Wärmekapazität der Mischung Ethanol/Wasser wurde näherungsweise durch lineare Interpolation der Wärmekapazitäten der Einzelkomponenten erhalten. Die Stoffdaten wurden dem Anhang Seite 49 entnommen. Der Einfluss der Mischungswärme machte jeweils um 2% aus.

Bilanzgebiet 1

Für die Bilanzierung des Bilanzgebiets 1 wurden die Eintritts- und die Austrittstemperaturen der Ströme Feed und Retentat bestimmt. Die Werte sind Tab. 12 ff., Seite 55 im Anhang zu entnehmen.

Grösse	Feed ein	Feed aus	Retentat ein	Retentat aus
Temperatur (°C)	45.5	43.5	45.6	46.0
dm/dt (kg/min)	6.35	6.35	6.28	6.28
w(EtOH) (%w)	9.3%	9.3%	8.4%	8.4%
C _p (kJ/(kg*K))	4.02	4.02	4.03	4.03
DH _m (kJ/kg)	-20.8	-22.0	-19.6	-19.4
dQ/dt (kJ/min)	1029	971	1031	1042
Differenz (kJ/min)	-	-58 ± 1	-	+11 ± 1

Tab. 3

Etwa 50 kJ/min (2.5%) verschwinden aus der Energiebilanz. Sie sind einerseits durch Isolationsverluste und Messfehler, andererseits aber vor allem über die Näherungen der einzelnen physikalischen Grössen (C_p, DH_m) zu erklären.

Im allgemeinen kann gesagt werden, dass ein Wärmeaustauscher an dieser Stelle keinen energetischen Nutzen erbringt.

Bilanzgebiet 2

Für die Bilanzierung des Bilanzgebiets 2 wurden die Eintritts- und die Austrittstemperaturen des Feedstromes bestimmt.

Die Stoffdaten wurden dem Anhang, Seite 55 entnommen.

Grösse	Feed ein	Feed aus	Änderung
Temperatur (°C)	43.5	51.2	7.7
dm/dt (kg/min)	6.35	6.35	-
w(EtOH) (%w)	9.3%	9.3%	-
C _p (kJ/(kg*K))	4.02	4.02	-
DH _m (kJ/kg)	-22.0	-17.1	-4.9
dQ/dt (kJ/min)	971	1198	227

Tab. 4

Wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, werden dem Feedstrom pro Minute 227 kJ Energie zugeführt. Das entspricht einer Leistung von 3.8 kW.

Bilanzgebiet 3

Die Werte für den 3. Bilanzraum lassen sich einerseits durch die Werte der Bilanzräume 1 und 2 ermitteln, andererseits durch die in der Tab. 12 ff., Seite 55 im Anhang aufgeführten Kühlwasserwerte.

Wie aus Tab. 5 ersichtlich ist, werden dem Feedstrom pro Minute 167 kJ an Verdampfungsenergie entzogen. Das entspricht einer Leistung von 2.8 kW.

Grösse	Feed ein	Retentat aus	Änderung
Temperatur (°C)	51.2	45.6	5.6

dm/dt (kg/min)	6.35	6.28	0.07
w(EtOH) (%w)	9.3%	8.4%	0.9
C _p (kJ/(kg*K))	4.02	4.03	0.01
DH _m (kJ/kg)	-17.1	-19.6	+2.5
dQ/dt (kJ/min)	1198	1031	167

Tab. 5

Auf der anderen Seite der Membrane wurden mit den Messdaten Kühlwasserstrom: 5.63 ± 0.07 kg/min, Temperaturdifferenz: 6.4°C und einer spezifischen Wärmekapazität von $4.182 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ein Energiestrom von $151 \pm 2 \text{ kJ}/\text{min}$ (2.5 kW). Die Differenz von $16 \text{ kJ}/\text{min}$ (9.6%) lässt sich einerseits durch Messungenauigkeiten und Abschätzungsfehler der physikalischen Grössen erklären. Der Beitrag des nicht kondensierten Permeats ($1.8 \text{ g}/\text{min}$, 80%) macht 2 kJ aus.

3.5. Zeitliches Verhalten

Um das Zeitliche Verhalten einer batchbetriebenen Weinentalcoholisierung beurteilen zu können, wurde auch hierzu zwei Versuche durchgeführt.

Im Gegensatz zu früheren Versuchen wurde der Permeatstrom nicht mehr in den Feedtank zurückgeführt, um eine konstante Feedkonzentration zu erhalten, sondern separiert.

Das Interesse galt einerseits dem Zeitlichen Verlauf der Feedkonzentration, andererseits dem Verhalten der Selektivität in Abhängigkeit der Konzentration.

Prozessprotokoll vom 15. 11. für Zeitversuch 1 und vom 16. 11. für Zeitversuch 2.

Zeitversuch 1

Im 1. Zeitversuch wurde, im Unterschied zum 2. Zeitversuch, der Permeatdruck nachreguliert, damit ein konstanter Feedfluss herrschte.

Abb. 14

Abb. 15

Abb. 16

Wie den Abbildungen 14 bis 16 zu entnehmen ist alle drei Kurven exponentiell von der Zeit abhängig. Auf den ersten Blick mag erstaunen, dass der Anreicherungsfaktor b eine Funktion der Feedkonzentration ist. Werden die Daten hingegen nach McCABE-THIELE dargestellt, wird ein vertrautes Bild erhalten. Siehe Abb. 17.

Abb. 17

Das erhaltene Diagramm hat sehr grosse Ähnlichkeit mit dem in Literatur [11], Seite 78 publizierten Diagramm.

Zeitversuch 2

Im 2. Zeitversuch wurde, im Unterschied zum 1. Zeitversuch, der Permeatdruck nicht nachreguliert. Zudem wurde die Massenbilanz, welche im 1. Zeitversuch versäumt wurde, aufgenommen. Die Versuchsergebnisse entsprachen denjenigen des 1. Versuches.

3.6. Versuche zur Inertbegasung

Die treibende Kraft für den Transport einer Komponente durch die Membran ist die Differenz des chemischen Potentials dieser Komponente zwischen der einen und der anderen Seite der Membran. Aufgrund dieser theoretischen Erkenntnissen liegt die Idee nahe, das chemische Potential auf der Permeatseite, auf eine andere Art als durch Vakuum tief zu halten. Dies kann durch Einleiten einer Fremdkomponente realisiert werden. Es stehen folgende Ideen zur Diskussion:

- * Permeatseitiges Einleiten von Falschluff
 - a) bei vermindertem Druck
 - b) bei Normaldruck

- * Permeatseitiges Einleiten von Wasserdampf

Das Einleiten von Falschluff könnte ein zusätzliches Verdunsten der permeierenden Komponente bewirken. Das Einleiten von Vakuumdampf senkt den Wasserdampfpartialdruck einerseits und liefert andererseits die an der Membran benötigte Verdampfungsenergie. Es könnte so, hinsichtlich Selektivität und transmembranem Fluss, eine Verbesserung erreicht werden.

