

***Ein Beitrag zur Entwicklung und Erprobung der
organophilen Mikrofiltration für die
Prozesstechnik***

Dissertation
zur Erlangung des Grades des
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich - Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von
Markus Mohrdieck
M.Sc. Chemieingenieurwesen
Saarbrücken 2009

Tag des Kolloquiums: 17. April 2009
Dekan: Univ.-Prof. Dr.-Ing. S. Diebels
Prüfungsvorsitzender: Univ.-Prof. Dr.rer.nat. habil. U. Kazmaier
Berichterstatter: Univ.-Prof. em. Dr.-Ing. habil. H. Chmiel
 Univ.-Prof. Dr.rer.nat. habil. W.F. Maier
Akademischer Beisitzer: Dr.rer.nat. K. Hollemeyer

Begrenzt ist das Leben,

unendlich die Erinnerung.

Diese Arbeit widme ich meinem Vater,

(Dieter Mohrdieck, † 10. Apr. 2009, Pfullendorf)

und meinem Freund Martin Erhardt

(„Riamassl-Martl“, † 15. Feb. 2008, Garmisch-Partenkirchen).

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Dezember 2003 und Dezember 2007 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Gesellschaft für umweltkompatible Prozeßtechnik mbH i.L. (upt GmbH i.L.) in Saarbrücken, einem An-Institut des Lehrstuhls für Prozesstechnik der Universität des Saarlandes. Ich möchte mich bei jenen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen des Instituts bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein gebührender Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. H. Chmiel, Emeritus des Lehrstuhls für Prozesstechnik und vormals wissenschaftlicher Direktor der upt. Vielen Dank für die Betreuung der Arbeit und die Schaffung der sehr guten Arbeitsmöglichkeiten. Weiterhin danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.nat. habil. W.F. Maier, dem Inhaber des Lehrstuhls für Technische Chemie an der Universität des Saarlandes, für die Begutachtung der Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. V. Mavrov danke ich für die wissenschaftliche Begleitung der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr.rer.nat. M. Willems für die Durchführung der chemischen Analysen. Herrn Dr.rer.nat. M. Koch vom Institut für Neue Materialien (INM), Saarbrücken danke ich für die umfangreichen werkstofftechnischen Analysen. Bei meinen ehemaligen Diplomanden Hr. Dipl.-Ing. FH T. Fehr (Fresenius AG, St.Wendel) und Fr. Dipl.-Ing. FH M. Geiger (Voith ISE GmbH, Wesseling), möchte ich mich für die Unterstützung bei den zahlreichen Untersuchungen bedanken. Ferner bedanke ich mich bei Fr. cand. Dipl.-Chem. M. Roth (Universität des Saarlandes), die in besonders akribischer Weise die Kontaktwinkelmessungen im Rahmen ihrer Studiennebentätigkeit durchführte.

Ein herzliches Dankeschön für die Zeit in Saarbrücken und die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen und aufheiternden privaten Gespräche - nicht nur am Mittagstisch im Mensa-Cafe - gehen an Dr.-Ing. Martin Kaschek, Dr.rer.nat. Sophia Kaufmann (geb. Schroller), Dr.-Ing. Bernhard Schlichter (mit Familie) und Dr.-Ing. Miriam Sartor. Meiner Schreibtischnachbarin Fr. Dipl.-Ing. FH Sylvie Verplancke danke ich sehr, für ihre stetige Unterstützung in meinen Bemühungen zu dieser Arbeit.

Dr.-Ing. Eric Bélières und seiner Frau Katrin mit den Kindern Yannik und Niklas danke ich in herzlicher Weise für die vielen aufheiternden Unternehmungen und unterstützenden Gespräche. Sie sind mir als Freunde ans Herz gewachsen.

Bei meiner Frau Tina sowie meiner Mutter bedanke ich mich in liebevoller und herzlicher Weise für ihre stetige Unterstützung. Sie haben mich unermüdlich mit Optimismus, Ansporn und Verständnis begleitet.

Vergelt's Gott

Kurzfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde ein wesentlicher Beitrag zur Entwicklung und Erprobung hydrophober Membranen für die Prozesstechnik erarbeitet. Für die Membrantechnik ist ein neuer nutzbarer Trenneffekt, basierend auf Grenzflächeneffekten zwischen Membran und organischem Lösemittel, identifiziert worden. Dafür ist die Bedingung $\phi > 90^\circ$ notwendig (notwendige Bedingung für die Retention des Wassers). Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Trennung von Emulsionen. Der Energiebedarf der Verfahrens ist abhängig vom Organikanteil in einer Emulsion. Aufgrund der geringen transmembranen Druckdifferenzen beträgt dieser ca. 0.02-0.3 kWh/m³ Filtrat (MF mit rein wässrigen Systemen: 2-20 kWh/m³ Filtrat). Es sind Emulsionsspaltungen bis ca. 5-10 Vol-% der Organikphase wirtschaftlich möglich, wobei eine reine Organikphase gewonnen wird.

Die Erprobung erfolgte anhand der industriell relevanten Fragestellung einer Biodieseltrocknung. Permeatqualitäten und Flüsse sind für eine Etablierung der Technologie sehr vielversprechend. Die Bilanzierung mit dem thermischen Konkurrenzverfahren deutet auf eine Energieeinsparung von 75 % hin. Ferner zeichnet sich das Membranverfahren durch den funktionellen Vorteil aus, dass damit Schleimstoffe aus dem Biodiesel zurückgehalten werden. In Anbetracht der vielversprechenden Ergebnisse und dem Trend zu nachhaltigen Produktionsprozessen sind die Grenzen für weitere Applikationen der organophilen Mikrofiltration heute noch nicht absehbar.

Abstract

Within the frame of this work a contribution in development and proving of hydrophobic membranes was done. A novel separation effect was identified, based on boundary layer effects between the membrane and the organic solvent. For the effect the condition of $\phi > 90^\circ$ is necessary (essential condition for the water retention). The membrane process is especially useable for emulsion separations. The specific energy demand of the membrane process is dependent on the organic concentration in a emulsion. Due to the very low transmembrane pressure differences the energy demand lies between 0.02-0.3 kWh/m³ filtrate (MF with aqueous systems: 2-20 kWh/m³ filtrate).

The membrane process was proved in drying biodiesel due to the consequence that the evaporation technology can be substituted. The quality of the permeate and the fluxes are promising for an industrial establishment of the novel membrane process. Balancing the membrane process with the evaporation technology indicate a saving in energy demand of about 75 %. Thereby the membrane process has a functional advantage, named in retention of slime substances. Operations using classical biodiesel drying technology a subsequent separation step has to follow. In consideration of the promising results and the trend to sustainable production processes the frontier of possible new applications for this membrane process is not foreseeable.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Membrantechnik im Umfeld der Prozesstechnik	3
1.1.1	Einsatz hydrophober Membransysteme in der Prozesstechnik	4
1.1.2	Einsatz hydrophober Membransysteme in der industriellen Biotechnologie.....	6
1.2	Problemstellung	8
1.2.1	Stand der Technik bei der Phasentrennung	8
1.2.2	Zielsetzung der Arbeit und Vorgehensweise	10
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Membranprozesstechnik	11
2.1.1	Grundlagen der Membranprozesstechnik	11
2.1.2	Selektivität und Fluss von Membranprozessen.....	13
2.2	Mikrofiltration	14
2.2.1	Mikrofiltration mit organischen Lösemitteln (Stand der Technik)	14
2.2.2	Lösemitteltransport durch Porenmembranen	16
2.2.3	Lokaler Lösemittelfluss	17
2.2.4	Prozessführung bei der Mikrofiltration.....	19
2.2.5	Betriebsparameter der Mikrofiltration	20
2.2.5.1	Transmembrane Druckdifferenz	20
2.2.5.2	Rückhalt	20
2.2.5.3	Ausbeute und Aufkonzentrierung	21
2.2.5.4	Energiebedarf	21
2.3	Fluidodynamik und Stofftransport über der Membranen.....	22
2.3.1	Stoffübergang	23
2.3.2	Tubular-Pinch-Effekt	24
2.4	Membranfouling	27
2.4.1	Foulingmechanismen	28
2.4.2	Foulingkontrolle	29
2.5	Polymersorption	31
2.5.1	Flory-Huggins-Sorption	31
2.5.2	Löslichkeitsparameter	31
2.6	Emulsionen	33
2.6.1	Stabilität von Emulsionen	33
2.6.2	Rheologie von Emulsionen	35
2.7	Benetzungsverhalten	37
2.7.1	Oberflächenbenetzung	37

Inhaltsverzeichnis

2.7.2	<i>Bestimmung des Kontaktwinkels</i>	39
2.7.3	<i>Kapillarität und Binnendruck</i>	40
2.7.4	<i>Kapillare Benetzungskinetik</i>	44
3	Experimentelles	47
3.1	<i>Versuchsanlagen</i>	47
3.1.1	<i>Laborversuchsanlagen</i>	47
3.1.1.1	<i>Untersuchung der Reinstoffpermeabilität</i>	47
3.1.1.2	<i>Oberflächenmodifizierung von Membranen</i>	48
3.1.2	<i>Experimentelle Bestimmung der Wasserpermeabilität</i>	49
3.1.3	<i>Technikumsanlage zur Membranfiltration</i>	51
3.2	<i>Materialien und Methoden</i>	54
3.2.1	<i>Membranen</i>	54
3.2.1.1	<i>Polymermembranen aus Polypropylen (PP)</i>	54
3.2.1.2	<i>Keramikmembranen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3)</i>	56
3.2.2	<i>Membrancharakterisierung</i>	57
3.2.2.1	<i>Porengröße und der Porengrößenverteilung von Membranen</i>	57
3.2.2.2	<i>Strömungspotenzialmessungen</i>	58
3.2.2.3	<i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>	58
3.2.2.4	<i>Kontaktwinkelmessungen</i>	58
3.2.3	<i>Organische Substanzen</i>	59
3.2.3.1	<i>Ethyoleat (Ölsäure-Ethylester)</i>	59
3.2.3.2	<i>Biodiesel (Pflanzenöl-fettsäuremethylester)</i>	60
3.2.4	<i>Instrumentelle Analytik</i>	61
3.2.4.1	<i>Licht-Mikroskopie (LM)</i>	61
3.2.4.2	<i>Wasserbestimmung in organischen Lösemitteln</i>	61
3.2.4.3	<i>Tensid-Analytik</i>	62
3.2.4.4	<i>Charakterisierung von Tropfengrößenverteilungen</i>	62
3.2.4.5	<i>Charakterisierung der Viskosität</i>	63
4	Entwicklung und Auswahl organophiler Mikrofiltrationsmembranen	65
4.1	<i>Festlegung der Modulgeometrie</i>	65
4.2	<i>Entwicklung einer hydrophoben Membran auf Basis einer keramischen Hohlfaser</i>	67
4.2.1	<i>Auswahl der optimalen keramischen Hohlfasermorphologie</i>	68
4.2.2	<i>Oberflächenmodifikation von keramischen Hohlfasermembranen</i>	69
4.2.2.1	<i>Hydrophobisierung mit nanoskaligen PTFE</i>	70
4.2.2.2	<i>Hydrophobisierung mit Polypropylenglykol</i>	72
4.3	<i>Allgemeine Kriterien für die Membranauswahl</i>	77
4.3.1	<i>Porengrößenverteilung einer Membran</i>	77

4.3.2	<i>Anwendungen von Membranen im Life-Science</i>	78
4.4	<i>Membranauswahl für die organophile Mikrofiltration</i>	79
4.4.1	<i>Benetzungseigenschaften und kritische Tropfengröße</i>	80
4.4.2	<i>Auswahl der Porengröße für die organophile Mikrofiltration</i>	83
4.4.2.1	<i>Tropfengrößenverteilung von Emulsionen</i>	85
4.4.2.2	<i>Zusammenhang zwischen Fouling und Porengröße</i>	87
4.4.2.3	<i>Rückhalt und Porengrößenverteilung der Membran</i>	88
4.4.3	<i>Lösemittelbeständigkeit</i>	91
5	<i>Charakterisierung der organophilen Mikrofiltration</i>	93
5.1	<i>Untersuchung der Reinstoffpermeabilität</i>	93
5.1.1	<i>Charakterisierung der PPG-modifizierten Keramikmembran</i>	93
5.1.1.1	<i>Untersuchung der Wasserpermeabilität</i>	93
5.1.1.2	<i>Untersuchungen der Organikpermeabilität</i>	95
5.1.2	<i>Charakterisierung der ausgewählten PP Membranen</i>	98
5.1.2.1	<i>Untersuchung der Wasserpermeabilität</i>	98
5.1.2.2	<i>Untersuchung der Organikpermeabilität</i>	99
5.1.2.3	<i>Permeabilität als Funktion der Temperatur und der Versuchsdauer</i>	100
5.1.3	<i>Zusammenfassung der Untersuchungen zur Reinstoffpermeabilität</i>	101
5.2	<i>Organophile Mikrofiltration zur Emulsionsspaltung</i>	103
5.2.1	<i>Konditionierung der organophilen Mikrofiltrationsmembranen</i>	103
5.2.2	<i>Trennung einer w/o-Emulsion mittels organophiler Mikrofiltration</i>	104
5.2.2.1	<i>Versuchsdurchführung</i>	105
5.2.2.2	<i>Ergebnisse der Untersuchungen</i>	105
5.2.3	<i>Rückhalt in Abhängigkeit des transmembranen Druckes</i>	108
5.2.4	<i>Emulsionsspaltung mit hydrophobisierter Keramikmembran</i>	110
5.2.5	<i>Emulsionsspaltung in Anwesenheit von Tensiden</i>	111
5.2.5.1	<i>Versuchsdurchführung</i>	112
5.2.5.2	<i>Ergebnisse der Untersuchung</i>	112
5.2.6	<i>Emulsionsspaltung in Anwesenheit von suspendierten Partikeln</i>	115
5.2.6.1	<i>Versuchsdurchführung</i>	115
5.2.6.2	<i>Ergebnisse der Untersuchung</i>	116
5.2.6.3	<i>Ausblick auf eine fermentative Biotensidproduktion</i>	118
5.3	<i>Verfahrenstechnische Reflexion der organophilen Mikrofiltration</i>	120
5.3.1	<i>Lokale Drücke und lokale Lösemittelflüsse</i>	120
5.3.2	<i>Tubular-Pinch-Effekt und Koaleszenz</i>	122
5.3.3	<i>Modellbildung zur Emulsionsspaltung</i>	124
5.3.4	<i>Ableitung aus der verfahrenstechnischen Reflexion</i>	126

Inhaltsverzeichnis

6 Biodieseltrocknung mittels organophiler Mikrofiltration	127
6.1 Einleitung	127
6.2 Herstellung von Biodiesel.....	127
6.2.1 Umesterung von Pflanzenölen zu Biodiesel	127
6.2.2 Waschung und thermische Trocknung von Biodiesel.....	129
6.3 Problemstellung und Zielsetzung für die oMF.....	130
6.3.1 Problembeschreibung	130
6.3.2 Zielsetzung für die Untersuchungen mit der organophilen Mikrofiltration	131
6.4 Technikumsuntersuchungen	132
6.4.1 Versuchsdurchführung	132
6.4.2 Membranauswahl.....	132
6.4.3 Charakterisierung des Biodiesel (PME)	133
6.4.4 Ergebnisse der Technikumsuntersuchungen bei T=30 °C	134
6.4.5 Ergebnisse der Technikumsuntersuchungen bei T=20 °C.....	136
6.4.6 Ergebnisse einer Langzeituntersuchung im Technikumsmaßstab	139
6.5 Ergebnisbewertung für einen Verfahrensvergleich.....	142
6.5.1 Energiebetrachtungen zur membrangestützten Trocknung	142
6.5.2 Energiebetrachtungen zur thermischen Trocknung von Biodiesel.....	144
6.5.3 Verfahrensvergleich	146
6.5.4 Verfahrensvorschlag und dessen Wirtschaftlichkeitsanalyse	146
7 Zusammenfassung, Abschlußbetrachtung und Ausblick.....	149
7.1 Zusammenfassung	149
7.2 Abschlußbetrachtung.....	152
7.3 Ausblick auf weitere Anwendungen der oMF	153
8 Literaturverzeichnis.....	157
9 Anhang	173
A-1. Vergleich unterschiedlicher Modultypen	173
A-2. Trennbereiche druckgetriebener Separationsverfahren	173
A-3. Kenngrößen von Membranprozessen	174
A-4. Graphical User Interface der Pilotanlage für MSR	174
A-5. Viskosität der Reinstoffe als Funktion der Temperatur.....	175
A-6. Wandschubspannung über einer Hohlfasermembran	175
A-7. Porengrößenverteilung ZrO ₂ -Monokanalmembran.....	176
A-8. Ausschnitt aus der Biodiesel-Europäernorm EN 14214.....	176
A-9. Prinzip der Penetration von Fluiden in Kapillaren	177