Versuchsbeschreibung

Um die Varianten vergleichen zu können, wurden vier Versuche durchgeführt. Die Prozessparameter sind dem Protokoll vom 17. 11. bis zum 18. 11. im Anhang, Seite 61 f. zu entnehmen. Feedflow = 6.5 l/min, $w(\text{Feed}) = 10\%$.

Zusammenfassung der Resultate

Tab. 6

Interpretation

Der Anreicherungsfaktor b zeigt keine signifikanten Veränderungen bei den ersten drei Versuchen. Die Verschlechterung beim 3. Versuch lässt sich unter anderem durch einen relativ grossen Messfehler des Dampfstromes erklären.

Beim 4. Versuch konnte keine Aussage über die Permeatzusammensetzung gemacht werden, weil kein Permeatstrom registriert wurde.

Schema der Vakuumdampf-Apparatur

Da kein reiner Hausdampf zur Verfügung stand und keine Dampfanlagen aufzutreiben waren, wurde ein Anlage nach unten abgebildetem Schema zusammengebaut. Sie hatte ein Leistung von 4.7 g Dampf pro Minute, was einer Leistung von 180 W entspricht.

Der Vakuumdampf wurde über ein Ventil das Membranmodul eingespiesen.

3.7. Entalkoholisierung von Wein

Als Abschluss der Versuche wurde versucht, einen Batch Wein zu entalkoholisieren.

Es wurde dafür ein Weisswein (Risling ´ Sylvaner) der Firma Volg verwendet. Zur Schonung des Weines und zur schnelleren Erreichung der Endkonzentration wurde die Anlage modifiziert.

Die Prozessdaten sind im Prozessprotokoll vom 24. 11. im Anhang, Seite 62 aufgeführt.

Es wurde mit maximalem Feedflow gefahren, $J = 40^{\circ}\text{C}$, $p = 45 \text{ mbar}$.

Es wurde eine Endkonzentration von $1.88 \pm 0.04\%$ erhalten. Was bei einer Rückverdünnung einer Konzentration von 1.5 %m oder ca. 1.9 %vol ergibt.

Die Kontaktperson Hr. S. Graf von Volg Winterthur erklärte sich bereit, den Wein zu kommentieren.
Tel. 052/ 264 26 88

Die Farbe änderte von blassgelb nach gelb, was einerseits durch die Aufkonzentrierung um 20%, andererseits aber vor allem durch die Oxidation zu erklären ist. Der Wein schmeckte sauer. Das Bouquet ging vollständig verloren.

Das Produkt ist zur Zeit noch nicht für kommerzielle Zwecke verwendbar.

Analysergebnisse von Volg

	normaler Wein	entalkoholisierter Wein	rückverdünnter Wein
ges. Säure	3.9ä	4.7ä	3.8ä
H ₂ SO ₃	70 mg/l	48 mg/l	38 mg/l

Tab. 7

Über den Zustand der Oxidation des Weines gibt die schweflige Säure Auskunft. Sie wird als Antioxidans zugesetzt. Die starke Abnahme um knapp 50% ist auf das sehr turbulente Einfüllen des Weines zu erklären.

Für den sauren Geschmack ist der Gesamtsäuregehalt (Weins., Milchs., Bernsteins., Zitronens. und Äpfels.) verantwortlich. Die Analyse zeigt, dass der empfindungsmässig saurere Geschmack mit der effektiven Konzentration übereinstimmt. Bei einer Rückverdünnung könnten evtl. wieder die ursprünglichen Werte erreicht werden. Zudem lässt der Verlust an Aromastoffen den sauren Charakter besser zum Vorschein kommen.

3.8. Analytik

Für die Bestimmung des Ethanolgehalts in Ethanol-Wasser-Gemischen wurde die Gaschromatographie (GC) verwendet. Die Gehaltsbestimmung wurde mittels eines internen Standard durchgeführt. Es wurde nach dem Hot-Needle-Verfahren eingespritzt. Die Geräteparameter sind dem Anhang, Seite 52 zu entnehmen. [2]

Der Responsfaktor wurde mit 0.7693 ermittelt.

Berechnungsgrundlagen

Berechnung des Responsfaktors:

(30)

A(Probe) Fläche der Probe, in diesem Fall Ethanol oder MEK rein (100% !).
m(Std) Stoffportion des Standards.
A(Std) Fläche des Standards, in diesem Fall Propanol rein (100% !).
m(Probe) Stoffportion der Probe.

Der Massenanteil des Ethanols in der Probe wurde mit folgender Formel ermittelt:

(31)

3.9. Betriebsanweisungen

Anfahren

- Ventile gemäss Verfahrensfließbild im Anhang, p 53 einstellen bzw. kontrollieren.
- Wasserstand der Kühlanlage kontrollieren, gegebenenfalls nachfüllen.
- Kühlanlage auf gewünschte Kühltemperatur (40°F, 5°C) einstellen.
- Kühlanlage einschalten.
- Umwälzpumpe der Kühlanlage einschalten.
- Pervaporationsanlage einschalten, START-Knopf drücken.
- Feed-Pumpe einschalten.
- Permeatpumpen einschalten.
- Vakuumpumpe einschalten, funktioniert nur, wenn Feed-Pumpe läuft.
- Warten bis die Vakuumpumpe die Betriebstemperatur von ca. 80°C erreicht hat.
- Vakuumpumpe anschliessen, warten bis Druck erreicht ist.
- Heizanlage einstellen. Langsam von unten an die gewünschte Temperatur heranfahren. Maximale Betriebstemperatur für das Modul: 60°C.

Es wurde festgestellt, dass sich das System, mit den im vorhergehenden Versuch eingestellten Betriebsparametern, nicht anfahren lässt.

Daher wurden zwei Varianten untersucht, das System anzufahren.

Variante 1: Zuerst mit der Temperatur auf Betriebstemperatur fahren, anschliessend mit Vakuum auf den gewünschten Prozessdruck zu gelangen.

Variante 2: Umgekehrte Reihenfolge: Zuerst den Betriebsdruck einstellen, dann langsam mit der Temperatur an die Prozesstemperatur zu gelangen.

Variante 2 hat sich bewährt. Mit ihr liessen sich die am Vortag erreichten Betriebswerte relativ schnell erreichen. Mit Variante 1 geriet das System ins Schwingen und erreichte nie die vorgegebenen Zielwerte. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass zuerst der Feedtank aufgewärmt werden muss.

Abschalten

- Heizanlage auf 25°C stellen, Sicherheitsschalter runterdrehen.
- Warten, bis Feed abgekühlt ist.
- Heizanlage ausschalten.
- Vakuumpumpe abhängen und noch einige Minuten geschlossen entgasen lassen.
- Permeatpumpen ausschalten.
- Feed-Pumpe ausschalten.
- Anlage ausschalten.
- Kühlanlage ausschalten.

Druckdisplay

Normaler Arbeitsmodus (Normal Operation)

Das Manometer zeigt im normalen Arbeitsmodus den Druck an. Wenn ein Grenzwert über- oder unterschritten wird, geht das Manometer in den Alarmzustand über.

Fester Speicher (Nonvolatile Memory)

Das System verfügt über einen festen und einen temporären Speicher. Die Daten im festen Speicher bleiben bei einem Stromausfall (Ausschalten der Anlage) erhalten.

Min./Max. Überwachung (Min./Max. Feature)

Das System registriert den grössten und den kleinsten je erreichten Wert, seit der letzten Rücksetzung (= Schleppzeiger).

Um diese Werte abzurufen: 3 s auf $\bar{\quad}$ für Min. oder 3 s auf $\bar{\quad}$ für Max. drücken.

Um die Werte für Min./Max. zurückzusetzen $\bar{\quad}$ bzw. gedrückt halten, S drücken, S loslassen, $\bar{\quad}$ bzw. loslassen.

Alarm Bedingungen (Alarm Conditions)

Wird ein Grenzwert über- oder unterschritten, wird in den Alarmzustand übergegangen.

Während dem Alarmzustand wechselt die Anzeige zwischen der Alarmmeldung (HI oder LO) und dem aktuellen Wert hin und her.

Eingabemodus (SETUP Mode)

Der Eingabemodus dient zur Eingabe der oberen und unteren Grenzwerte, der Hysterese (HYS, = Abweichung vom Sollwert), des Offsets (OFFSET), der Skalierung (SCALE) und der Positionierung des Dezimalpunktes (dP).

Während der Eingabe werden die Werte im temporären Speicher zwischengespeichert, bis der Arbeitsmodus (Run Mode) am Ende des Eingabemodus' gestartet wird. Der temporäre Speicher wird in den festen Speicher übernommen.

Wichtig! Sind nach spätestens 2 Minuten nach dem letzten Tastendruck die Eingaben nicht korrekt abgeschlossen, löscht das Messgerät die Eingaben und kehrt in den Run Mode zurück.

Bedienung des Druckdisplays

Funktionstasten

Der Druckdisplay verfügt über drei Eingabetasten. Diese werden benötigt, um das Eingabeprogramm zu bedienen. Es sind dies die Tasten:

S Wird benötigt, um den Eingabemodus zu starten, durch das Eingabemenü zu scrollen oder einen Wert in den festen Speicher zu übernehmen

, $\bar{\quad}$ Werden benötigt, um einen angezeigten Wert zu erhöhen/erniedrigen. Wenn die Tasten gedrückt gehalten werden, verändern sich die Zahlen schneller (fast scroll Mode).

SETUP-Menü (SETUP Prompts)

Die folgenden Menüpunkte erscheinen im Eingabemodus:

SETUP Dieser Menüpunkt ermöglicht den Eintritt in den Eingabemodus wie folgt: <S>, <> bis 28 auf dem Display erscheint, <S>, $\bar{\quad}$

Eichung und Einstellung des Druckreglers

Der Druckregler ist für die Ansteuerung der Vakuumpumpe auf der Permeatseite zuständig. Sollte der Druck Abweichungen vom effektiven Wert aufweisen, kann er nach dem folgenden Verfahren geeicht werden.

- Wenn die Vakuumpumpe das System voll evakuiert hat, im SETUP Modus das Menü INPUT wählen. Der Display zeigt den Wert, den der Druckaufnehmer angibt (z.B. 100 mV). Diesen Wert festhalten.
- Referenzwert des Eichmanometers notieren (z.B. 34 mbar).
- Anlage belüften, Wert auf dem Display festhalten (z.B. 546 mV).
- Referenzwert des Eichmanometers notieren (z.B. 966 mbar).
- Der Parameter SCALE berechnet sich für obenstehendes Beispiel wie folgt (eigene Messwerte benutzen!):

(20)

- Im SETUP Modus den Parameter SCALE eingeben.
- In den RUN Modus schalten.
- Referenzwert des Eichmanometers (z.B. 966 mbar) von auf dem Display angezeigten Wert (z.B. 1142 mbar) abziehen.
- Den erhaltenen Wert (z.B. 176 mbar) im SETUP Modus vom Parameter OFFSET abziehen.

(21)

- Die letzten drei Schritte evtl. mehrmals wiederholen, bis der angezeigte Wert stimmt.

3.10. Sicherheitsbetrachtungen

Bei den Arbeiten mit der Pervaporationsanlage MTR-Pervap-100 bestehen keine grösseren Gefahrenquellen.

Auf drei Punkte ist acht zu geben.

- * Die Anlage steht teilweise unter Vakuum. Es kann bei unsachgerechter Behandlung oder Materialfehlern zu Implosionen kommen. Der Splitterregen kann hässliche Verletzungen verursachen. Also zumindest Schutzbrille tragen.
- * Die Permeatkonzentration liegt teilweise bei 40 bis 50%w. Diese Mischung kann bei offener Flamme bereits Feuer fangen. Ein gewisse, geringe Brandgefahr besteht also.
- * Die Dämpfe, welche Vakuumpumpe verlassen, enthalten, trotzdem sie durch einen Ölabscheider geleitet werden, immer noch einen Ölaerosol, der sich überall niederschlägt. Zudem wird ein Teil hochkonzentrierter ethanolischer Dämpfe mitgerissen. Auch der Anteil an niederflüchtigeren Dämpfen (z.B. MEK) ist hoch. Die Abgase sollten daher ins Freie geleitet werden.

4. Diskussion und Ausblick

Vorbereitungen

Kalibrierung der Druckaufnehmer

Wie im praktischen Teil vermerkt, wurden die Drücke bisher falsch gemessen. Als Konsequenz muss daher der gesamte bisher aufgestellte Modellraum neu berechnet werden.

Testlauf

Mit der Erkenntnis, dass bei einer heißen Pumpe keine Lösemitteldämpfe mehr auskondensieren, hätte viel Ärger erspart werden können. Es lassen sich auf diese Art bis 210 g/h Wasserdampf durch die Pumpe absaugen.

Allgemein sollte überprüft werden, ob es nicht ein Vakuumsystem gibt, welches das Kondensieren der Lösemitteldämpfe erst auf der Druckseite erlaubt. Dies wäre viel effektiver und würde einige technische Vereinfachungen bringen.