Symbolverzeichnis

Lateinische Zeichen

Symbol	Einheit	Physikalische Größe
A_M	[m ²]	Membranfläche
a	[-]	Aktivität
a	[1/s]	kinetischer Parameter der Aimar'schen Gleichung
b	[m ² / (bar s)]	thermodynamische Beweglichkeit
CF	[-]	Aufkonzentrierungsfaktor
c	[g/L], [mol/L]	Konzentration
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
DML	[-]	Dimensionslose Membranladung
d	[m]	Durchmesser
d_h	[m]	hydraulischer Durchmesser
E	[kWh/m ³]	spez. Energiebedarf
F	[N]	Kraft
h	[m], [mm]	(Steig)Höhe
Δh	[kJ/mol]	Verdampfungsenthalpie
J	[L/(m ² h)]	spez. Permeatfluss
K_M	[€/m ²]	spezifischer Membran- oder Modulpreis
k	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
L_P	[L(m ² hbar)]	Permeabilität
l_M	[µm]	Membrandicke
n	[-]	Anzahl
p	[bar]	Druck
p_i	[bar]	Innendruck
p_a	[bar]	Außendruck
Δp	[bar]	Druckdifferenz
Δp_z	[bar]	Druckverlust Zirkulation
P	[kW]	Leistung

Symbolverzeichnis

R	[-]	Rückhalt
R_M	[1/m]	Membranwiderstand
$R_0(t)$	[1/m]	dyn. Membranwiderstand
R_O	[1/m]	Foulingwiderstand im Adsorptionsgleichgewicht
r	[μm], [m]	Radius (Porenradius)
S	[-]	binäre Selektivität
S	[$(\text{mol bar})/\text{m}^2$]	Löslichkeits- bzw. Sorptionskoeffizient
T	[K]	Thermodynamische Temperatur
t	[sek], [min], [h]	Zeit
u	[$\text{m}^2/(\text{Vs})$]	Ionenbeweglichkeit im elektrostat. Feld
\dot{V}_F	[m^3/h]	Feed-Volumenstrom
\dot{V}_P	[m^3/h]	Permeat-Volumenstrom
\dot{V}_Z	[m^3/h]	Volumenstrom der Zirkulation (i.d.R. der Feed-Volumenstrom)
\tilde{V}	[cm^3/mol]	Molares Volumen
v_F	[m/s]	Filtrationsgeschwindigkeit
w	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit
\bar{w}	[m/s]	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
x	[mol/mol]	Stoffmengenanteil (im Feed)
x	[m]	Ortskoordinate
X	[mol/ m^2]	effektive Ladungsdichte
y	[mol/mol]	Stoffmengenanteil (im Permeat)
z	[-]	(Ionen)Wertigkeit
Z	[-]	McLaughin-Parameter (Glg. 2.25, 2.26)
Z	[-]	Zirkulationszahl (Glg. 2.18), $Z = \dot{V}_Z/\dot{V}_P$

Griechische Zeichen

Symbol	Einheit	Physikalische Größe
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
Δ	[-]	Differenz
δ	[μm]	Grenzschichtdicke

δ	$[(\text{MPa})^{0.5}]$	Löslichkeitsparameter
ε	[\cdot]	Porosität
ε_r	[\cdot]	Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon_r (\text{PP})=2.1$, $\varepsilon_r (\text{Al}_2\text{O}_3)=7$)
η	[mPa s]	dyn. Viskosität
η_r	[\cdot]	rel. Viskosität
η_{Pumpe}	[\cdot]	Pumpenwirkungsgrad
ν	[m^2/s]	kinematische Viskosität
ρ	[kg/m^3]	Dichte
σ	[mN/m]	Oberflächenspannung
σ_e	[As/m^2]	Oberflächenladungsdichte
τ	[Pa]	Schubspannung
ϕ	[$1/\text{m}^2$]	Koeffizient lokaler Fluss
ϕ	[\cdot]	Ausbeute
ϕ	[\cdot]	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
ϕ	[\cdot]	Volumenanteil
φ	[V]	elektrostat. Potenzialdifferenz
φ	[\cdot]	Kontaktwinkel
χ	[\cdot]	Wechselwirkungsparameter (Solvent-Polymer)

Abkürzungen

BAS	Natriumdodekylbenzolsulfonat (Tensid)
cdw	cell dry weight
CFM	ceramic flat membrane
EPS	extrazellulare polymere Substanzen
k.D.V.	keine Daten verfügbar
k.M.d.	keine Messung durchgeführt
oMF	organophile Mikrofiltration
PD	Packungsdichte
PDMS	Polydimethylsiloxan
POT	Pay-out-time (Amortisationszeit)

Symbolverzeichnis

ROI	Return-of-invest (Kapitalrückflusszeit)
TMP	transmembraner Druck
SFO	sun flower oil
WDT	Wasserdampftafel

Indizes

A	Auftrieb
a	außen
atm	Atmosphäre
d	dampfförmig
d	dispers
diff	diffusiv
F	Feed
fl	flüssig
g	gasförmig
h	hydrogen
i	Komponente i
i	innen
j	Komponente j
O	Öl / lipophile Phase
p	polar
poly	Polymer
K	Konzentrat
k	kontinuierlich
k	konvektiv
k	kapillar
konv	konvektiv
krit	kritisch
L	Laplace (Binnen)
M	Membran

P	Permeat
P	Partikel
R	Retentat, Konzentrat
S	Schlepp
s	solid (fest)
T	Tropfen
T	Tangential
TK	Triebkraft
tot	total
tm	transmembran (Feed/Retentat – Permeat)
W	Wand
W	Wasser

Dimensionslose Kennzahlen

Ca	Kapillar-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
We	Weber-Zahl

Natur-Konstanten

e	$1.602 \cdot 10^{-19}$ As	Elementarladung
F	96500 As mol $^{-1}$	Faraday-Konstante
g	9.81 m/s 2	Erdbeschleunigung
k _B	$1.38 \cdot 10^{-23}$ J K $^{-1}$	Boltzmann-Konstante
N _A	$6.023 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$	Avogadro-Konstante (Anzahl der Teilchen pro Mol)
R	8.314 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$	universelle Gaskonstante
ϵ_0	$8.8542 \cdot 10^{-12}$ As V $^{-1}$ m $^{-1}$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums

1 Einleitung

Die Gesellschaft des 21. Jahrhunderts steht infolge globaler Veränderungen menschlicher Lebensumstände vor großen Herausforderungen [MEADOWS ET.AL. 1992, VON WEIZÄCKER ET.AL. 1997]. Problemfelder sind das starke *Bevölkerungswachstum*, das *Nord-Süd-Gefälle*, der *Raubbau der Rohstoff- und Energiereserven* und der *Treibhauseffekt* [JEROMIN 1994]. Vor diesem Hintergrund gewinnt besonders die Erschließung regenerativer **Energiequellen** und die Umstellung der bisherigen **Rohstoffquellen** große Bedeutung. Beide basieren derzeit noch in starkem Maße auf der Ausbeutung fossiler Rohstoffe wie Kohle und Erdöl und sind die Hauptursache für den Treibhauseffekt [KALTSCHMITT UND HARTMANN 2001]. Die Momentaufnahme zeigt bereits eine signifikante Erderwärmung infolge der steigenden Kohlendioxidkonzentration in unserer Atmosphäre [CRUTZEN 1996].

Ein starker volkswirtschaftlicher Impuls für eine rasche Umstellung unserer bestehenden Energie- und Rohstoffquellen ist der **stetig steigende Rohölpreis** (Bild 1 a). Letzterer führt uns dabei besonders die Endlichkeit des Rohstoffs Erdöl vor Augen. Die Rohöl-Fördermengen (Bild 1 b) werden dem steigenden Bedarf der Weltbevölkerung ab einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr folgen können [MEADOWS ET.AL. 1992]. DITTMAYER ET.AL. 2006 rechnen ab dem Jahr 2015 mit einer dauerhaften Verknappung des Erdölangebotes. Infolge dessen wird in naher Zukunft mit Rohölpreisen von konstant über 100 € barrel¹ ausgegangen.

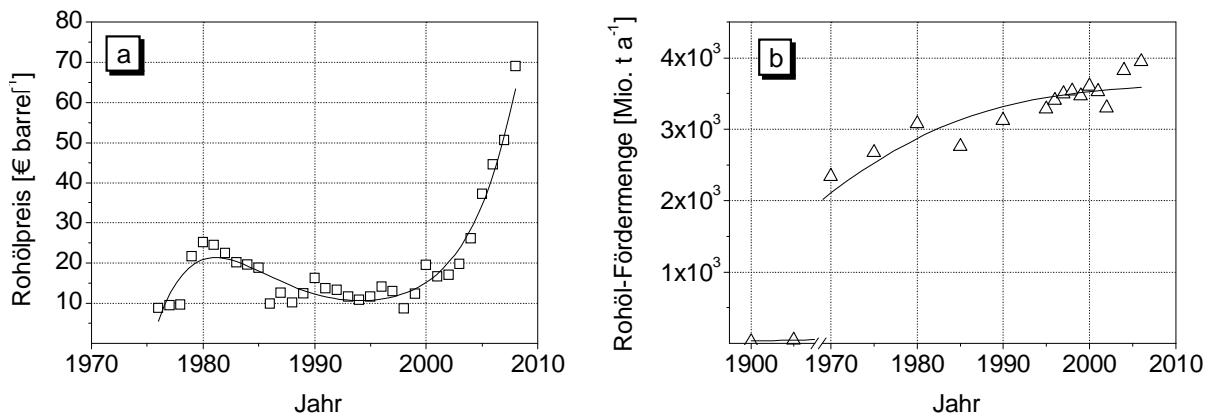


Bild 1: a) Rohölpreisentwicklung der Marke Brent Crude Oil [BP statistical review of world energy (www.bp.com)] und b) weltweite Rohölfördermenge [DITTMAYER ET.AL. 2006].

Besondere Bedeutung bei der Umstellung von den fossilen C-Quellen als Energie- und Rohstofflieferant erhalten die **nachwachsenden Rohstoffe** (kurz NawaRo) [BUSCH ET.AL. 2006, KAMM ET.AL. 2006, REINHARDT ET.AL. 2006]. Zurzeit stammen ca. 12% (ca. 2.5 Mio. t) der in Deutschland chemisch oder biotechnisch produzierten Wertstoffe aus NawaRo, wobei mengenmäßig die Fette und Öle dominieren [NACHHALTIGKEIT 2005]. Erklärtes Ziel der europäischen Union ist eine Erhöhung der Produktmenge aus NawaRo auf 20-25% bis zum Jahr 2020 [SUSCHEM 2006].

Die Substitution bestehender rohölbasierter Herstellungsverfahren mit neuen – auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden – Prozessen wird in naher Zukunft hauptsächlich von einem oder mehreren der folgenden Kriterien abhängig sein [nach BERGSTEDT 2003]:

- Geringere spezifische Investitionskosten,
- geringere spezifische Rohstoff-, Energie-, Entsorgungskosten,
- geringere Verfügbarkeitsrisiken bei Ver- und Entsorgung,
- höhere Produktreinheiten durch höhere Selektivität,
- kleinere wirtschaftliche Mindestproduktionskapazität,
- sichere Prozessbedingungen,
- geringere Aufarbeitungskosten durch **innovative Trenn- und Prozesstechnik**.

Die Herstellung chemischer Produkte aus NawaRo ist eng mit der industriellen Biotechnologie verknüpft [HIRTH ET.AL. 2004, ULMER 2005, HIRTH 2007]. Letztere beinhaltet die sukzessive Umstellung der Rohstoffbasis auf Biomasse. Jedoch erfordert dies, insbesondere von der chemischen Industrie, einen **Paradigmenwechsel** in Bezug auf die anzuwendenden chemischen Reaktionen und Verfahren [SUSCHEM 2006, NUSSER ET.AL. 2007].

Chemische Verfahren sind meist kontinuierlich mit wenigen Reaktionsschritten bei den Basischemikalien und diskontinuierlich mit mehreren Reaktionsschritten bei den Fein- oder Spezialchemikalien [FESTEL ET.AL. 2004]. Als Rohstoffe dienen hauptsächlich C₂/C₃-Quellen (Erdöl und Erdgas). Die Ausbeute für die Wertstoffe ist meist hoch. Die Stoffstromseparation ähnlicher Stoffklassen erfolgt überwiegend mittels thermischer Trennverfahren mit geringen oder mäßigen Produktverlusten.

Biotechnische Verfahren sind in der Regel diskontinuierlich mit teilweise multiplen Reaktionen in einem Reaktor (der Zelle). Die Rohstoffe sind vorwiegend (C₆)_n-Quellen (NawaRo). In biotechnischen Reaktionsgemischen liegen die Wertstoffe verdünnt [CHMIEL 2006a] neben einer Vielzahl von Substanzen unterschiedlicher Stoffklassen vor (Verunreinigungen, Nebenprodukte, Substratreste) [STORHAS 2003]. Die Stoffstromseparation ist von mehreren Aufreinigungsschritten unter Einsatz eines großen Repertoire der Trenntechnik (mechanisch, chemisch, thermisch) gekennzeichnet. Mit jeder Prozessstufe ist ein Produktverlust verbunden [REIF UND SCHEPER 2006], weshalb die integralen Ausbeuten über den gesamten Prozess deutlich niedriger sind als bei chemischen Verfahren.

Die große technologische **Herausforderung für die Verfahrenstechnik** besteht darin, wirtschaftliche Prozesse für die **Stoffstromtrennung** bereitzustellen [CHMIEL 1991, BAUER UND SCHEMBECKER 2008], um u.a. gleichbleibende Produktreinheiten aus sich jahreszeitbedingt ändernder Zusammensetzung der NawaRo zu erzeugen. Da die auf dem Markt verfügbaren Tonnagen der NawaRo über ein Produktionsjahr betrachtet nicht konstant sein können, ist auch der Bedarf an **modularen Technologien**, die auf Produktionsschwankungsbreiten reagieren können, sehr groß. Als Konsequenz ergibt sich die Notwendigkeit zur Entwicklung fortschrittlicher Trennverfahren mit niedrigem Energieverbrauch, niedrigen Investitionskosten, großer Flexibilität und maximaler Trennleistung bei gleichzeitig hohen Standzeiten [DECHEMA 2004, SUSCHEM 2006]. Die Umstellung unserer Rohstoffquellen und der Erfolg biobasierter Verfahren wird wesentlich von den Verfahren und Prozessen der Produktisolierung und -reinigung bestimmt. Zur Lösung der vielfältigen Problemstellungen werden vor allem geeignete neue **Prozessplattformtechnologien** für die Stoffstromseparation bis in den technischen Maßstab entwickelt werden müssen [FLASCHEL UND SELL 2005, SUSCHEM 2006]. Eine **zentrale Rolle** übernimmt dabei unter anderem die **Membrantechnik**.

1.1 Membrantechnik im Umfeld der Prozesstechnik

Die Membrantechnik ist ein außerordentlich vielseitig einsetzbares Werkzeug zur Trennung von Stoffgemischen [OHLROGGE und EBERT 2006, BAKER 2004, MELIN und RAUTENBACH 2004, HIESH 1996] oder zur Optimierung von bestehenden Prozessen und Verfahren [CHMIEL und MAVROV 2004]. Für den produktionsintegrierten Umweltschutz (PIUS) sind die Membranverfahren bereits fester Bestandteil bei der Lösung vielfältiger Problemstellungen [CHMIEL ET.AL. 2006a, MALLEVIALLE ET.AL. 1996, NRW 2003, PINNEKAMP UND FRIEDRICH 2006]. Darüber hinaus weisen die Membranverfahren gegenüber herkömmlichen Prozessen meist noch **funktionelle Vorteile** auf [BRICKWEDDE UND SCHWAKE 2005] und nehmen bereits häufig eine zentrale Rolle als **Schlüssel- und Plattformtechnologie** bei der Verfahrensentwicklung und –optimierung ein.

Das bevorzugte Prozesslösemittel in der Membrantechnik ist nach wie vor das **Wasser**. Dort existieren mit Abstand die meisten Anwendungen [STRATHMANN UND CHMIEL 1985]. Für die Prozesswasser- aufbereitung [BÉLIÈRES 2002, WEBER 2001] und die Trinkwassergewinnung [SCHLICHTER 2003, SARTOR ET.AL. 2006] ist die Membranprozesstechnik seit langem ein sehr wichtiges Verfahren. Da in diesen Bereich die Umweltverträglichkeit und Energieeffizienz ein wichtiges Kriterium darstellt, sind Membranverfahren in der Behandlung von Wasser heute nicht mehr wegzudenken.

Die Produktion chemischer Stoffe bedarf jedoch organischer Lösemittel. Im Hinblick auf die Vision einer **biobasierten Wertstoffschöpfung** [BERGSTEDT 2003] wird den organischen Lösemitteln weiterhin eine bedeutende Rolle zukommen, da auch die biobasierten Produkte in der Regel **hydrophober Natur** sind. Es stellen sich somit andere Anforderungen in Bezug auf die chemische, thermische und mechanische Stabilität der Membransysteme als in der Wasseraufbereitung.

In den letzten 5-10 Jahren wurden Membranen mit verbesserten Transporteigenschaften und höherer chemischer wie thermischer Stabilität entwickelt (*Ultra-High-Free Volume Membranen, Mixed-Matrix-Membranen, Keramikmembranen, High-Flux-Membranen, organophile NF-Membranen*), wodurch sich neue, potentielle Anwendungsfelder erschlossen [NUNES UND PEINEMANN 2006, WENTEN 2002]. Parallel dazu wurden verbesserte Membranmodulkonzepte realisiert (*Vollkeramikhohlfasermodul, Submerged hollow fibre modules, CFM module*). Neuere Erkenntnisse aus der Polymerchemie ermöglichen es zudem, Membranen mit definierten Eigenschaften – Porengröße, Hydrophobizität/Hydrophilizität, Stabilität, Druckwiderstand, Ionenspezifität, Sterilisierbarkeit herzustellen [LÜTZ ET.AL. 2005].

Der weitere und stetige Erfolg der Membrantechnik – insbesondere mit Membranen in Lösemittelapplikationen - wird in erster Linie davon abhängen, ob die Anforderungen der Marktes schnell und konkurrenzfähig in den industriellen Maßstab überführt werden können, um sich dort zu bewähren.

1.1.1 Einsatz hydrophober Membransysteme in der Prozesstechnik

Den vielfältigen Trennproblemen - speziell mit den organischen Substanzen - muss eine zahlreiche Auswahl an möglichen Membranmaterialien gegenüber gestellt werden. Daher liegt im Vergleich zu den hydrophilen Membranen noch ein unzureichender Fortschritt vor, so wie zum Beispiel in der organophilen Pervaporation oder der organophilen Membranfiltration. Kompetitive Membranen und Modulkonzepte liegen noch nicht vor. Das hat u.a. zur Folge, dass Verfahren designt werden, deren Wartung, Folgekosten, Leistungsfähigkeit und Stabilität ungenügend sind. Daraus entstand dann vor allem eine große Skepsis in der chemischen Industrie gegenüber Membranprozessen.

Die Applikationen mit hydrophoben Membranen decken zur Zeit hauptsächlich die folgende Trennoperationen ab:

- **Hydrophobe Membrankontaktoren**
 - Raumluftbefeuchtung in Gebäuden
 - Adsorptionskälteaggregat [SCHAAL 2008]
 - Produktextraktion [RIEDL 2003, MAXIMINI 2004]

Membrankontaktoren aus PTFE werden bei der Befeuchtung von Luft in Klimaanlagen eingesetzt. Das flüssige Wasser permeiert nicht durch die Membran sondern der Wasserdampf, der vom Luftstrom über der Membran abtransportiert wird (Gore-Tex Effekt). Die Raumklimatisierung mittels hydrophober Membranen ist heute Stand der Technik.

RIEDL und RAISER 2008 setzen hydrophobe Hohlfaserkontakteure (Liqui-Cel X40) für die Extraktion von Proteinen (BSA) und Peptiden (Lysozyme) aus Zweiphasensystemen erfolgreich ein. Mit Hilfe des neuartigen Verfahrens können sowohl die Zentrifugation als auch aufwendige Chromatographieschritte in der Aufarbeitung von Biomolekülen eingespart werden.

- **Gaspermeation**
 - Luftzerlegung [MELIN UND RAUTENBACH 2004 und 2007]
 - Trennung organischer Dämpfe und Gase [OHLROGGE ET.AL. 2006]
- **Pervaporation und Dampfpermeation** [RAUTENBACH 1997]
 - Organik aus Wasser- oder Organik aus Organik/Organik-Gemischen [YAHAYA 2008]
 - Aufarbeitung mizellärer Lösungen [GITTEL 2004]
 - Aromaabtrennung [MALTZAHN 2005]

Die Pervaporation ist überall dort interessant, wo konventionelle, thermische Trennprozesse aufgrund eines ungünstigen Verlaufes des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts energetisch sehr aufwendig arbeiten. Darüber hinaus dient die Pervaporation zur selektiven Entfernung von Primärprodukten bei gleichgewichtslimitierenden Folgereaktionen. Auf dem Markt hat sich besonders PDMS für hydrophobe Pervaporationsmembranen etablieren können. Dieses *universelle* hydrophobe Polymer kann großtechnisch und damit kostengünstig hergestellt werden und besitzt zudem noch den Vorteil, dass diverse PDMS-Systeme existieren, welche bei Raumtemperatur polykondensieren (Dehesiv-Systeme, Wacker-

Chemie AG). Einen detaillierten Überblick über den Einsatz der Pervaporation in der Industrie - speziell der hydrophoben Pervaporation - erfolgt bei *MOHRDIECK 2004*.

- **Membrankoaleszenz** [*HOFFMANN 1999*]
 - Emulsionsspaltung [*CHMIEL 2002*]
- **Organophile Ultrafiltration / Nanofiltration** [*LIVINGSTON ET.AL. 2006*]
 - Katalysatorrückgewinnung [*BAUMGARTEN ET.AL. 2007*]
 - Polymerfraktionierung [*EBERT ET.AL. 2006a*]

Ein derzeit hochaktuelles FuE Gebiet ist die Filtration mit organischen Lösemitteln. Die organophile Ultrafiltration und speziell die organophile Nanofiltration stehen hier im Zentrum der Entwicklungsarbeiten [*DECHEMA 2007*]. Potenzielle Anwendungen lassen sich in nahezu allen Industriezweigen finden (siehe Tabelle 1).

Dabei geht es meist um Applikationen für de-bottlenecking, Energiekostenminimierung und Vermeidung umweltschädlicher Hilfsstoffe. Es existieren bereits lösemittelbeständige Membranmodule auf Polymerbasis mit NF Trenncharakteristik (z.B. SelRO Membranen, KOCH MembraneSystems), sie erfüllen jedoch nicht alle an sie gestellten Anforderungen [*EBERT ET.AL. 2006a*]. Ebenso verhält es sich mit hydrophobisierten keramischen NF-Membranen, die für die Rückgewinnung von Edelmetall-Katalysatoren getestet wurden [*VOIGT 2005, DECHEMA 2007*]. Organophile NF-Membranen eignen sich u.a. auch für die Aufarbeitung der teuren „ionischen Flüssigkeiten“, die einige attraktive Eigenschaften für die Prozessindustrie aufweisen [*KRÖKEL 2005*].

Tabelle 1: Potenzielle Anwendungen der nicht-wässrigen Nanofiltration [*EBERT ET.AL. 2006a*].

Chemische Industrie	- Rückgewinnung / Rezyklierung von Katalysatoren - Polymerfraktionierung
Lebensmittelindustrie	- Reinigung von Speiseöl - Aufkonzentrierung von Stärke und Zucker
Petrochemie	- Aufkonzentrierung von Erdölfractionen - Reinigung von Schmieröl
Metallindustrie	- Reinigung galvanischer Bäder
Pharmazeutische Industrie	- Abtrennung von Peptiden und Antibiotika

1.1.2 Einsatz hydrophober Membransysteme in der industriellen Biotechnologie

Membranprozesse sind in der belebten Materie für deren Vitalität und Vermehrung unentbehrlich. Es liegt daher nahe, dass technische Membranen in der industriellen Biotechnologie eingesetzt werden [CHARCOSSET 2006, CHMIEL 1993]. Bild 2 zeigt, wie sich Membranen für biotechnische Verfahren einsetzen lassen.

Als Motivation für die Integration der Membrantrennverfahren in biotechnische Prozesse werden von CHMIEL 2006a und TAKORS 2004 genannt:

- Erhöhung der Biokatalysatorkonzentration (Zelldichte) und dadurch bedingte Steigerung der Produktivität
- Vermeidung der Produktinhibierung durch zeitnahe Produktisolierung
- Elimination toxischer Komponenten
- Vermeidung von Produktabbau und Produktverlust
- Verringerung der Anzahl von Aufreinigungsschritten

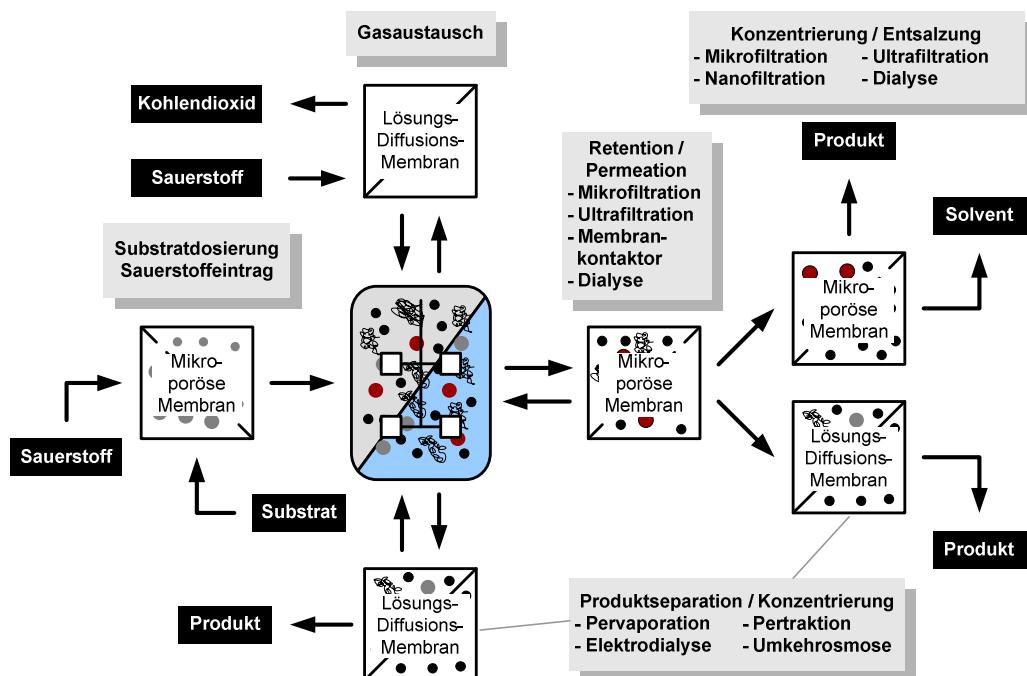


Bild 2: Möglichkeiten der Verwendung von Membranverfahren in der Biotechnologie [modifiziert nach LÜTZ ET.AL. 2005].

Für die Integration von (Membran)trennverfahren zum Zwecke der Produktisolierung haben sich in der Bioprozesstechnik die englischen Begriffe **Downstream Processing** (DSP) und **In-Situ Product Removal** (ISPR) etabliert [CHMIEL 2006a]. Haupthindernisse bei der Etablierung von integrierten Prozessen sind die hohe Anlagenkomplexität, die hohen Investitionskosten und teils die geringe Erfahrung mit diesen Verfahren. STARK UND VON STOCKAR 2003 diskutieren auf Basis einer sehr umfangreichen Literaturstudie den Zusammenhang zwischen der Aufarbeitungskonfiguration und der Anlagenkomplexität. Sie stellen insbesondere für **Mehrphasen- und Emulsionsprozesse** unter Verwendung heutiger Membransysteme **hohe Verfahrenskomplexitäten** fest.

Bei organischen Produkten die im Kulturmedium gelöst vorliegen, haben sich Verfahren mit Lösungs-Diffusionsmembran bewähren können. So setzt *MALTZAHN* 2005 die organophile Pervaporation zur In-Situ Isolierung von 2-Phenylethanol (Rosenaroma) ein und erzielt je nach Prozessführung Produktivitätssteigerungen um den Faktor 4. Von der prozessintegrierten Abtrennung des Ethanols mittels hydrophober Pervaporation bei der Ethanolfermentation berichtet *GUDERNATSCH* 1989. Er setzte polymere Hohlfasermembranen auf Basis von Polysulfon ein, die mit PDMS beschichtet wurden. Neben der selektiven Isolierung des Ethanols aus der Fermenterbrühe erzielt er aufgrund der hohen Sauerstoffpermeabilität von PDMS gleichzeitig eine partielle Sauerstoffversorgung der Zellkultur.

Eines der zentralen Probleme vieler biotechnischer Synthesen ist die effiziente Zufuhr von Sauerstoff und Substrat. Die herkömmliche Zufuhr z.B. des O₂ in die Fermenterbrühe mittels Begasungsringen ist von zwei Limitierungen begrenzt. Zum einen der hydrodynamische Stress auf die Kultur, zum anderen die nicht ausreichende spezifische Phasengrenzfläche für den O₂-Transport zum Mikroorganismus. Werden mikroporöse Membranen mit Porendurchmessern < 0,8µm verwendet, erzeugt dies kleinste Gasblasen mit sehr großen Stoffaustauschflächen und geringer freigesetzter Energie. Vom Einsatz keramischer, in den Bioreaktor integrierter, Membranen berichten *MOHRDIECK UND SCHLICHTER* 2005. Mit diesen Membransystemen konnte *BECKER* 2006 in seinen Messungen k_{La}-Werte bis zu einem um den 130-fachen größeren Faktor im Vergleich zu einer Ringbegasung experimentell nachweisen.

GRUBER ET.AL. 1993, *CHMIEL UND MOHRDIECK* 2005 sowie *MOHRDIECK ET.AL.* 2007b entwickelten hydrophobe Lösungs-Diffusionsmembranen für den Gasaustausch bei der Biotensidproduktion ein. Das in der Fermenterbrühe von den Mikroorganismen gebildete CO₂ führt zu extremen Schaumproblemen während der Fermentation. Mittels selektiver Entfernung des CO₂ über eine im externen Kreislauf betriebene Membran kann die Schaumbildung fast vollständig unterdrückt werden. Gleichzeitig findet über die Membran eine partielle Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen statt.