Stoffbilanzierung

Das Bilanzierungsgebiet wurde mit einer Wiederfindungsrate von > 99% gut abgedeckt. Einzig der Kondensat- und Abscheiderstrom müssten noch etwas genauer untersucht werden. Die Massenströme konnten mit einem relativen Fehler von < 2% gut erfasst werden. Die Veränderung des internen Standards mit der Zeit sollte untersucht werden. Ist der interne Standard hygroskopisch, kann dies einen störenden Einfluss auf alle Gehaltsbestimmungen ausüben.

Zu vermerken ist noch, dass diese Stoffbilanzierung nur für die erwähnten Betriebsparameter gültig ist. Es ist zu beachten, dass die Selektivität wie auch der transmembrane Fluss abhängig von den vier Parametern: Temperatur, Fluss, permeatseitiger Druck und Feedkonzentration sind. Es können somit keine allgemeine Aussagen gemacht werden.

Energiebilanzierung

Bei der Energiebilanzierung haben sehr viele Störfaktoren mit eingewirkt. Dies dürfte auch der Grund sein, wieso ein Teil des Energiestromes einfach verschollen ist. Die Abb. 13 gibt eine gute Übersicht, wo und wie die grossen Energieströme fließen.

Als technische Veränderung wird ein leistungsfähiges Heizungselement für den Feedtank vorgeschlagen, damit die "Grundenergie" schnell zugeführt werden kann. Aus dem Schema lässt sich auch gut entnehmen, wo bei einer kontinuierlichen Anlage eine Energierückgewinnung eingesetzt werden könnte.

Zeitliches Verhalten

Die Versuche zur Ermittlung des zeitlichen Verhaltens zeigten eindeutig, dass der Abhängigkeit der Selektivität von der Feedkonzentration bisher viel zu wenig Beachtung geschenkt wurde. Dies hat als Konsequenz, dass alle bisher gemachten Messungen und Modellerstellungen relativ nutzlos waren.

Im weiteren ist ersichtlich, dass ca. 30 Membranmodule in Serie geschaltet werden müssen, damit bei einer kontinuierlichen arbeitenden Anlage eine Endkonzentration von ca. 1% erreicht wird.

Versuche zur Inertbegasung

Die Resultate entsprachen in etwa den zu erwartenden Werten.

Bei der Inertbegasung mit Vakuumwasserdampf ergäbe sich eventuell ein anderes Bild zumindest bezüglich Flussleistung, wenn mit einer grösseren Dampfleistung gefahren werden könnte.

Entalkoholisierung von Wein

Die Resultate des Weinfachmannes klangen nicht sehr ermutigend. Da die Membrane auch die wichtigen Aromastoffe passieren lässt, scheint sie für die Anwendung nicht sehr geeignet.

Eine weiter Zusammenarbeit auf diesem Gebiet mit Volg Winterthur wäre sicher wünschenswert und spannend.

5. Literaturverzeichnis

- ¹ R. Rautenbach, R. Albrecht: **Membrantrennverfahren: Ultrafiltration und Umkehrosmose**, 1. Auflage, 1981, Frankfurt am Main, Salle-Sauerländer Verlag, TWI-Nr. M 72021/9.
- ² O. Sennhauser: Pervaporation mit der **Membrananlage MTR-Pervap 100**, 1993, Technikum Winterthur Ingenieurschule (TWI).
- ³ O. Sennhauser: Pervaporation mit der **Membrananlage MTR-Pervap 100, Teil 2**, 1993, Technikum Winterthur Ingenieurschule (TWI).
- ⁴ K. Sattler: **Thermische Trennverfahren, Grundlagen, Auslegung, Apparaturen**, 1. Auflage, 1988, Verlag Chemie, Weinheim, ETH-Nr. 175B 113 241.
- ⁵ W. Vauck, H. Müller: **Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik**, 9. Auflage, 1992, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH.
- ⁶ Instruktionsmanual der Firma MTR.
- ⁷ R. Huang et al.: **MEMBRANE SEPARATION PROCESSES**, 1st Edition, 1991, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHER, Amsterdam, ETH-Nr. 180B 115 464.
- ⁸ L. Engelmann, K. Wucherpfeffig: **Membranverfahren zur Herstellung alkoholfreier und alkoholreduzierter Produkte am Beispiel Wein**, BIOforum 1-2/93, Seite 7.
- ⁹ R. Rautenbach et al.: **Membranverfahren**, 1991/92 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, TWI-Nr. C 45001/1 + 2.
- ¹⁰ W. Hemming: **Verfahrenstechnik**, 6. Auflage, 1991, Vogel Buchverlag.
- ¹¹ K. Bötdeker: **Pervaporation durch Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von Flüssiggemischen**, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3 Nr. 129, 1986, VDI-Verlag, TWI-Nr. C 45462.
- ¹² S. Schlatter, D. Piscitello, O. Zingg: **Pervaporation**, 1993, Technikum Winterthur, TWI.
H. Winzeler: **Chemische Verfahrenstechnik, Vorlesungsunterlagen**, 1992/93, Technikum Winterthur Ingenieurschule (TWI).
J. Schulze, A. Hassan: **Methoden der Material- und Energiebilanzierung bei der Projektierung von Chemieanlagen**, 1981, VCH Verlag Chemie, TWI-Nr. C 30058.

6. Anhang

6.1. Arbeitsplan

Datum: Mi 3. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Diplomarbeit beziehen Material für Analytik organisieren	3 3
Nachmittag	Ziele formulieren Theorie lesen Anlage zusammenbauen	3

Datum: Do 4. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Ziele formulieren Anlage zusammenbauen	3
Nachmittag	Physikalische Daten zusammensuchen	3

Datum: Fr 5. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Anlage zusammenbauen Dichtheit prüfen	3 3
Nachmittag	Temperatur kalibrieren Druck kalibrieren Testlauf	3 3 3

Datum: Mo 8. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Vakuumpumpe auswechseln oder Wasserstrahlva-kuumpumpe installieren.	3
Nachmittag	Temperatur über Feed regeln.	