Schwerlösliche Substrate wie z.B. Pflanzenöle dispergieren nur unter Zuführung von Energie, was jedoch zum hydrodynamischen Stress beiträgt. Membranen können zur kontrollierten Dosierung von Substraten verwendet werden [*CHMIEL* 2006b, *DHARIWAL* 2007]. Am Beispiel der Herstellung von Biotensiden konnten *DHARIWAL ET.AL.* 2007 und 2008 demonstrieren, dass das Pflanzenöl feinst dispers mittels mikroporöser Membran in die Fermenterbrühe eingebracht werden kann. Die Autoren demonstrierten darüber hinaus die Möglichkeiten einer eleganten Prozesskontrolle. Wird zur Substratdosierung bei der Biotensidproduktion eine feinst disperse Emulsion erzeugt, stellen die Mikroorganismen die Produktion der Biotenside ein. Übertragen auf die mikrobielle Herstellung von PHA (Polyhydroxyalkan) mittels *Pseudomonas aeruginosa* konnte so die Überproduktion grenzflächenaktiver Tenside (Rhamnolipide) und das durch sie verursachte exzessive Schaumproblem unterdrückt werden.

Die Membrantechnik übernimmt in der Biotechnologie neben den Funktionen der Produktisolierung noch wichtige Funktionen wie Gasaustausch und Substratdosierung. All dies unter dem Anspruch der Prozessoptimierung oder der Entwicklung konkurrierender Prozesse. Im Zusammenhang mit Membrantechnik sollte daher von **(Integrated) Membrane Assisted Process Intensification (MAPI)** gesprochen werden.

1.2 Problemstellung

Trennaufgaben mit **Emulsionen** finden sich in allen industriellen Branchen und es besteht ein großer Bedarf nach effizienten Trennoperationen (vgl. Tabelle 2). Die Entstehung bzw. Verwendung von Emulsionen ist meist unvermeidbar oder unverzichtbar. Dies gilt sowohl für Emulsionen die bei einem Bearbeitungsprozess entstehen als auch deren Verwendung als Hilfsstoff. Der weitaus größte Teil geht über Verschleppungen in Ver- und Bearbeitungsprozessen verloren. Hier sind vor allem Reinigungsschritte notwendig. Dabei werden die Emulsionen jedoch verdünnt. Allein in Deutschland wird die Summe dieser aufzubereitenden **Emulsionen** zurzeit auf mehr als **20 Mio. jato** geschätzt.

Im Hinblick auf die steigende Verwendung der NawaRo ist ferner damit zu rechnen, dass Trennaufgaben mit Emulsionen noch weiter an Bedeutung gewinnen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Spaltung von w/o- oder o/w-Emulsionen sowie die Trocknung von Lösemitteln. Zur Lösung der beiden Trennaufgaben stehen gegenwärtig nur mehrstufige Verfahren mit hohen Energieaufwendungen, hohen spezifischen Kosten und einem großen Platzverbrauch zur Verfügung.

Tabelle 2: Gegenüberstellung des Stand der Technik der Membrantechnik mit den aktuellen Anforderungen an diese Technologie [STRATHMANN 2001].
Die Tabelle wurde mit Inhalten der Vision 2020 – Separations Roadmap des American Institute of Chemical Engineers, New York (USA) ergänzt [AIChE 2000].

Industrielle Relevanz	Membrantechnik konkurriert mit konv. Trenntechnik	Membrantechnik mit verf.techn. / funk. Vorteilen	Membrantechnik als alleinige Lösung
Stand der Technik			
Hoch	Wasserentsalzung Prozesswasseraufbereitung	Herstellung von Reinstwasser	Künstliche Niere Brennstoffzelle
Mittel	Erdgasaufbereitung Luftzerlegung	Crossflowfiltration von Biosuspensionen	Kontrollierte Wirkstofffreisetzung
Gering	Absolutierung von Lösemitteln	Biosensoren	Medizinische Diagnosegeräte
Entwicklungsstadium / Bedarf aufgrund von Fragestellungen aus der Industrie			
Hoch	Membranreaktor Lösemitteltrocknung Emulsionsspaltung	Membran Bioreaktor Downstream-Processing Integrierte Produktisolierung Hybridverfahren	Künstliche Leber Anorgan. Membranen für Hochtemperaturprozesse
Mittel	Organik/Organik Trennung	Abwasserrecycling Entsalzung von Lösemitteln	Immune isolation (Zellen)
Gering	Organikrückgewinnung	Affinitätsmembranen Flüssigmembranen	

1.2.1 Stand der Technik bei der Phasentrennung

Praktische Methoden zur Phasentrennung von Emulsionen bzw. zur Trocknung von Lösemitteln sind [nach KOSSWIG und STACHE 1993]:

- Thermische Verfahren (z.B. Verdampfung)

- Mechanische Verfahren (z.B. Zentrifugation)
- Elektrolytzusatz (anorganische Spaltmittel)
- Temperatursteigerung oder Einfrieren
- Desorptionsmechanismen oder elektrische Felder.

In der Regel bedarf es mehrerer Methoden nacheinander, um eine Emulsion effizient zu spalten. Investitionen, Betriebskosten und der Energieaufwand sind daher sehr hoch. Für höher konzentrierte oder schwierig zu trennende Mehrphasensysteme (Lösemittel-Wasser) werden industriell in der Regel die sehr energieintensiven thermischen Verfahren eingesetzt. Verstärkt kommen aber auch UF-Membranen zum Einsatz [RUPPRICHT UND KNAUF 1997].

Stand der Technik zur Trennung von Emulsionen sind Verfahren wie Zentrifugation, Mikro- und Ultrafiltration mit hydrophilen Membranen, Koaleszenzfilter oder Vakuumverdampfer (Tabelle 3). Dabei gelingt die Phasentrennung nur bis zu einen gewissen Grad, weil der wirtschaftliche Aufwand bis zur vollständigen Trennung exponentiell ansteigt oder das Verfahren an technologische Grenzen stößt. So ist z.B. die Abtrennung von Tropfen zwischen 1...50 µm mittels Zentrifugation besonders ineffektiv.

Tabelle 3: Stand der Technik bei der Reinigung von Öl-Wasser-Emulsionen und Ölen.

Zentrifugation	<u>Arbeitsprinzip:</u> Dichteunterschied zwischen zwei Phasen <u>Arbeitsbereich:</u> 20-80 Vol-% lipophile Phase
MF/UF mit hydrophilen Membranen	<u>Arbeitsprinzip:</u> Filtration der wässrigen Phase mittels hydrophiler Membranen <u>Arbeitsbereich:</u> 5-25 Vol-% lipophile Phase
Koaleszenzfilter	<u>Arbeitsprinzip:</u> erzwungene Dispersionströmung mit Tröpfchengrößeverschiebung <u>Arbeitsbereich:</u> 2-5 Vol-% lipophile Phase
(Vakuum) Verdampfer	<u>Arbeitsprinzip:</u> Thermische Trennung der leichter verdampfenden Phase aus den 2-Phasengemischen <u>Arbeitsbereich:</u> 75 Vol-% lipophile Phase

Die Emulsionsspaltung mittels UF in Kombination mit einem Koaleszenzfilter und nachgeschalteter Vakuumverdampfung kann wirtschaftlich bei Konzentrationen bis zu 10-20 % Wasser in Öl betrieben werden. Eine Restentwässerung auf <1% ist bisher nur mittels Raffination/Destillation möglich. Das ist aufwendig und erhöht die Aufarbeitungskosten erheblich, ist aber nötig für eine Weiterverwertung.

Bei der UF mit hydrophilen Membranen werden die zu trennenden Gemische mit Geschwindigkeiten von bis zu 5 m/s tangential über die Membranen geführt. Die Porendurchmesser sind deutlich kleiner als der kleinste Tropfendurchmesser der hydrophoben Phase. Durch Aufbau eines entsprechenden Gegendrucks (bis 10 bar) wird Wasser durch die Membran gedrückt, während sich die hydrophobe Phase retentatseitig aufkonzentriert. Das Verfahren ist ab einer Retentatkonzentration von ca. 20-25 Vol-% Öl unwirtschaftlich, so dass eine Zentrifugation oder eine Verdampfung nachgeschaltet werden muss. Die Verdampfung kann mittels Brüdenverdichtung wirtschaftlich bis zu einer Konzentration von 75 Vol-% Öl betrieben werden.

Problemstellung

CHMIEL 2002 beschreibt alternativ ein Verfahren zur Trennung von Emulsionen, bestehend aus einer hydrophilen Membran und einem Koaleszenzfilter. Das an wässriger Phase verarmte Retentat wird mit dem vorhandenen Retentatdruck in den Koaleszenzfilter geleitet, indem eine Tropfengrößenverschiebung stattfindet. Letztere führt in einem Beruhigungsbecken zur Trennung der Emulsion. Das Hybridverfahren ist infolge der Membranfiltration ab 20-25 Vol-% Öl unwirtschaftlich, so dass weitere Trennstufen nachgeschaltet werden müssen.

DAIMINGER ET.AL. 1995 sowie *HOFFMANN und NITSCH 2004* setzen zur Phasenseparation ausschließlich eine mit der Emulsion durchströmte hydrophobe Membran (PTFE) ein, um stabilisierte feinst disperse Emulsionen zu trennen. Die Emulsionsspaltung wird mit der Bildung von Wasser/Öl-Domänen erklärt, die in der Membran durch Benetzung und Koaleszenz entstehen. Die endgültige Trennung erfolgt in einem Beruhigungsbecken in dem die Ölphase geskimmt wird. Die Wirtschaftlichsgrenze deckt sich näherungsweise mit den hier genannten Verfahren.

1.2.2 Zielsetzung der Arbeit und Vorgehensweise

Offensichtlich besteht ein Bedarf an Trenntechnologien für die Emulsionsspaltung oder die Trocknung von Lösemitteln (5-10 w-% ungelöstes H₂O). Bei den mehrstufigen Verfahren zur Trennung von Emulsionen – beispielsweise bestehend aus Ultrafiltration und Verdampfung – ist die Grenze für die Wirtschaftlichkeit 75 Vol-% Organikphase. Ziel der Arbeit ist es, für diesen Bedarf ein membrangestütztes Verfahren zu entwickeln, das mit hydrophoben mikroporösen Mikrofiltrationsmembranen betrieben wird. **Hydrophobe mikroporöse Membransysteme spielen in der Prozesstechnik eine noch untergeordnete Rolle.**

Im Zuge dieser Arbeit wird daher die **organophile Mikrofiltration**¹ zur Trennung vom Emulsionen und zur Trocknung von Lösemitteln **entwickelt und erprobt**. Dazu sollen zunächst geeignete hydrophobe und mikroporöse Mikrofiltrationsmembranen entwickelt sowie geeignete Auswahlkriterien für das neue Verfahren zusammengestellt werden. Für die Emulsionsspaltung mit der organophilen Mikrofiltration sollen systematische Filtrationsexperimente durchgeführt werden. Es wird eine Modellemulsion aus einem hochmolekularen Ester und Wasser eingesetzt.

Das neue Filtrationsverfahren soll schließlich an einer industriell hochrelevanten Fragestellung aus der Verarbeitung von NawaRo erprobt werden. Bei der Trennaufgabe handelt es sich um die Trocknung von Pflanzensäuremethylester (Biodiesel). Stand der Technik zur Trocknung von Biodiesel ist die energieintensive Verdampfertechnologie. Ziel der Untersuchung ist der Nachweis, ob sich das neuartige Membranfiltrationsverfahren zur Trocknung von Biodiesel eignet und welche verfahrenstechnischen Vorteile sich daraus ableiten lassen. Im Vordergrund der Untersuchung stehen hier die erzielbaren Permeatqualitäten und Flüsse.

¹ Die hydrophobe Mikrofiltrationsmembran entwickelt ihre optimale Selektivität, wenn sie in das permeierende Lösemittel eingelagert wurde. Infolge dessen permeiert die organische Phase bevorzugt durch die poröse Membran, das entstehende Verfahren wird organophile oder organoselektive Mikrofiltration genannt.

2 Theoretische Grundlagen

Für das detaillierte Prozessverständnis sind theoretische Betrachtungen unerlässlich, weshalb im folgenden Kapitel die Grundlagen dieser Arbeit ausführlich dargelegt werden.

2.1 Membranprozesstechnik

2.1.1 Grundlagen der Membranprozesstechnik

Technische Membranen sind homogene oder heterogene Gebilde, die einen **selektiven Stofftransport** zwischen zwei Phasen vermitteln. Die Trennung von Stoffgemischen erfolgt dadurch, dass die Membran als Barriere für den Stoffdurchtritt wirkt und dadurch den Substanzen unterschiedlichen Widerstand entgegengesetzt. Die **Transportgeschwindigkeit** der einzelnen Komponenten wird im Wesentlichen durch die **treibende Kraft**, durch die Beweglichkeit und die Konzentration der durchtretenden (permeierenden) Komponenten in der Membranmatrix bestimmt.

Als treibende Kräfte für Membranprozesse wirken u.a. Druckdifferenzen, elektrische Potentialdifferenzen oder Konzentrationsdifferenzen zu beiden Seiten der Membran [BAKER 2004]. Der Stofftransport wird in der Regel durch phänomenologische Gleichungen beschrieben, die eine Beziehung zwischen Fluss und der zugehörigen Triebkraft in Form von Proportionalitäten darstellen.

Hinsichtlich des Trennmechanismus können prinzipiell zwei ideale Grenzfälle unterschieden werden, deren Übergänge zueinander jedoch fließend sind [STÜRKEN 1994, IRMLER 2001]. Die Trennung durch Siebeffekt bzw. Molmassenunterschiede mit einer **Porenmembran** sowie die Trennung durch Lösungs-Diffusions-Vorgänge mittels porenfreier **Lösungs-Diffusionsmembranen** (vgl. Bild 3).

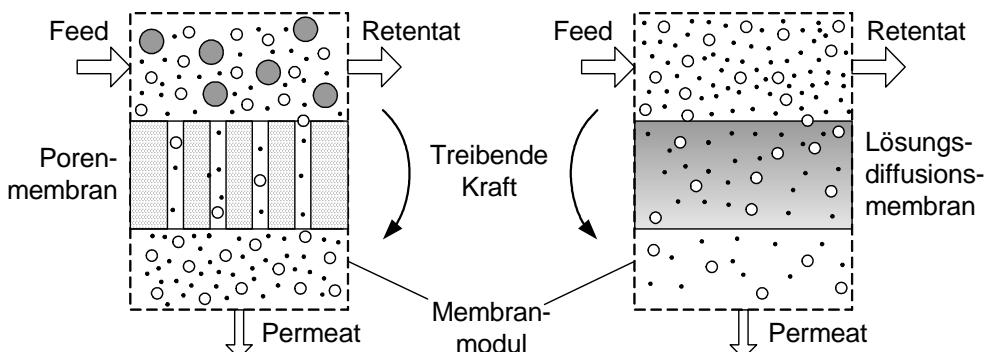


Bild 3: Gegenüberstellung der Trennmechanismen bei den Porenmembran (links) und den Lösungs-Diffusionsmembran (rechts).

Typische Poredurchmesser der **Porenmembranen** liegen zwischen ca. 1 nm und 10 µm. Voraussetzung für die Trennung sind vor allem deutliche Unterschiede in der Molekül-, Tröpfchen- und Partikelgröße. Bei idealen Porenmembranen nimmt das Membranmaterial keinen Einfluss auf die eigentliche Trennung, sondern stellt lediglich die Matrix der Poren dar. Es spielen jedoch Grenzflächeneffekte eine mitentscheidende Rolle [CHMIEL ET.AL. 1990, RIPPERGER 1992, WEIGL 2004, YANG ET.AL. 2001].

Bedeutende Verfahren mit diesen Membranen sind besonders die Mikro- und Ultrafiltration (MF, UF), die Nanofiltration (NF), die Dialyse (D) und die Membrankontaktoren (MK).

Bei den **Lösungs-Diffusionsmembranen** werden die Trenneigenschaften der Membran durch das Zusammenwirken von Löslichkeit und Diffusion der Komponenten bestimmt. Sofern sich Löslichkeit und Diffusion der Komponenten in der Trennschicht ausreichend unterscheiden, lassen sich organische Moleküle aus Wasser trennen [GUDERNATSCH 1989, GRUBER 2000, HARASEK 1997, MOHRDIECK 2004, GEIGER 2006]. Die Auswahl des Trennpolymers ist für die Stofftrennung mit LD-Membranen von zentraler Bedeutung [BELL ET.AL. 1988], jedoch hat auch die Auswahl der „optimalen“ Stützstruktur einen erheblichen Einfluss [FEHR 2007]. Bedeutende Prozesse mit Lösungs-Diffusionsmembranen sind beispielsweise die Pervaporation / Dampfpermeation (PV / DP), die Umkehrosmose (RO), die Gaspermeation (GP) und die Elektrodialyse (ED).

Je nach Morphologie der Membran unterscheidet man zwischen symmetrischen und asymmetrischen Membranen sowie den integralen oder zusammengesetzten Membranen [BAKER 2004, MULDER 1996]. **Symmetrische Membranen** weisen sowohl auf der Permeat- als auch auf der Feedseite die gleichen Porengrößen auf [BRÜSCHKE UND MELIN 2006] und bestehen in der Regel aus einem Werkstoff. Bei den **asymmetrischen Membranen** variiert der Poredurchmesser über die Dicke der Membran. Geht eine dichte, trennaktive Schicht, kontinuierlich in eine asymmetrische Struktur über, spricht man von einer integral-asymmetrischen Membran. Diese Membranen bestehen aus einem Werkstoff und sind als Loeb-Surirajan Membranen bekannt. **Kompositmembran** sind aus verschiedenen Werkstoffen aufgebaut.

Die zwei bedeutsamsten Werkstoffgruppen für Membranen sind die **organischen Polymermembranen** und die **anorganischen (keramischen) Membranen**. Die anorganischen Membranen – Keramik (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2); Glas (Borosilikate); Edelstahl – zählen zu den noch neuen Werkstoffen für die Membrantechnik. Sie haben aber innerhalb der letzten 10-15 Jahre durch große Fortschritte in der Herstellungs- und Anwendungstechnik deutlich an Bedeutung gewonnen [CHMIEL 1994, HSIEH 1996, IRMLER 2001, LI 2007, RIEDL 2004, VOIGT UND TUDYKA 2006, WEBER 2001].

In der Polymerchemie stehen heute durch Auswahl unterschiedlicher Ausgangsstoffe (Monomere) und Art der Polymerisation die verschiedensten Membranwerkstoffe (z.B. PP, PEI, PVDF, PTFE, PDMS) zur Verfügung. Daher sind weitaus mehr organische Polymermembranen kommerziell erhältlich als anorganische Membranen. Einen Überblick über die polymeren Membranwerkstoffe erhält man von PEINEMANN UND NUNES 2006, RÖSLER 2005 sowie von ULRICHT 2006b.

Der Einsatz von Membranen erfordert deren Anordnung in Gehäusen, den **Membranmodulen**. Durch geschickte Modulverschaltungen können Kapazitäten oder Spezifikationen mittels Parallel-, Reihenschaltung über weite Grenzen variiert werden. Auf dem Membrantechnikmarkt sind eine Vielzahl von Modulgeometrien verfügbar. Zu der Vielzahl von Modultypen kam es in Folge der unterschiedlichen Anforderungskriterien aus der Anwendung, wie z.B. hohe Packungsdichte, große Stabilität, Reinigungsmöglichkeit, geringer Druckverlust oder niedrige Kosten. Sämtlich Kriterien werden von einem einzelnen Modultypen allein nicht abgedeckt. Grundsätzlich ist die Auswahl einer Modulkonstruktion bzw. der Membranform immer eine Suche nach dem optimalen Kompromiss zwischen hoher spezifi-

scher Membranfläche einerseits und geringer Verstopfungsneigung andererseits. Im Anhang A-1 befindet sich eine Tabelle mit einer Gegenüberstellung der unterschiedlichen Modultypen. Hinsichtlich der weiteren Terminologie innerhalb der Membrantechnik wird auf *KOROS ET.AL. 1996* verwiesen.

2.1.2 Selektivität und Fluss von Membranprozessen

Von entscheidender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit eines Membranverfahrens sind die Eigenschaften **Selektivität** und **Fluss** [RAUTENBACH 1997]. Dabei wird der Fluss bewusst an zweiter Stelle genannt, weil eine geringerer Fluss relativ einfach durch größere Membranfläche ausgeglichen werden kann. Eine geringere Selektivitäten bedarf jedoch meist eines mehrstufiges Prozesse, dessen Kompetitivität gegenüber Alternativverfahren meist ungünstig ist.

Die Selektivität S_{ij} wird wie in der Trenntechnik üblich über die Zusammensetzung der aufgegebenen Stoffströme definiert. Sie beschreibt die Fähigkeit der Membran, zwischen Komponenten einer Mischung zu unterscheiden und somit Gemischphasen voneinander zu trennen. Für binäre Gemische ist die Selektivität wie folgt definiert [RAUTENBACH 1997]:

$$S_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{\frac{y_i}{(1-y_i)}}{\frac{x_i}{(1-x_i)}} \quad [-] \quad 2.1$$

Eine allgemeine Möglichkeit zur Beschreibung des Stofftransports in Membranen bietet die allgemeine **Nernst-Planck-Gleichung** [CHMIEL UND MAVROV 2006]. Sie beschreibt den Transport einer Komponente in einer Membran, wobei als treibende Kräfte Druck-, Konzentrations- und elektrostatische Potenzialdifferenzen vorausgesetzt werden:

$$J_i = -c_i \cdot b_i \cdot \frac{dp}{dx} - D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} - c_i \cdot z_i \cdot u_i \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad 2.2$$

Für den Stofffluss J_i in einer Membran sind im Wesentlichen zwei Mechanismen verantwortlich. Zum einen der konvektive Anteil durch die Poren einer Membran ($J_{i,konv.}$) und der diffusive Transport ($J_{i,diff.}$). In technischen Membranen können beide Transportarten nebeneinander koexistieren:

$$J_i = J_{i,konv} + J_{i,diff} \quad 2.3$$

Der Fluss ist der auf die Membranfläche bezogene Permeat-Volumenstrom und ist von den Betriebsbedingungen abhängig. Er ist wie folgt definiert und hat die Einheit [$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]:

$$J_P = \frac{\dot{V}_P}{A_M} \quad \left[\frac{L}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad 2.4$$

Der Quotient aus Fluss J_P und der Triebkraft TK stellt eine Art Normierung für die Betriebsbedingungen dar und wird als Permeabilität L_P der Membran bezeichnet. Bei einem druckgetriebenen Membranprozess ist die Triebkraft die transmembrane Druckdifferenz Δp_{tm} . Die Permeabilität ist:

$$L_P = \frac{J_P}{TK} = \frac{\dot{V}_P}{A_M \cdot \Delta p_{tm}} \quad \left[\frac{L}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right] \quad 2.5$$

2.2 Mikrofiltration

Die Mikrofiltration (~0.02 µm bis ~10 µm) schließt die Lücke zwischen der Ultrafiltration und der klassischen Filtration (Anhang A-2). Die transmembranen Drücke bewegen sich zwischen ~0.2 bar bis ~5 bar. Als Werkstoffe für die Mikrofiltration werden polymere als auch anorganische Materialien verwendet. Aktuell kommen überwiegend polymere Werkstoffe zum Einsatz, der Marktanteil für Membranen aus anorganischen Werkstoffen wächst jedoch stetig [*IRMLER 2001*]. Die Anzahl verfügbarer Werkstoffe (PE, PP, PVDF, Al₂O₃ etc.) oder Geometrien (Morphologie, Membrantyp) für MF-Membranen ist dementsprechend recht umfangreich.

Die Entwicklung der Membranmaterialien orientiert sich derzeit am Hauptlösemittel im Zusammenhang mit der Mikrofiltration, dem Wasser. Die für den Wasserfluss mit entscheidende Hydrophilie einer MF-Membran liegt bei den keramischen Membranen per se vor [*MOHRDIECK ET.AL. 2007*]. Hydrophobe polymere Membranwerkstoffe werden i.d.R. modifiziert oder naßchemisch vorbehandelt um hydrophile Oberflächeneigenschaften zu erhalten [*BRITZ 2004*]. Über die Oberflächenmodifikationen von porösen Membranen berichtet *ULBRICHT 2006*. Bei *RIPPERGER 1992* sowie *OHLROGGE UND EBERT 2006* werden die verfügbaren Werkstoffe für Mikrofiltrationsmembranen gründlich diskutiert.

Typisches Einsatzgebiet der Mikrofiltration ist die Konzentrierung von Suspensionen [*BELFORT ET.AL. 1994*], die Sterilfiltration [*BRENDEL-THIMMEL ET.AL. 2006, SCHNEPPLE 2006*] oder die Produktgewinnung in der Lebensmittelindustrie [*KULOZIK UND RIPPERGER 2008*]. In der (bio)pharmazeutischen Industrie wird die Mikrofiltration für verschiedenste Aufkonzentrierungs- und Waschprozesse als Tangentialflussfiltration (TFF) verwendet [*RUSSOTTI UND GÖKLEN 2001, HOWALD ET.AL. 2006*]. Weitere wichtige Anwendungsfelder sind die Trink- und Prozesswasseraufbereitung [*SCHLICHTER 2003, SARTOR ET.AL. 2006*], die kommunale Abwasserreinigung [*BRITZ 2004*] und die industrielle Abwasserreinigung [*BLÖCHER 2003*]. Den zur Zeit wohl umfangreichsten Überblick über den Einsatz der Mikrofiltration erhält man bei *KOLTUNIEWICZ UND DRIOLI 2008*.

2.2.1 Mikrofiltration mit organischen Lösemitteln (Stand der Technik)

Die Mikrofiltration mit organischen Lösemitteln wurde in der Vergangenheit hauptsächlich im Zusammenhang mit der Emulsionsspaltung untersucht [*CHERYAN UND RAJAGOPALAN 1998*]. Das permeierende Lösungsmittel war jedoch nicht das organische Lösemittel, sondern das Wasser [*RIPPERGER 1992, GEITNER 1996, CHMIEL ET.AL. 1996*] oder beide Substanzen zusammen [*NAZZAL UND WIESNER 1996, HLAVACEK 1995*]. Die transmembranen Druckdifferenzen lagen in der Regel oberhalb 2 bar. Wegen der in praktischen Fällen existierenden Tröpfchengrößeverteilungen der Emulsionen (siehe Abs. 2.6) und der ungenügenden Rückhaltewerte für die Ölphase wurden die MF-Membranen jedoch meist gegen UF-Membranen ersetzt [*KYBURZ ET.AL. 2001, CHAKRABARTY ET.AL. 2008*].

Sehr schwierig zu trennende Emulsionen können mittels Copermeation (Organik+Wasser) in hydrophoben MF-Membranen getrennt werden. In der hydrophoben MF-Membran erfolgt eine Verschiebung der Tröpfchengrößeverteilung, wodurch die Tropfenkoaleszenz unterstützt wird. Das als Memb-

rankoaleszenz in die Literatur eingegangene Verfahren wurde intensiv von *HOFFMANN 1999, KAWAKATSU ET.AL. 1999* sowie *HOFFMANN UND NITSCH 2004* untersucht.

KONG UND LI 1999 untersuchen die Permeation der Organikphase anhand einer eigens hergestellten Mikrofiltrationsmembran aus PVDF. Das verwendete Kerosin wird unter leichtem Unterdruck auf der Permeatseite aus der Emulsion entfernt. Der Unterdruck wird mit einem Spülgasstrom erzeugt. Die Lösungsmittelflüsse waren relativ klein, sie korrespondieren jedoch gut mit dem Porenmodell nach Hagen-Poisieulle (Abschnitt 2.2.2).

In der Biotechnologie hat es in der letzten Jahren verschiedene Ansätze gegeben, hydrophobe Membranen zur Abtrennung von organischen Lösemitteln (speziell Öle) aus Fermenterbrühen einzusetzen [*KONISHI ET.AL. 2005*] oder die Oberflächeneigenschaften der Membran so zu beeinflussen, dass diese im Bioprozess für die Produktgewinnung eingesetzt werden können [*HÜSKEN ET.AL. 2002, SCHROEN ET.AL. 1993 sowie 1997*]. Als Membranen wurden bevorzugt hydrophobe oder hydrophobisierte Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt [*ORLICH UND SCHOMÄCKER 1999*]. *SCHROEN ET.AL. 1997* fassen die Möglichkeiten der Emulsionsaufbereitung mit mikroporösen Membranen mit Hilfe deren Untersuchungen eines Tetradekan/Wasser Gemisches gemäß Bild 4 zusammen. Hydrophobe MF-Membranen sollten sich demnach unabhängig vom Durchbruchsdruck der Wasserphase zur Trennung von Emulsionen ab 80 Vol-% Organikanteil einsetzen lassen.

EBERT ET.AL. 2006b legen dar, dass die Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Membranen und permeierender lipphiler Komponente von großer Bedeutung sind. Die mit Fokus auf die Filtration organischer Lösemittel dort abgeleiteten Beziehungen werden verallgemeinert und als Hypothese eingeführt:

- **organophile Ultra- und Nanofiltration [*EBERT ET.AL. 2006b*]:**
 - Lösemittelfluss: Lösungs-Diffusionsmodell
 - Wechselwirkung der Oberfläche: Löslichkeit (Hansen-Parameter)
- **organophile Mikrofiltration (diese Arbeit)**
 - Lösemittelfluss: Modell der Porenmembran
 - Wechselwirkungen der Lösemittel-Lösemittel-Membranoberfläche
(Kontaktwinkel, Kapillarität und Koaleszenz)

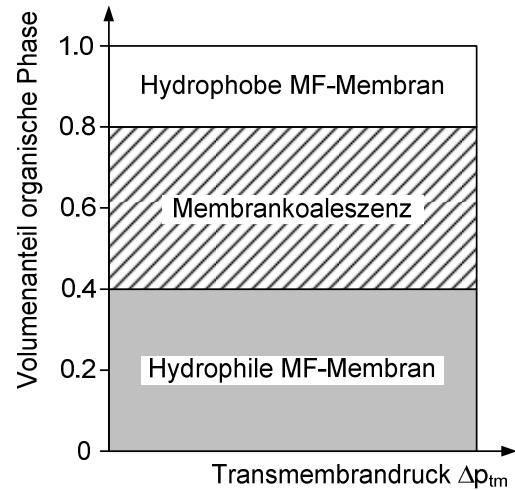


Bild 4: Applikationsbereich der Operationen zur membrangestützten Emulsionstrennung [modifiziert nach SCHROEN ET.AL. 1997].

Das Trennprinzip mit hydrophoben Mikrofiltrationsmembranen basiert hauptsächlich auf zwei Effekten: 1) Retention der im Vergleich zur Porengröße einer hydrophoben MF-Membran relativ großen Wassertropfen und 2) eine hydrophobe Wechselwirkung, die verhindert, dass die Poren der hydrophoben MF-Membran durch die Phase mit entgegengesetztem Hydrophilitätscharakter benetzt werden.