Datum: Di 9. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Temperatur über Feed regeln. Anlage umbauen	
Nachmittag	Anlage umbauen Testlauf	3

Datum: Mi 10. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Testlauf Stoffbilanz	3
Nachmittag	Stoffbilanz	3

Datum: Do 11. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Stoffbilanz Energiebilanz	
Nachmittag	Energiebilanz	3

Datum: Fr 12. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Bericht schreiben Motorbootprüfung	3
Nachmittag	Motorbootprüfung Bericht schreiben	3 3

Datum: Mo 15. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Energiebilanz Zeitlicher Verlauf einer Batchalkoholisierung.	3
Nachmittag	Versuch mit Falschluff (Inertbegasung)	

Datum: Di 16. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Inertbegasung aufstellen	
Nachmittag	Testlauf	

Datum: Mi 17. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Testlauf	
Nachmittag		

Datum: Do 18. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Feed entalkoholisieren, zeitlicher Verlauf	
Nachmittag	Feed entalkoholisieren, zeitlicher Verlauf	

Datum: Fr 19. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Feed entalkoholisieren	
Nachmittag	Feed entalkoholisieren	

Datum: Mo 22. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	WAT einbauen Wasseruhr einbauen Vakuum	3 3 3
Nachmittag	Feed entsorgen Anlage Umbauen	3

Datum: Di 23. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Anlage Umbauen	
Nachmittag	Weinanalytik	

Datum: Mi 24. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Anlage mit Wasser spülen	
Nachmittag	11.30 Experte Wein ansetzen Versuch mit Wein fahren Produkt abfüllen und kühl stellen	

Datum: Do 25. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Anlage reinigen Wein analysieren	
Nachmittag	Wein analysieren	

Datum: Fr 26. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Anlage umbauen Anlage reinigen	
Nachmittag	Wein anlysiieren Literaturrecherche	

Datum: Mo 29. 11.	Notizen:	Erledigt
-------------------	----------	----------

Vormittag	Bericht schreiben Literaturrecherche 11.00 Hr. Graf: Wein degustieren	
Nachmittag	Bericht schreiben	

Datum: Di 30. 11.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Bericht schreiben	
Nachmittag	Bericht schreiben	

Datum: Mi 1. 12.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Bericht korrigieren	
Nachmittag	Bericht korrigieren	

Datum: Do 2. 12.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Bericht korrigieren Bericht ist druckfertig	
Nachmittag	Bericht kopieren Bericht klammern	

Datum: Fr. 3. 12.	Notizen:	Erledigt
Vormittag	Bericht klammern 10.00 Uhr: Berichtabgabe C 307 Aufräumen	
Nachmittag	Anlage abbauen Aufräumen Abgeben	

6.2. Stoffdaten

Wasser

ANTOINE-Konstanten: $A = 10.196$, $B = 1730.63$, $C = -39.734$, $DH_v = 2256.9$ kJ/kg, dynamische Viskosität: $h = 1.002$ mPas, spezifische molare Wärmekapazität: $C_{p,l}(20^\circ\text{C}) = 4.182$ kJ * kg⁻¹ * K⁻¹, molare Masse: $M = 0.0180152$ mol/kg,

Funktion zur Dichtebestimmung von Wasser

Die Funktion dient zur Bestimmung der Dichte von reinem Wasser in Abhängigkeit der Temperatur. Sie gilt im Bereich von 0 - 100°C bei einem Druck von $p_n = 101325$ Pa. Der Fehler beträgt maximal 0.11%.

$$\rho = \frac{1000}{1 + \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} + \frac{C}{T^3}} \quad (32)$$

ρ Dichte in kg/m³
 T Temperatur in °C

Ethanol

Siedepunkt: $bp = 78.39^\circ\text{C}$, $DH_v(70^\circ\text{C}) = 855.66$ kJ/kg, $DH_v(80^\circ\text{C}) = 900.83$ kJ/kg, $DH_v(100^\circ\text{C}) = 799.05$ kJ/kg, spezifische molare Wärmekapazität: $C_{p,l} = 111.4$ J * mol⁻¹ * K⁻¹, $C_{p,g} = 73.6$ J * mol⁻¹ * K⁻¹, molare Masse: $M = 0.0460688$ mol/kg, Dichte (15°C): $\rho = 793.56$ kg/m³, Dichte (20°C): $\rho = 794.25$ kg/m³, ANTOINE-Konstanten: $A = 10.237$, $B = 1592.86$, $C = -46.98$, MAK: 1000 ppm, Flammpunkt: 16°C, Zündtemperatur: 425°C.

Mischungsenthalpie

T (°C)	mol% EtOH	ΔEHm (J/mol)	T (°C)	mol% EtOH	ΔEHm (J/mol)
0	0	0.0	42.05	0	0.0
	5	-621.7		5	-309.6
	10	-993.7		10	-459.4
	15	-1112.5		15	-492.0
	20	-1079.5		20	-471.5
	30	-918.4		30	-361.9
	40	-757.3		40	-254.4
	50	-615.5		50	-169.0
	60	-498.7		60	-99.2
	70	-411.3		70	-51.9
	75	-364.4		75	-34.3
	80	-314.6		80	-22.2
	85	-255.6		85	-12.3
	90	-190.0		90	-5.4
	95	-112.1		95	-1.7
	100	0.0		100	0.0
17.33	0	0.0	74	0	0.0
	5	-488.3		5	-101.7
	10	-781.6		-	-
	15	-871.5		-	-
	20	-854.4		-	-
	30	-745.6		-	-
	40	-602.9		-	-

	50	-475.7		-	-
	60	-376.1		-	-
	70	-294.6		70	247.3
	75	-255.2		75	232.2
	80	-213.4		80	205.0
	85	-168.2		85	169.9
	90	-117.6		90	123.0
	95	-61.5		95	67.4
	100	0.0		100	0.0

Tab. 8

6.3. Technische Daten

Gebräuchliche Membrantrennverfahren

Beschreibung des Gaschromatographen

Für die GC-Analyse wurde das Gerät 5890A GAS CHROMATOGRAPH der Firma Hewlett Packard verwendet. Der Gaschromatograph war mit dem Integrator 3392A INTEGRATOR derselben Firma gekoppelt. Für die Bedienung des GC's war eine Kurzanleitung vorhandene. Für die Programmierung des Integrators diente das Originalmanual.

Geräteparameter

Säule:	2 m lang, Dm 1/8" * 2.34 mm, V ₂ A.
Stationäre Phase:	5% Carbowax 1540 auf Chromosorb W/AW 80/100 mesh.
Mobile Phase:	N ₂ , p(N ₂) = 4 bar, Carrier Flow: 250 kPa.
Detektion:	FID mit H ₂ /Luft, p(H ₂) = 1.5 bar, p(Luft) = 2.75 bar.
Temperaturprogramm:	Ofen: 50°C isotherm, Injektor: 250°C, Detektor: 250°C. Ausheizen: 200°C.
GC-Parameter:	RANGE 6 ATTN 2() 2
Injektionsvolumen:	Jeweils 0.2 ml.
Integratorparameter:	ZERO = 5, -0.05 ATT 2^ = 8-9 CHT SP = 1.0 PK WD = 0.04 THRS = 3-5 AR REJ = 100000

Pervaporationsanlage (PerVap-100)

Maximale Betriebstemperatur des Moduls: 60°C.
Maximaler Betriebsdruck des Moduls: 1 bar.
Maximaler Betriebsdruck des Systems: 6 bar.
Maximale Zirkulationstemperatur des Heizsystems: 98°C.