2.2.2 Lösemitteltransport durch Porenmembranen

Der Lösungsmittelfluss durch eine Porenmembran (Porenmodell) kann in Analogie der Durchströmung eines Haufwerks mit Hilfe der **Carman-Kozeny-Beziehung** beschrieben werden [RAUTENBACH 1997, KRAUME 2004, SCHUBERT 2003]. Werden die Poren einer Membran annähernd als durchgehend runde Kanäle aufgefasst (vgl. Bild 3, links), lässt sich der Carman-Kozeny-Ansatz durch die Gleichung von **Hagen-Poiseuille** ersetzen. Der Lösungsmittelfluss berechnet sich dann folgendermaßen:

$$J_P = \frac{d_{\text{Pore}}^2 \cdot \Delta p_{tm}}{32 \cdot \eta \cdot l_M \cdot A_M} \cdot n_{\text{Pore}} \cdot \pi \cdot \frac{d_{\text{Pore}}^2}{4} \quad \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \quad \text{Hagen - Pousieulle} \quad 2.6$$

Mit dem Modell von Hagen-Poiseuille kann unter bestimmten Voraussetzungen der Lösungsmittelfluss aus einer bildgebenden Membrancharakterisierung (z.B. REM-Aufnahmen) berechnet werden [MOHR-DIECK ET.AL. 2007a]. Unter Einbeziehung einer konstanten Membranporosität ε kann die Gleichung 2.6 auch wie folgt formuliert werden [KRAUME 2004]:

$$J_P = \frac{\varepsilon \cdot d_{\text{Pore}}^2 \cdot \Delta p_{tm}}{32 \cdot \eta \cdot l_M} \quad \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \quad 2.7$$

Eine von der vorliegenden Porengeometrie (runde Kanäle, Kugelpackung, Fasermaterial) der mikroporösen Membran unabhängige Beziehung für den Lösungsmittelfluss stammt von **Darcy** [RIPPERGER 1992, KRAUME 2004]. Der auf die Membranfläche A_M bezogene Fluss wird über einen Zusammenhang zwischen Triebkraft (Δp_{tm}), der Lösungsmittelsviskosität η und des Membranwiderstandes R_M wie folgt hergestellt:

$$J_P = \frac{\Delta p_{tm}}{\eta \cdot R_M} \quad \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \quad \text{Darcy} \quad 2.8$$

Aus der Beziehung folgt ein linearer Zusammenhang des Lösungsmittelfluss reiner Medien als Funktion der transmembranen Druckdifferenz. Der Membranwiderstand ist eine materialabhängige, während der Filtration, in erster Näherung konstante Größe. Die Steigung der Funktion wird als Membranpermeabilität aufgefasst:

$$L_P = \frac{1}{\eta \cdot R_M} \quad \left[\frac{L}{m^2 \cdot h \cdot bar} \right] \quad 2.9$$

Infolge einer Fülle von Mikroprozessen und weiteren Einflussfaktoren sind verlässliche Auslegungsdaten auf Basis der mathematisch-physikalischen Modellierung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden [nach BERNDT 2007]. Experimentelle Untersuchungen haben daher weiterhin große Bedeutung. RIPPERGER 1992 nennt für die Mikrofiltration vier Argumente:

- Untersuchung der Einflüsse von Parameterschwankungen,
- Untersuchung der Abhängigkeit des Filtratstromes von der Konzentration an abtrennbaren Stoffen,
- Untersuchung zur Verfahrensweise einer Membranreinigung,
- Ermittlung des Langzeitverhaltens einer Crossflow-Filtration.

2.2.3 Lokaler Lösemittelfluss

In den aus Abschnitt 2.2.2 dargelegten Zusammenhängen ist die transmembrane Druckdifferenz über der Länge der Membran konstant. Die Selektivität als auch der Fluss sind jedoch **lokale Größen**, die sich entlang der Verfahrensstrecke kontinuierlich ändern können.

Ursache sind die sich ändernden Strömungsverhältnisse, die sich aus dem zu- oder abfließenden Lösemittel ergeben. Dadurch kommt es zu einem lokal unterschiedlichen Druckprofil und damit zu ungleichförmigen transmembranen Druckdifferenzen. Bei der Verfahrensoptimierung muss insbesondere dieser Sachverhalt mitberücksichtigt werden.

Im Folgenden werden die mathematisch-physikalischen Beziehungen für den lokalen transmembranen Druck und Lösemittelfluss am Beispiel der Schlauchmembranen abgeleitet. Annahme ist, dass eine laminare Strömung vorliegt und zwischen Fluss und transmembranen Druck ein linearer Zusammenhang (Gleichung 2.8) besteht. Die Grundgleichung für die partikelfreie Filtration lautet dann:

$$\frac{d(\Delta \dot{V}_P)}{dx} = \frac{d \cdot \pi}{\eta \cdot R_M} \cdot \Delta p_{tm}$$

$$\Delta p_{tm} = p_i(x) - p_a \quad \text{Filtrationsrichtung: außen} \rightarrow \text{innen} \quad 2.10$$

$$\Delta p_{tm} = p_a - p_i(x) \quad \text{Filtrationsrichtung: innen} \rightarrow \text{außen}$$

Der Druckverlust im inneren der Schlauchmembran berechnet sich infolge des ab- oder zufließenden Lösemittels (\dot{V}_P) nach Hagen-Poiseuille:

$$\frac{dp_i}{dx} = \pm \frac{128 \cdot \eta}{d^4 \cdot \pi} \cdot \dot{V}_P(x) \quad \text{Filtrationsrichtung außen} \rightarrow \text{innen}: < 0 \quad 2.11$$

Die Gleichungen 2.10 und 2.11 führen mit der Vereinfachung $d_a \approx d_i$ zur, von der Filtrationsrichtung unabhängigen, Differentialgleichung einer partikelfreien Membranfiltration:

$$\frac{d^2 p_i}{dx^2} - \Phi \cdot p_i = -\Phi \cdot p_P \quad \text{mit } \Phi = \frac{128 \cdot \eta_F}{d^3 \cdot R_M \cdot \eta_P} \quad 2.12$$

Gleichung 2.12 ist eine DGL 2. Ordnung mit konst. Koeffizienten, mit der analytischen allg. Lösung:

$$p_i(x) = c_1 e^{\sqrt{\Phi}x} + c_2 e^{-\sqrt{\Phi}x} + p_a \quad 2.13$$

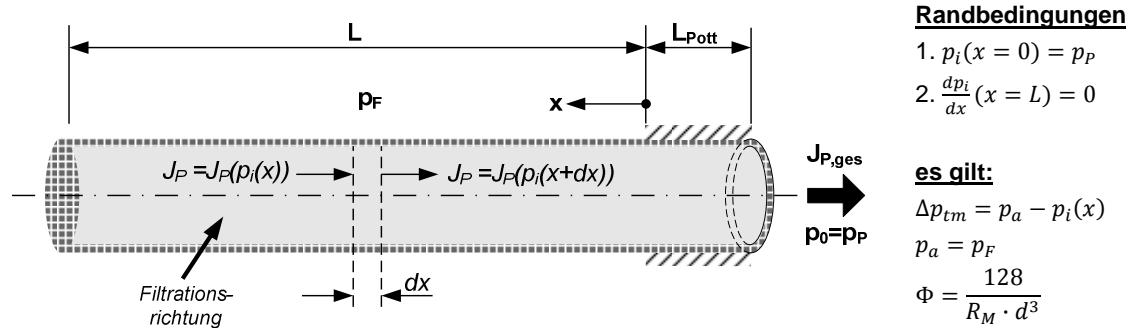
Die spezielle Lösung der Differentialgleichung 2.13 hängt von der Prozessführung (siehe Abs. 2.2.4) und seinen speziellen Randbedingungen ab. Dazu werden zwei Betriebsweisen der Membranfiltration betrachtet, die zur Bestimmung der Parameter $c_{1,2}$ dienen.

- Dead-end (Lösemittelfluss von außen nach innen)
- Crossflow Filtration (Lösemittelfluss von innen nach außen)

Die Lösungen der Differentialgleichung liefern Beziehungen für den lokalen Druck im inneren der Schlauchmembran. Durch Integration der Gleichung 2.10 in den Grenzen $x=0$ bis $x=L$ erhält man den Gesamtfiltratfluss, in den Grenzen $x=0$ bis $x=x_P$ den lokalen Lösemittelfluss. In Bild 5 ist die Modellbildung, die Randbedingungen und alle Lösungen zusammengefasst.

Dead-end Betriebsweise

Lösungsmittelpermeation von außen nach innen



Druckabfall entlang einer Schlauchmembran der Länge L:

$$p_i(x) = p_F - \frac{(p_F - p_P) \cdot \cosh(\sqrt{\Phi} \cdot (L - x))}{\cosh(\sqrt{\Phi} \cdot L)}$$

Gesamt-Filtratstrom entlang einer Schlauchmembran der Länge L:

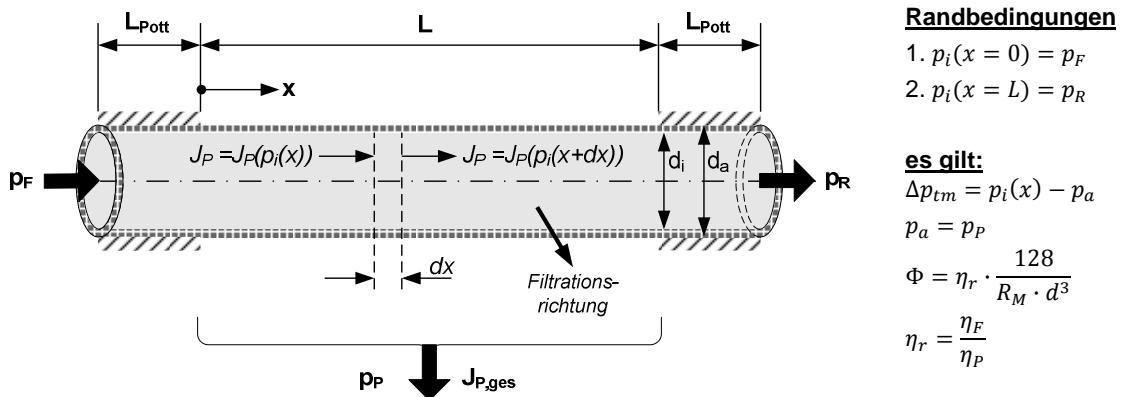
$$\dot{V}_{P,ges} = \frac{d \cdot \pi \cdot (p_F - p_P)}{R_M \cdot \eta \cdot \sqrt{\Phi}} \cdot \tanh(\sqrt{\Phi} \cdot L)$$

Lokaler Filtratstrom entlang einer Schlauchmembran der Länge L:

$$\dot{V}_P(x) = \frac{d \cdot \pi \cdot (p_F - p_P)}{R_M \cdot \eta \cdot \sqrt{\Phi}} \cdot \left(\tanh(\sqrt{\Phi} \cdot L) - \frac{\sinh(\sqrt{\Phi} \cdot (L - x))}{\cosh(\sqrt{\Phi} \cdot L)} \right)$$

Crossflow-Betriebsweise

Lösungsmittelpermeation von außen nach innen



Druckabfall entlang einer Schlauchmembran der Länge L:

$$p_i(x) = \frac{(p_F - p_P) \cdot \sinh(\sqrt{\Phi} \cdot (L - x)) + (p_R - p_P) \cdot \sinh(\sqrt{\Phi} \cdot L)}{\sinh(\sqrt{\Phi} \cdot L)} + p_P$$

Gesamt-Filtratstrom entlang einer Schlauchmembran der Länge L:

$$\dot{V}_{P,ges} = \frac{d \cdot \pi}{R_M \cdot \eta_P \cdot \sqrt{\Phi}} \cdot \left(\frac{2 \cdot \left(\frac{p_F + p_R}{2} - p_P \right)}{\tanh(\sqrt{\Phi} \cdot L)} - \frac{(p_F - p_P)}{\sinh(\sqrt{\Phi} \cdot L)} \right)$$

Lokaler Filtratstrom entlang einer Schlauchmembran der Länge L:

$$\dot{V}_P(x) = \frac{d \cdot \pi}{R_M \cdot \eta_P \cdot \sqrt{\Phi}} \cdot \left(\frac{(p_F - p_P)(\cosh(\sqrt{\Phi} \cdot L) - \cosh(\sqrt{\Phi} \cdot (L - x))) + (p_R - p_P)(\cosh(\sqrt{\Phi} \cdot x) - 1)}{\sinh(\sqrt{\Phi} \cdot L)} \right)$$

Bild 5: Bilanzierungen von Schlauchmembranen zur Ableitung von Lösungen des lokalen transmembranen Drucks und Flusses bei der partikelfreien Membranfiltration.

2.2.4 Prozessführung bei der Mikrofiltration

Druckgetriebene Membranfiltrationsverfahren werden grundsätzlich zwischen der statischen (*dead-end*) und der dynamischen (*crossflow*) Betriebsweise unterschieden [RIPPERGER 1992, RAUTENBACH 1997], siehe hierzu Bild 6.

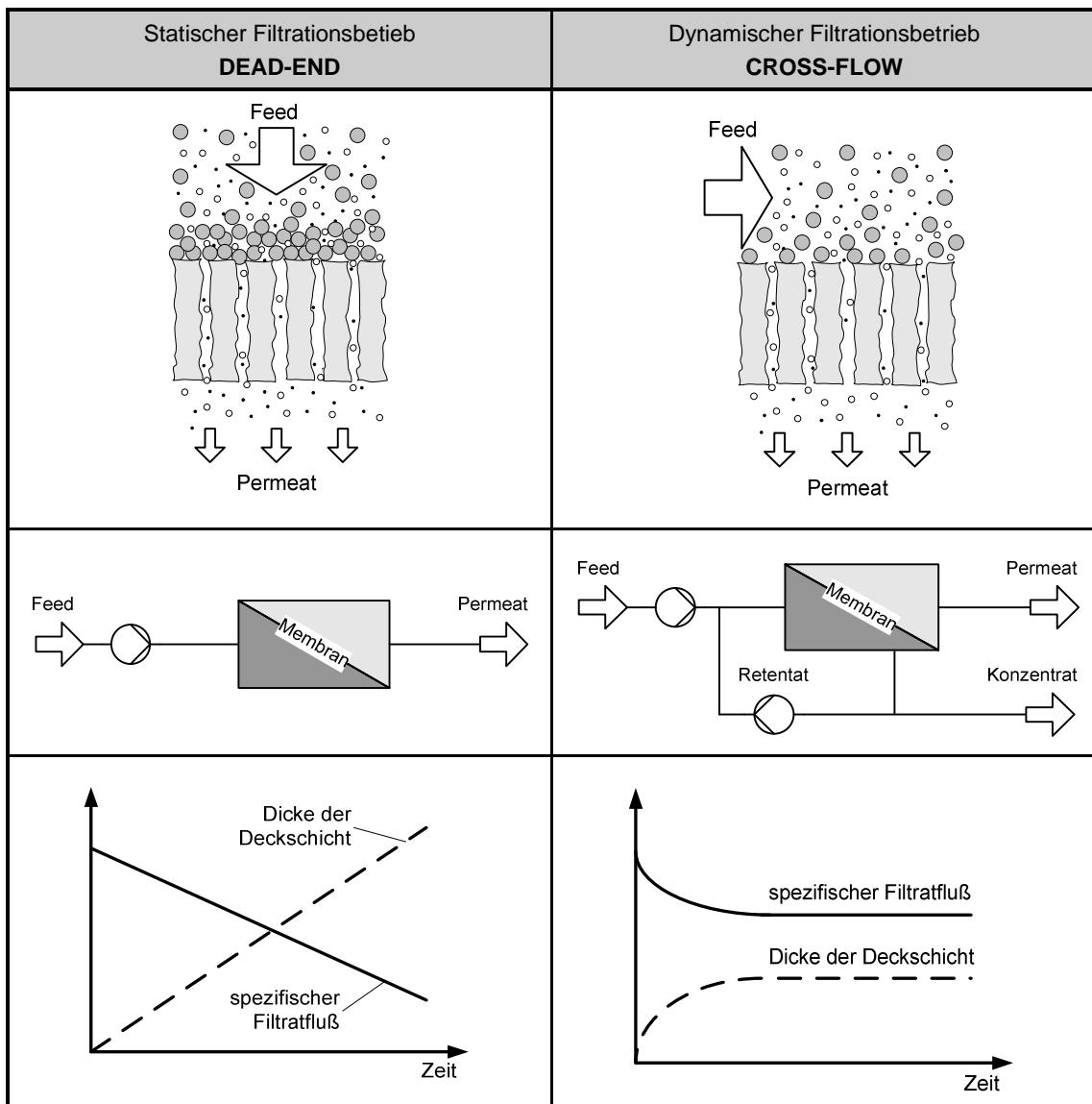


Bild 6 : Prinzipien der statischen und der dynamischen Membranfiltration.