Vakuumpumpen

Typ: BALZERS Drehschiebervakuumpumpe UNO 004 B
Saugvermögen: 5 m³/h
Enddruck < 0.5 mbar
Wasserdampfverträglichkeit 70 mbar
Wasserdampfkapazität 210 g/h
Betriebstemperatur 80°C
Drehzahl 1420 min⁻¹
Leistungsaufnahme 270 VA (= W)

Dämpfe nur mit betriebswarmer Pumpe und geöffnetem Ventil abpumpen.
Wenn die Pumpe den Enddruck nicht erreicht, ist das Betriebsmittel verschmutzt. Pumpe einige Stunden mit Gaslast betreiben. [6]

Bei Drehschiebervakuumpumpen bereiten Anteile kondensierender Dämpfe Probleme. Das Kondensat vermischt sich mit dem kreislaufgeführten Schmieröl, reichert korrosive Stoffe an, mindert die Schmierwirkung und senkt so den Wirkungsgrad. [5]

Verfahrensfließbild

6.4. Messdaten

Kalibrierung der Temperaturofnehmer

Nr.	Messpunkt	Nr.	D (bei 0°C)	D (bei 0°C)
1.	Feed nach WAT	102	0	-2
2.	KW ein	105	0	0
3.	Feed aus Tank	101	0	+1
4.	Retentat	104	0	0
5.	Feed nach Heater	103	0	0
6.	KW aus	106	0	-2

Tab. 9

Messung des Permeat-Massestromes über die Massendifferenz des Feedtanks

m (kg)	t (min)	Dm (g)	Dt (s)	Dm/Dt (g/min)
30.560	0	-	-	-
30.060	6	500	360	83.3
29.500	13	560	420	80.0
29.430	14	70	60	70.0
29.350	15	80	60	80.0
29.270	16	80	60	80.0
29.200	17	70	60	70.0
29.120	18	80	60	80.0
29.040	19	80	60	80.0
28.960	20	80	60	80.0
-	-	1600	1200	78.1 ± 4.7

Tab. 10

Messung des Retentat-Massestromes

m (g)
6273
6255
6285
6270

m (g)
6270
6309
6213
6336
6276 ± 36

Tab. 11

Energiebilanz

Messpunkt 1: Feed nach WAT

t (hh:mm:ss)	T (°C)
15:01:30	43.0
15:02:00	42.9
15:03:00	42.9
15:04:00	42.9
15:05:00	43.0
15:06:00	43.0
15:07:00	43.2
15:08:10	43.2
15:09:00	43.2
15:10:00	43.3
15:11:00	43.3
15:12:00	43.4

t (hh:mm:ss)	T (°C)
15:13:10	43.4
15:14:00	43.7
15:15:00	43.8
15:16:00	43.9
15:17:00	43.9
15:18:00	43.9
15:19:00	44.0
15:20:00	44.0
15:21:00	44.0
15:22:00	44.0
15:23:00	44.0
15:24:00	44.0
	43.5

Tab. 12

Messpunkt 2: KW ein

t (hh:mm:ss)	T (°C)
14:08:30	8.4
14:10:30	8.6
14:17:30	8.7
14:19:30	8.5
14:21:00	8.4
14:24:50	8.4
14:30:10	8.3
14:32:20	8.2
14:33:00	8.2
14:34:00	8.3

t (hh:mm:ss)	T (°C)
14:35:00	8.3
14:36:00	8.2
14:37:10	8.2
14:38:00	8.2
14:39:00	8.2
14:40:00	8.2
14:41:00	8.2
14:42:00	8.2
14:43:00	8.2
14:44:00	8.2
	8.3

Tab. 13

Messpunkt 3: Feed aus Tank

t (hh:mm:ss)	T (°C)
15:25:00	45.2
15:26:00	45.5
15:27:05	45.6
15:28:00	45.6
15:29:00	45.6
15:30:00	45.6
15:31:00	45.6
15:32:00	45.6

t (hh:mm:ss)	T (°C)
15:33:00	45.6
15:34:00	45.6
15:35:00	45.5
15:36:00	45.5
15:37:10	45.5
15:39:00	45.5
15:41:00	45.4
15:42:00	45.4
	45.5

Tab. 14

Messpunkt 4: Retentat

t	T
(hh:mm:ss)	(°C)
15:44:00	45.2
15:45:00	45.5
15:47:05	45.6
15:49:00	45.6
15:50:00	45.6
15:52:00	45.6
15:53:00	45.6
15:54:00	45.6

t	T
(hh:mm:ss)	(°C)
15:55:00	45.6
15:56:00	45.6
15:57:00	45.5
15:58:00	45.5
15:59:00	45.5
16:00:00	45.5
16:02:00	45.4
	45.6

Tab. 15

Messpunkt 5: Feed nach Heater

t	T
(hh:mm:ss)	(°C)
16:04:00	51.2
16:05:00	51.2
16:06:00	51.2
16:08:00	51.2
16:09:00	51.2
16:10:00	51.2
16:11:00	51.2

t	T
(hh:mm:ss)	(°C)
16:12:00	51.1
16:14:00	51.2
16:15:00	51.2
16:16:00	51.2
16:17:00	51.2
16:18:00	51.2
16:19:00	51.2
	51.2

Tab. 16

Messpunkt 6: KW aus

t	T
(hh:mm:ss)	(°C)
14:45:00	14.8
14:46:00	14.7
14:47:00	14.6
14:48:00	14.7
14:49:00	14.6
14:50:00	14.6
14:51:00	14.7

t	T
(hh:mm:ss)	(°C)
14:52:00	14.7
14:53:00	14.7
14:55:00	14.7
14:56:00	14.8
14:57:00	14.7
14:58:00	14.6
14:59:00	14.7
	14.7

Tab. 17

Messpunkt: Retentat vor Tank

t	T
(hh:mm:ss)	(°C)
16:21:00	46.0
16:23:00	46.2
16:24:00	46.1
16:25:00	46.1
16:26:00	46.0

t	T
(hh:mm:ss)	(°C)
16:28:00	46.0
16:29:00	45.9
16:30:00	45.9
16:31:00	45.9
	46.0