Bei der **dead-end Filtration** ist die Fließrichtung orthogonal zur filtrierten Rohlösung, wobei sich alle zurückhaltenden Stoffe über der Membran ablagnern. Es kommt somit zu einem zeitlich anwachsenden Rückhalt von zurückgehaltenden Stoffen über der Membran, welche die Filtrationseigenschaften maßgeblich bestimmen. Diese Betriebsart entspricht einer Kuchenfiltration. Die dead-end Filtration kann als Sonderfall der Crossflow-Filtration aufgefasst werden, indem die Überströmungsgeschwindigkeit am Ende der Verfahrensstrecke null ist.

Beim dynamischen Betrieb – der **Crossflow-Filtration** - wird die Membran tangential überströmt. Das Feed bzw. das Retentat werden halb(kontinuierlich) in einem Kreislauf über der Membran geführt. Der

große Vorteil dieser Betriebsführung ist, dass die Decksichtbildung kontrolliert werden kann. Die permanente wirkende Wandschubspannung reduziert den zeitlich anwachsenden Rückhalt von zurückgehaltenden Stoffen über der Membran. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Ablagerung und der Abtragung der Decksicht ein. Wird nach kurzer Anfahrzeit ein stationärer Betriebspunkt (=Permeatfluss) erreicht, so spricht man von reversibler Decksichtbildung. Stellt sich jedoch kein stationärer Betriebspunkt ein, ist meist die Ausbildung einer irreversiblen Decksichtbildung oder Strukturänderungen in der Membran verantwortlich (Membranfouling). Eine Rekonditionierung erfolgt durch Flussumkehr, indem kurzzeitig auf der Permeatseite der Druck erhöht wird. Weitere Einzelheiten zu diesem als Rückspülung bezeichneten Vorgang finden sich bei *BLÖCHER 2003, SCHLICHTER 2003* und *BRITZ 2004*.

Kombination Dead-End / Crossflow [RIPPERGER 1992, RIPPERGER UND GREIN 2007]. Die statische und die dynamische Filtration können miteinander kombiniert werden. Dazu werden vorwiegend Kapillar- oder Hohlfasermembranen eingesetzt. Die Ausführung beinhaltet z.B. eine Serienschaltung mehrerer Module, die von einer Seite gespeist und im Dead-End-Modus betrieben werden. Durch den stetigen Lösungsmittelabzug werden die Membranen auf der Feedseite mit abnehmender Geschwindigkeit bis zum Ende des Modulstrangs überströmt. Das Konzentrat wird in Intervallen durch kurzzeitiges öffnen eines Ventils am Ende des Moduls ausgetragen, wobei dann eine Membranüberströmung stattfindet. Soll kontinuierlich Konzentrat abgeführt werden, wird das Ventil am Ende des Modulstranges nicht vollständig verschlossen. Beim vollständigen Öffnen des Konzentratventils kann der Druck auf der Konzentratseite soweit reduziert werden, dass eine Rückströmung möglich ist. In diesem Fall wird die Membranüberströmung mit einer kurzzeitigen Rückspülung kombiniert. Dies führt zu einer Rekonditionierung und Regeneration der Membran.

2.2.5 Betriebsparameter der Mikrofiltration

In Anhang A-3 sind die wichtigsten Kenngrößen der Mikrofiltration tabellarisch zusammengefasst.

2.2.5.1 Transmembrane Druckdifferenz

Als transmembrane Druckdifferenz (=Transmembrandruck) Δp_{tm} wird die Druckdifferenz feed- und permeatseitig entlang der Membran bezeichnet. Der Druckgradient (=Triebkraft) errechnet sich zu:

$$\Delta p_{tm} = \frac{p_F + p_R}{2} - p_P \quad [\text{bar}] \quad 2.14$$

2.2.5.2 Rückhalt

Der Rückhalt einer Membran für eine bestimmte Komponente i gibt an, in welchem Maße diese Komponente von der Membran zurückgehalten wird. Selektivität und Rückhalt sind gleichberechtigte Größen für die Funktion eines Membranverfahrens. Bei den Porenmembranen wird jedoch bevorzugt der Rückhalt verwendet.

Der Rückhalt ist wie folgt definiert:

$$R_i = \frac{x_i - y_i}{x_i} = \frac{c_{i,F} - c_{i,P}}{c_{i,F}} = 1 - \frac{c_{i,P}}{c_{i,F}} \quad [-] \quad 2.15$$

2.2.5.3 Ausbeute und Aufkonzentrierung

Die Ausbeute ϕ entspricht dem Verhältnis aus Permeatvolumen (oder Volumenstrom des Permeats) zu Feedvolumen (oder Volumenstrom des Zulaufs). Sie wird besonders dann als Kenngröße herangezogen, wenn das Permeat das Produkt darstellt. Die Ausbeute ist wie folgt definiert:

$$\phi = \frac{V_{P,tot}}{V_F(t_0)} = 1 - \frac{V_K}{V_F} = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_F} \quad [-] \quad 2.16$$

Allgemein gilt, dass mit zunehmender Ausbeute das Rückhaltevermögen einer Membran abnimmt, da sich die Konzentrationsverhältnisse über der Membran ändern. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Ausbeute gegen den Wert eins strebt.

Bei der Membranfiltration interessiert neben der Ausbeute vor allem auch der Aufkonzentrationsfaktor CF. Dieser Leistungsparameter ist ein Maß für die Aufkonzentrierung einer Flüssigkeit auf ein möglichst geringes Volumen bzw. auf eine möglichst hohe Konzentration der Inhaltsstoffe. Er berechnet sich aus dem Verhältnis von Ausgangs- zu Konzentratvolumen bzw. aus dem Einspeise- zu Konzentratvolumenstrom wie folgt:

$$CF = \frac{V_F(t_0)}{V_K(t)} = \frac{\dot{V}_F}{\dot{V}_K} \quad [-] \quad 2.17$$

2.2.5.4 Energiebedarf

Der Energiebedarf eines Membranverfahrens wird maßgeblich von der Leistungsaufnahme der Pumpen bestimmt und kann mit folgendem Zusammenhang abgeschätzt werden [mod. nach RIPPERGER 1992, RIPPERGER UND GREIN 2007]:

$$E = \frac{P}{\dot{V}_P} \approx \frac{\Delta p_z \cdot \dot{V}_z + \Delta p_{tm} \cdot \dot{V}_P}{\eta_{Pumpe} \cdot \dot{V}_P} = \frac{Z \cdot \Delta p_z + \Delta p_{tm}}{\eta_{Pumpe}} \quad \left[\frac{kWh}{m^3} \right] \quad 2.18$$

2.3 Fluiddynamik und Stofftransport über der Membranen

Das Rückhaltevermögen einer Membran führt in einem Mehrstoffsystem dazu, dass sich Stoffe vor dieser aufkonzentrieren, während sich die von der Membran bevorzugt permeierenden Substanzen über der Membran abreichern (Bild 7). Dieser als **Konzentrationspolarisation** (KZP) bekannte Effekt hat entscheidenden Einfluss auf die Selektivität, die Flussleistung und das Foulingverhalten in einem technischen Membransystem [nach CHMIEL 2006a].

Die KZP ist zunächst unabhängig von der Art einer vorliegenden Membran (LD-Membran oder Porenmembran). Sie führt zur Ausbildung eines Transportwiderstands. Für die beiden Membranarten ergeben sich jedoch aus der KZP etwas unterschiedliche Konsequenzen. Während bei den Lösungs-Diffusionsmembranen die Grenzschichtdicke mit Turbulenz möglichst immer zu minimieren ist [MOHR-DIECK 2004], kann bei den Porenmembranen eine Permeatflussabsenkung die KZP reduzieren. Allgemein sind jedoch die Ab- oder Anreicherungsprofile umso ausgeprägter, je schwächer die Turbulenz der Kernströmung über der Membran ist. Je höher der Permeatfluss und je ausgeprägter die Selektivität der Membran ist, desto stärker tritt dann der Transportwiderstand in der Grenzschicht in Erscheinung.

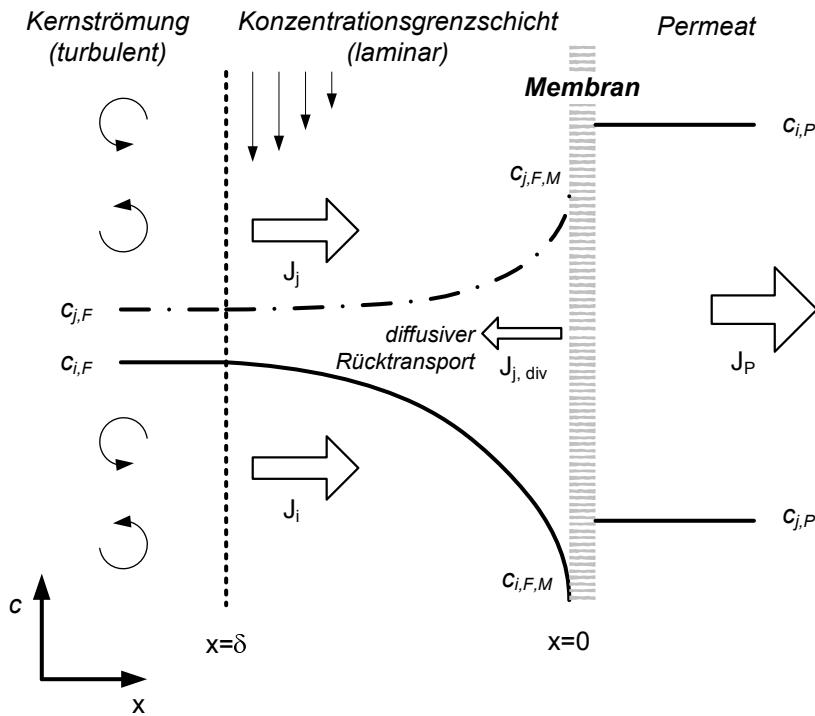


Bild 7: Konzentrationspolarisation über einer Membran mit tangentialer Überströmung. Das Modell gilt für die Lösungs-Diffusions- als auch für die Porenmembran [nach MOHRDIECK 2004, verändert].

Die KZP wird analog zur Filmtheorie beschrieben [RAUTENBACH 1997, BAKER 2004, NOBLE UND STERN 1995]. Dazu werden zunächst die Massenströme in der Grenzschicht bilanziert. Unter Berücksichtigung des diffusiven Rücktransports, welcher durch den Konzentrationsunterschied zwischen c_F und c_M der zurückgehaltenen Komponente entsteht, wird folgende Differentialgleichung aufgestellt:

$$J \cdot c + D \cdot \frac{dc}{dx} = J \cdot c_p \quad 2.19$$

Durch Integration der DGL in den Grenzen $x=0$ ($c=c_M$) und $x=\delta$ ($c=c_F$) und einer Umformung folgt die bekannte Gleichung für die Beschreibung der Profile der Konzentrationspolarisation:

$$\frac{c_M - c_p}{c_F - c_p} = e^{\left(\frac{J}{k}\right)} \quad \text{mit } k = \frac{D}{\delta} \quad 2.20$$

Der Stoffübergangskoeffizient k ist sowohl von den Stoffeigenschaften des Flüssigkeitsgemisches als auch von den Strömungsbedingungen abhängig. In die Bestimmung dieses Koeffizienten gehen die Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten wie auch die konvektiven Anteile der Kernströmung mit ein, die ihrerseits die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht bestimmt. Eine direkte Berechnung der Grenzschichtdicke ist außerordentlich schwierig, da sämtliche (geometrischen) Einflussgrößen nur selten zu erfassen sind. Die Unlösbarkeit der Differentialgleichungssysteme führt zum Darstellen der Stoffübergangszahlen mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie.

2.3.1 Stoffübergang

Der Stoffübergang mit dem Stoffübergangskoeffizient k wird aus der Sherwoodzahl Sh erschlossen, die als dimensionslose Stoffübergangszahl interpretiert werden kann und proportional zum Verhältnis von charakteristischer Länge d zu Diffusionskoeffizient D ist. Der Proportionalitätsfaktor k ist der Stoffübergangskoeffizient aus Gleichung 2.20 [nach *BIRD ET.AL. 2002*].

$$Sh = \frac{k \cdot d}{D} \quad [-] \quad 2.21$$

Die Sherwood-Zahl wiederum ist eine Funktion der Reynolds-Zahl Re (hydrodynamische Einflüsse), der Schmidt-Zahl Sc (stoffspezifische Einflüsse) und dem Verhältnis von Durchmesser zu Strömungslänge (geometrische Einflüsse). Die Art der Abhängigkeit wird experimentell ermittelt und in Form dimensionsloser Kennzahlen als Kriteriengleichungen verallgemeinert. In Bezug auf übliche Membranmodule und –geometrien erweist sich ein Potenzansatz nach Gleichung 2.22 in den meisten Fällen als sehr geeignet [*RAUTENBACH 1997*].

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot \left(\frac{d}{L}\right)^d \quad 2.22$$

Die Parameter a , b , c und d werden in Abhängigkeit der Modulgeometrie experimentell bestimmt. Für schlauchartige Geometrien finden sich in der Literatur die in Tabelle 4 aufgeführten Beziehungen [*HARASEK 1997*]. Weitere Parameter für die Kriteriengleichung für unterschiedliche Geometrien und Strömungsregime wurden von *RAUTENBACH UND ALBRECHT 1981* sowie *SCHOCK UND MIQUEL 1987* veröffentlicht.

Tabelle 4: Dimensionslose Kennzahlen und Kriteriengleichungen zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten für schlauchartige Geometrien.

Reynolds-Zahl	$Re = \frac{w \cdot d_h}{\nu}$	d _h ...hydraulischer Durchmesser [m] w...Strömungsgeschwindigkeit [m/s] ν ...kinematische Viskosität [s/m ²]
Schmidt-Zahl	$Sc = \frac{\nu}{D}$	D...Diffusionskoeffizient [m ² /s] β ...Stoffübergangskoeffizient [m/s] l...Überströmlänge [m]
Laminare Strömung	$Sh = 1.62 \cdot Re^{0,33} \cdot Sc^{0,33} \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^{0,33}$	$Re < 2100$
Turbulente Strömung	$Sh = 0.023 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc^{0,25}$	$300 < Sc < 700$

Für den Stoffübergangskoeffizienten k ergibt sich somit aus den Beziehungen für ein laminares Strömungsregime folgender Zusammenhang:

$$k = 1.62 \cdot \frac{D}{d_h} \cdot \left(\frac{\rho \cdot \bar{w} \cdot d_h}{\eta} \right)^{0,33} \cdot \left(\frac{\eta}{\rho \cdot D} \right)^{0,33} \cdot \left(\frac{d_h}{L} \right)^{0,33} \left[\frac{m}{s} \right] \text{ Leveque - Glg. } 2.23$$

Gleichung 2.23 verdeutlicht die komplexen Einflüsse auf den Stoffübergang. Der Stoffübergang ist eine Funktion der Überströmung der Membran, des Diffusionskoeffizienten, der Viskosität, der Dichte sowie der Geometrie der Membran. Liegt für eine Substanz kein tabellierter Diffusionskoeffizient vor, müssen Berechnungsmodelle herangezogen werden. Das einfache Modell nach Stokes-Einstein eignet sich z.B. für suspendierte Partikel oder Tröpfchen [RIPPERGER UND GREIN 2007]. Auf molekularer Ebene hat sich das Modell nach Wilke und Chang bewährt [MOHRDIECK 2004].