Tab. 18

Messung des Volumenstromes des Kühlsystems

V (m³)	t (hh:mm:ss)	DV (l)	Dt (s)	DV/Dt (l/min)
1.2952	12:52:00	-	-	-
1.3227	12:57:00	27.5	360	5.51
1.3799	13:07:15	57.2	420	5.58
1.4276	13:16:00	47.7	60	5.78
1.4947	13:28:00	67.1	60	5.59
1.5592	13:39:30	64.5	60	5.61
1.6293	13:52:00	70.1	60	5.61
1.6745	14:00:00	45.2	60	5.65
1.8812	14:36:30	206.7	2190	5.66
2.2744	15:46:00	393.2	4170	5.66
2.5154	16:28:30	241.0	2550	5.67
-	-	1220.2	12990	5.63 ± 0.07

Tab. 19

Prozessprotokolle

Chromatogramme

Datum	Zeit	GC-Nr.	m(Probe)	m(Std)	A(EtOH)	A(Std)	w(Probe)
10. 11.	-	1	-	-	9.2879E+7	-	-
	-	2	-	-	-	1.3665E+8	-
	-	3	-	-	9.3897E+7	-	-
	-	4	2.120	0.233	1.2326E+7	1.6352E+7	10.69%
	-	5	2.016	0.210	1.1344E+7	1.5093E+7	10.10%
	-	6	2.007	0.211	1.1520E+7	1.5208E+7	10.27%
	-	7	2.000	0.278	3.4498E+6	2.0608E+7	3.02%
	-	8	1.800	0.194	1.1642E+7	1.6286E+7	10.01%
	-	9	1.985	0.199	1.0282E+7	1.4480E+7	9.25%
	-	10	2.122	0.194	1.0502E+7	1.4829E+7	8.42%
	-	11	2.018	0.485	3.8340E+7	2.9393E+7	40.75%
	-	12	2.038	0.567	7.3372E+0	3.0475E+0	87.07%
	-	13	1.994	0.635	6.9260E+7	3.4998E+7	81.92%
	-	14	2.084	0.321	1.0146E+7	1.6471E+7	12.33%
	-	15	2.032	0.312	9.2486E+6	2.2380E+7	8.25%
	-	16	2.017	0.429	4.0156E+7	2.7452E+7	40.44%
	-	17	2.031	0.707	6.6033E+7	3.6679E+7	81.46%
	-	18	1.995	0.683	6.7954E+7	3.4988E+7	86.43%
11. 11.	-	19	2.101	0.237	1.15E+07	1.70E+07	9.98%
15. 11.	-	20	2.091	0.220	1.3251E+7	2.0068E+7	9.03%
	-	21	2.086	0.232	1.5173E+7	2.1710E+7	10.10%
	14:00	23	2.091	0.221	6.2303E+7	1.9332E+7	44.28%
		24	2.030	0.209	1.4101E+7	1.9448E+7	9.70%
	14:10	25	1.994	0.291	6.1583E+7	2.5813E+7	45.26%
		26	2.040	0.224	1.3597E+7	2.0912E+7	9.28%
	14:20	27	2.017	0.281	5.8455E+7	2.4395E+7	43.39%
		28	2.056	0.203	1.0579E+7	1.5816E+7	8.58%
	14:30	29	1.961	0.256	5.6803E+7	2.3152E+7	41.63%
		30	2.118	0.221	1.1890E+7	2.0067E+7	8.04%
	14:40	31	2.000	0.292	5.8521E+7	2.7450E+7	40.46%
		32	2.005	0.249	1.1317E+7	2.4378E+7	7.49%
	14:50	33	1.909	0.265	5.5202E+7	2.5616E+7	38.89%
		34	2.093	0.284	1.0274E+7	2.5872E+7	7.00%
	15:00	35	2.082	0.230	5.2015E+7	1.9825E+7	37.68%
		36	2.103	0.226	1.0235E+7	2.2180E+7	6.45%
	15:20	37	2.265	0.254	4.7387E+7	2.0567E+7	33.59%
		38	2.090	0.245	8.2945E+6	2.2758E+7	5.55%
	15:40	39	1.965	0.205	4.5510E+7	2.0630E+7	29.92%
		40	2.353	0.293	6.9401E+6	2.3990E+7	4.68%
	16:00	41	1.986	0.257	3.7608E+7	2.3588E+7	26.82%
		42	2.169	0.228	5.7604E+6	2.0270E+7	3.88%
	16:20	43	2.001	0.228	3.5441E+7	2.2813E+7	23.01%
		44	2.018	0.237	4.8653E+6	2.3102E+7	3.22%
	16:40	45	2.041	0.256	2.9673E+7	2.4059E+7	20.11%
		46	2.036	0.221	3.7067E+6	2.0153E+7	2.60%
	17:00	47	1.906	0.297	2.3750E+7	2.7951E+7	17.21%
		48	2.061	0.238	3.1542E+6	2.2584E+7	2.10%
	17:20	49	2.083	0.221	2.0161E+7	1.9518E+7	14.25%
		50	2.232	0.293	2.6082E+6	2.6538E+7	1.68%
16. 11.	-	51	2.133	0.225	1.4293E+7	1.9979E+7	9.81%
	-	52	1.951	0.233	1.2943E+7	2.0912E+7	9.61%
	12:00	53	1.923	0.249	6.0352E+7	2.3736E+7	42.80%
		54	1.984	0.233	1.3404E+7	2.1765E+7	9.40%

	12:20	55	2.054	0.287	5.3419E+7	2.2935E+7	42.30%
		56	1.965	0.221	1.3287E+7	2.2037E+7	8.81%
	12:40	57	1.925	0.247	6.0043E+7	2.4756E+7	40.45%
		58	2.227	0.204	1.3278E+7	1.9427E+7	8.14%
	13:00	59	2.062	0.224	5.7192E+7	2.1734E+7	37.16%
		60	2.211	0.237	1.2008E+7	2.2598E+7	7.40%
	13:20	61	2.090	0.242	5.3962E+7	2.3101E+7	35.16%
		62	1.947	0.229	1.0344E+7	2.3635E+7	6.69%
	13:40	63	1.993	0.248	5.3056E+7	2.4935E+7	34.42%
		64	2.018	0.216	9.3687E+6	2.1275E+7	6.13%
	14:00	65	2.062	0.256	4.8443E+7	2.3782E+7	32.87%
		66	2.097	0.230	8.6758E+6	2.1769E+7	5.68%
	14:20	67	2.017	0.314	4.4015E+7	2.8591E+7	31.15%
		68	2.012	0.229	8.0579E+6	2.2803E+7	5.23%
	14:40	69	2.223	0.283	4.5213E+7	2.5649E+7	29.17%
		70	2.073	0.212	7.6844E+6	2.1583E+7	4.73%
	15:00	71	2.008	0.427	3.9893E+7	3.9007E+7	28.27%
		72	2.002	0.224	6.6172E+6	2.2870E+7	4.21%
	15:20	73	2.032	0.273	4.1001E+7	2.7120E+7	26.40%
		74	2.103	0.248	5.9557E+6	2.3662E+7	3.86%
	15:40	75	1.956	0.217	3.7298E+7	2.2458E+7	23.95%
		76	2.082	0.337	5.0480E+6	3.1092E+7	3.42%
	16:00	77	2.014	0.263	3.2339E+7	2.4684E+7	22.24%
		78	2.027	0.256	4.8025E+6	2.5486E+7	3.09%
17. 11.	-	81	2.006	0.193	1.5752E+0	2.1696E+0	9.08%
	-	84	2.201	0.265	1.6873E+7	2.5367E+7	10.41%
	11:00	87	2.101	0.226	7.6041E+7	2.3957E+7	44.38%
		88	2.079	0.236	1.6758E+7	2.5643E+7	9.64%
	11:20	89	1.993	0.265	7.3107E+7	2.8995E+7	43.58%
		95	2.028	0.250	1.5475E+7	2.6302E+7	9.43%
	11:40	96	2.040	0.219	7.3059E+7	2.3260E+7	43.83%
		97	2.198	0.235	1.6574E+7	2.4332E+7	9.47%
	12:00	98	1.989	0.269	6.6677E+7	2.6890E+7	43.59%
		99	2.093	0.302	1.4323E+7	2.8202E+7	9.53%
	13:20	100	2.056	0.307	6.4284E+7	3.0233E+7	41.27%
		102	2.120	0.219	1.3079E+7	2.0032E+7	8.77%
	13:40	103	2.059	0.236	6.8106E+7	2.5095E+7	40.44%
		107	2.164	0.226	1.3668E+7	2.0893E+7	8.88%
	14:00	108	2.066	0.236	6.9574E+7	2.5642E+7	40.29%
		112	2.147	0.218	1.4748E+7	2.1956E+7	8.87%
	14:20	113	2.031	0.221	6.2751E+7	2.2519E+7	39.41%
		114	2.034	0.206	1.5237E+7	2.2944E+7	8.74%
18. 11.		115	1.918	0.224	1.1966E+7	2.4212E+7	7.50%
		116	2.146	0.243	1.7393E+7	2.5690E+7	9.97%
	12:40	117	2.186	0.299	6.5761E+7	3.1087E+7	37.61%
		118	2.092	0.229	1.7106E+7	2.6002E+7	9.36%
	13:00	119	2.014	0.256	6.5608E+7	2.7797E+7	39.00%
		120	2.082	0.213	1.6289E+7	2.3717E+7	9.13%
	13:20	121	2.040	0.206	6.7769E+7	2.2917E+7	38.82%
		122	2.163	0.310	1.4741E+7	2.9912E+7	9.18%
	13:40	123	1.980	0.243	6.5926E+7	2.7312E+7	38.51%
		124	2.058	0.207	1.4923E+7	2.1987E+7	8.87%
	14:00	125	2.012	0.211	6.2771E+7	2.2416E+7	38.17%
		126	2.204	0.210	1.4666E+7	2.0812E+7	8.73%
		128	2.259	0.100	1.6655E+7	1.1210E+7	8.55%

		129	2.081	0.245	1.4571E+7	2.5616E+7	8.71%
23. 11.		130	-	-	1.0733E+7	-	-
		131	-	-	1.1793E+0	-	-
		132	-	-	1.4420E+7	-	-
		133	-	-	1.5921E+7	-	-
		134	2.056	0.201	1.6589E+7	2.1696E+7	9.72%
		135	2.056	0.201	1.5683E+7	2.0594E+7	9.68%
		136	2.056	0.201	1.6377E+7	2.1497E+7	9.68%
		137	2.053	0.218	1.5694E+7	2.2381E+7	9.68%
		138	2.053	0.218	1.5248E+7	2.1773E+7	9.67%
		139	-	-	2.0180E+5	-	-
		140	-	-	2.3417E+6	-	-
24. 11.	15:04	141	2.172	0.219	2.2242E+5	2.0966E+7	0.14%
		142	1.979	0.254	1.2742E+7	2.7365E+7	7.77%
	15:19	143	2.055	0.215	1.0779E+7	2.2127E+7	6.63%
		144	2.060	0.234	6.1773E+7	2.3388E+7	39.00%
	15:30	145	2.066	0.205	1.02E+07	2.1263E+7	6.17%
		146	2.059	0.255	6.1752E+7	2.6087E+7	38.11%
	15:43	147	2.135	0.238	9.0393E+6	2.3666E+7	5.53%
		148	2.043	0.221	5.6166E+7	2.1917E+7	36.03%
	15:57	149	2.227	0.238	8.0583E+6	2.3032E+7	4.86%
		150	2.007	0.264	4.9724E+7	2.5224E+7	33.71%
	16:25	151	2.021	0.207	6.8228E+6	2.3518E+7	3.86%
		152	1.993	0.205	4.7996E+7	2.1770E+7	29.48%
	16:58	153	2.192	0.219	4.8201E+6	2.0596E+7	3.04%
		154	2.076	0.232	3.9112E+7	2.3015E+7	24.69%
	17:16	155	2.192	0.210	4.6704E+6	2.2005E+7	2.64%
		156	2.139	0.213	3.7737E+7	2.1259E+7	22.98%
	17:49	157	2.079	0.193	3.6056E+6	1.9151E+7	2.27%
		158	2.030	0.220	3.0703E+7	2.1781E+7	19.86%
25. 11.		151	2.211	0.241	9.0908E+6	1.3650E+7	9.44%
		152	2.128	0.214	1.8089E+6	1.2448E+7	1.90%
		153	2.019	0.211	1.9139E+6	1.3433E+7	1.94%
		154	2.098	0.225	2.2748E+7	1.1259E+7	28.17%
		155	1.953	0.232	2.9265E+7	1.4494E+7	31.18%
		156	1.993	0.454	2.1389E+7	2.3519E+7	26.93%
		157	1.988	0.394	2.1909E+7	1.8288E+7	30.86%
		158	2.042	0.307	1.6963E+7	1.6273E+7	20.37%
26. 11.		159	2.111	0.212	1.8437E+6	1.3098E+7	1.84%
		160	2.175	0.231	1.6499E+6	1.2248E+7	1.86%
		161	2.097	0.210	1.7478E+6	1.2148E+7	1.87%
		162	2.025	0.235	1.6280E+6	1.3304E+7	1.85%
		163	2.053	0.236	1.6484E+6	1.3180E+7	1.87%
		164	2.126	0.222	1.6537E+6	1.1989E+7	1.87%
		165	2.211	0.241	8.4238E+6	1.2416E+7	-
		166	1.988	0.394	2.4615E+7	2.1751E+7	-
		167	2.025	0.235	1.8475E+6	1.4610E+7	-

6.5. Literaturrecherche