2.3.2 Tubular-Pinch-Effekt

Das Phänomen des Tubular Pinch-Effekts wurde von Serge und Silberberg 1961 bei Arbeiten an verdünnten Suspensionen kugelförmiger Partikel erstmals beobachtet. Als die Teilchen durch ein Rohr flossen, wanderten diese weg von der Rohrwand und erreichten ein Gleichgewicht in einer exzentrischen, radialen Position. Das Phänomen wurde auch bei Experimenten mit anderen Suspensionen z.B. Silikonölen beobachtet [CHERYAN 1990].

Chmiel und Mitarbeiter [CHMIEL ET.AL. 1981] erklärten mit dem Pinch-Effekt den Rücktransport von roten Blutkörperchen ($d_p \sim 7.5 \mu\text{m}$) bei der Ultrafiltration von Blut. Der Pinch-Effekt ist vor allem bei Gebilden $> 5 \mu\text{m}$ in laminaren Strömungen von Bedeutung [nach RIPPERGER 1992].

In der laminaren Grenzschicht erfahren Teilchen/Tröpfchen eine senkrecht zur Membran stehende Auftriebskraft (F_A). Die Auftriebskraft entsteht als Folge einer asymmetrischen Anströmung in der Grenzschicht (Pinch-Effekt). Der Auftriebskraft steht die Schleppkraft der Filtratströmung (F_S) entgegen (Bild 8). Überwiegt die Auftriebskraft die Schleppkraft migrieren die Teilchen/Tröpfchen von der Zone niedriger zu einer Zone höherer Geschwindigkeit. Wegen des Einflusses der transmembranen Druckdifferenz kann die Schleppkraft der Querströmung vernachlässigt werden [nach ALTMANN 2000].

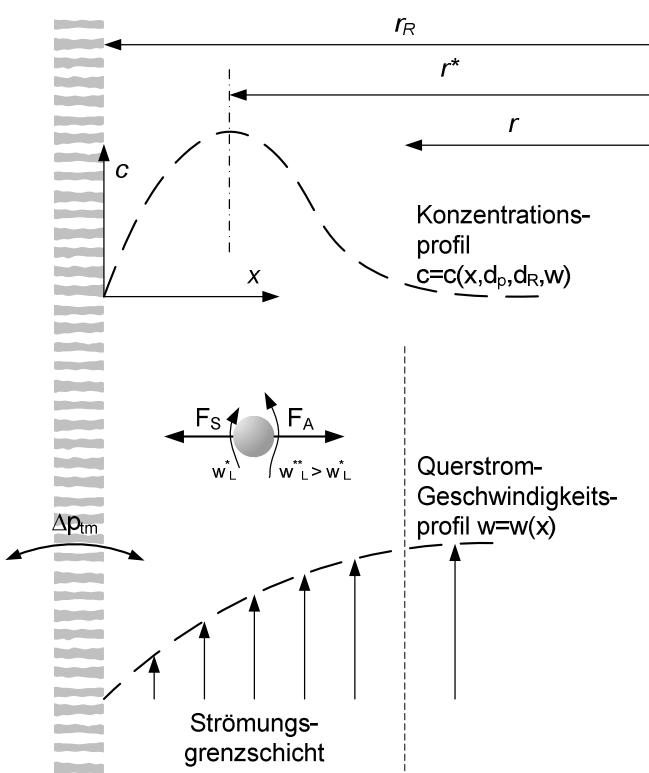


Bild 8: Pinch-Effekt bei der Querstromfiltration [mod. nach BERNDT 2007, RIPPERGER 1992]

Zur Berechnung der Schleppkraft kann die Stokes-Beziehung angewendet werden, da die Teilchen/Tröpfchen schleichend umströmt werden. Unter Vernachlässigung des Einflusses der Wand erhält man folgende Gleichung:

$$F_S = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v_F \cdot d_p \quad [N] \quad 2.24$$

Demnach ist die Schleppkraft F_S der Filtratgeschwindigkeit v_F proportional. Die Auftriebskraft F_A (auch Liftkraft genannt) resultiert aus einem Drehmoment infolge der asymmetrische Umströmung der Teilchen/Tröpfchen, was zu der senkrecht zur Anströmungsrichtung resultierenden Auftriebs- bzw. Liftkraft führt. ALTMANN 2000 und RIPPERGER UND GREIN 2007 geben dazu eine Gleichung nach McLaughlin an, der eine Funktion $Z(\theta, l)$ einführt, die er durch numerische Simulation gewonnen hat. Die numerisch erhaltenen Werte finden sich bei ALTMANN 2000.

$$F_A = 0.385 \cdot d_p^3 \cdot \frac{\tau_w^{1.5} \cdot \sqrt{\rho}}{\eta} \cdot Z(\theta, l) \quad [N] \quad \text{mit } \tau_w = \frac{8 \cdot \eta \cdot \bar{w}}{d} \quad [Pa] \quad 2.25$$

Die Auftriebskraft ist demnach proportional zur dritten Potenz der Teilchendurchmesser und wächst mit steigendem Querstrom. Große Teilchen/Tröpfchen werden deshalb bevorzugt von der Membran weg bewegt, während kleine Teilchen bevorzugt durch die Filtratströmung zur Membranoberfläche geschleppt werden [nach BERNDT 2007]. Über der Membran findet also wegen des Pinch-Effekts eine Klassierung statt.

Aus dem Kräftegleichgewicht der Gleichungen 2.24 und 2.25 kann der kritische Filtratstrom ermittelt werden, bei dem Partikel oder Tröpfchen der Größe d_p bzw. d_T gerade noch an der Membranoberfläche

che abgelagert werden. Ist der Filtratstrom kleiner als $v_{F,krit}$ (critical flux) erfolgt keine Ablagerung der Partikel oder Tröpfchen $d > d_{krit}$. Berücksichtigt man nun noch für sehr kleine Partikel und Tröpfchen die Wirkung der Brown'schen Molekularbewegung, so folgt aus dem Modell der Konzentrationspolarisation (Abs. 2.3.1) ein Rücktransport weg von der Membran in die Kernströmung.

Eine Klassierung findet demnach bei gegebenen hydrodynamischen Verhältnissen und vorliegenden Stoffsystmen in einen bestimmten Größenbereich statt, und nicht wie von *BERNDT 2007* postuliert lediglich zwischen „kleinen“ und „großen“ Partikeln / Tropfen.

ALTMANN 2000 überlagert das Kräftegleichgewicht mit der Diffusion, so dass der folgenden Zusammenhang für den kritischen Filtratstrom erhalten wird [in *RIPPERGER UND GREIN 2007*, modifiziert]:

$$v_{F,krit} = k_i \cdot \ln \left(\frac{c_{i,M} - c_{i,P}}{c_{i,F} - c_{i,P}} \right) + \frac{0.385}{3\pi} \cdot d_p^2 \cdot \frac{\tau_w^{1.5} \cdot \sqrt{\rho}}{\eta^2} \cdot Z(\theta, l) \quad \left[\frac{m}{s} \right] \quad 2.26$$

Das physikalisch begründete Modell gestattet die Modellierung einer Deckschicht bei der Crossflow-Filtration. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten in Verbindung mit dem Stoffübergangskoeffizienten k_i aus Glg. 2.26 wird die Einstein-Stokes-Gleichung verwendet, die Ermittlung der Grenzschichtdicke erfolgt über die Leveque-Gleichung (Glg. 2.23).

$$D_i = \frac{k_B \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot d_{p,i}} \quad Stokes - Einstein - Glg. \quad \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad 2.27$$

2.4 Membranfouling

Fouling ist die leistungsmindernde reversible oder irreversible Verschmutzung von Oberflächen in technischen Anlagen. Eine einheitliche Definition des Fouling gibt es in der Membrantechnik nicht, da jeweils unterschiedliche Effekte und Mechanismen dazu gezählt werden [CHMIEL ET.AL. 1990, MELIN und RAUTENBACH 2007]. Liegt die Leistung eines Membranfiltrationsprozesses in Prozessbetrieb niedriger als erwartet bzw. sinkt die Leistung stetig ab, wird dies als Fouling bezeichnet (Bild 9).

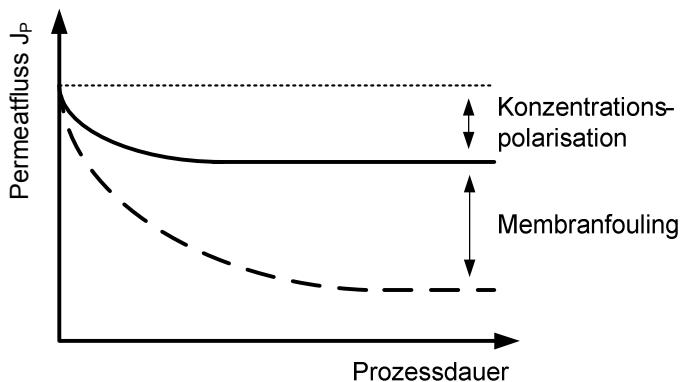


Bild 9: Verlauf des Permeatflusses als Funktion der Prozessdauer.

Im Extremfall kann dies bis hin zum Stillstand eines Membranprozesses führen. Für praktische Anwendungen folgt daraus unmittelbar ein Anstieg der Betriebskosten durch erhöhten Reinigungsaufwand, erhöhten Energiebedarf sowie ein etwaiger Mehrbedarf an zu installierender Membranfläche.

Charakteristischer Weise werden die zur Entfernung des Fouling benötigten mechanischen Spülungen und chemischen Reinigungen außerhalb des normalen Filtrationsbetriebes durchgeführt [RIPPERGER 1992, ZEMAN UND ZYDNEY 1996, PINNEKAMP UND FRIEDRICH 2006]. Die dadurch entfernbaren Verschmutzungen werden als **reversibles Fouling** aufgefasst. Verschmutzungen, die sich im Rahmen der anlagen- und anwendungsbedingten Grenzwerte für die mechanische oder chemische Reinigung nicht entfernen lassen, stellen **irreversibles Fouling** dar.

Grundsätzlich unterscheidet man beim Membranfouling zwischen den **Scaling, Biofouling** und dem **Fouling** im klassischen Sinne. Beim Scaling handelt es sich um die Ablagerung anorganischer Salze infolge einer Löslichkeitsüberschreitung. Biofouling entsteht durch Anwachsen eines Biofilms infolge der Adsorption von Makromolekülen (Proteine, Polysaccharide etc.). Als Fouling wird schließlich alles Weitere zusammengefasst, was nicht eindeutig dem Scaling oder Biofouling zugeordnet werden kann. Hierzu gehören z.B. sowohl Ablagerungen von kolloidalen oder von grenzflächenaktiven Substanzen. Die Einteilung liefert Hinweise auf die Foulingbildner, jedoch erhält man keine Rückschlüsse auf die Foulingmechanismen.

2.4.1 Foulingmechanismen

Die Foulingmechanismen lassen sich einteilen in Adsorption, Deckschichtbildung und Verblockung. Die Verblockung ist ein Sonderfall der ausschließlich bei den mikroporösen Membranen auftritt. Anhand von Bild 10 sind die Foulingmechanismen an Membranen dargestellt.

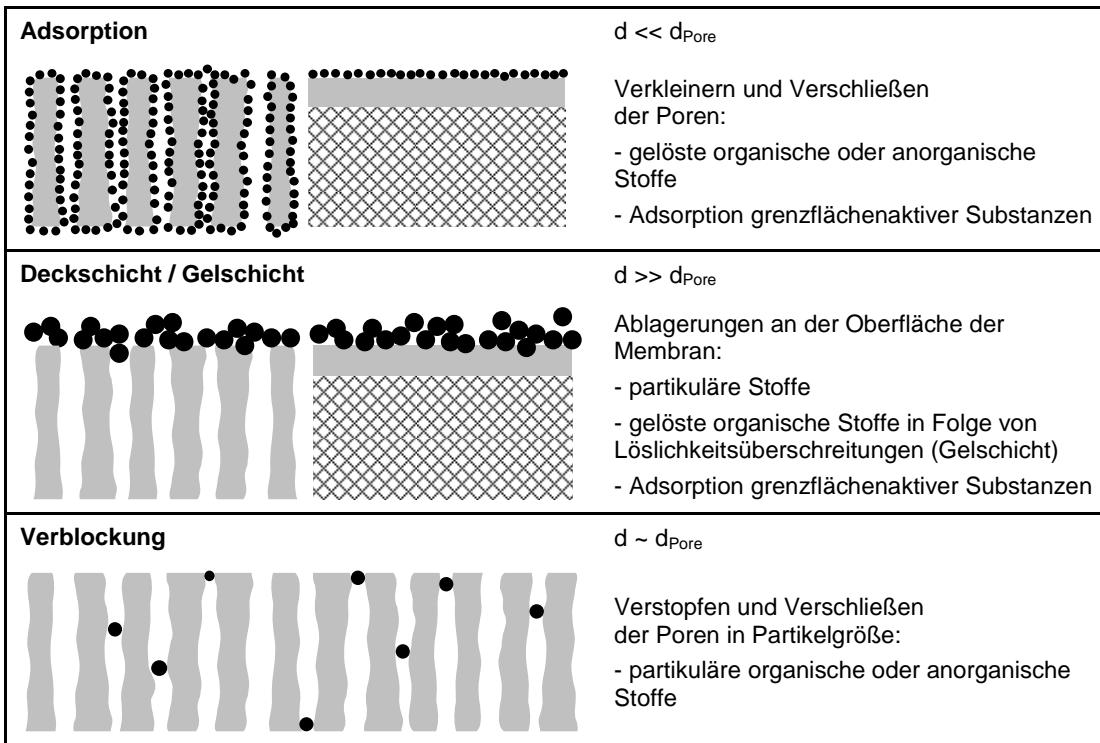


Bild 10: Foulingmechanismen an Membranen
[nach BELFORT ET.AL. 1994 sowie SCHLICHTER 2003, verändert].

Adsorption: Die Adsorption ist ein thermodynamisch spontaner Prozess, der stattfindet, sobald der Kontakt zwischen Membran und gelöstem Stoff auftritt. Aufgrund physikalisch-chemischer Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol-, hydrophober Wechselwirkungen oder Wasserstoff-Brückenbindungen werden Substanzen an der Oberfläche und in den Membranporen gebunden. Es ist bekannt, dass hydrophobe Gruppen im Membranmaterial wie auch in den gelösten Stoffen stärker zur Adsorption neigen als hydrophile Gruppen [GEITNER 1996, BLÖCHER 2003]. Das Ausmaß eines Adsorptionsprozesses wird außerdem bestimmt durch Stoffkonzentrationen, Ionenstärke, pH und das Lösemittel.

Die Adsorption ist beim Membranfouling ein kritisches Element. So führt die Anlagerung von Makromolekülen (z.B. Tensiden) an der Phasengrenze fest-flüssig innerhalb der Mikropillaren von porösen Membranen zu einer merklichen Reduzierung der Flußraten. Verursacht wird dies durch eine Verkleinerung des Poredurchmessers von d_{Pore} auf $d_{\text{Pore}} - \Delta d_{\text{Pore}}$, wobei Δd_{Pore} im Wesentlichen von der Struktur und damit von der Packungsdichte der adsorbierten Substanz abhängt.

Andererseits führt die Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen zu einer Umkehrung der Oberflächeneigenschaften. Man unterscheidet hier zwischen einer Adsorption an hydrophilen Oberflächen und einer an hydrophoben [CHMIEL ET.AL. 1996]. In der Nähe der kritischen Mizellbildungskonzentration eines Tensids (siehe Abschnitt 2.6.1) lagern sich die einzelnen Moleküle vertikal an der Oberfläche

an und ihre polaren Kopfgruppen (hydrophobe Oberfläche) bzw. unpolaren Kohlenwasserstoffketten (hydrophile Oberfläche) zeigen in Richtung Lösemittel. Ein Nachweis dieser Oberflächenstrukturen erfolgt durch Messungen des Kontaktwinkels und des Zetapotentials [GEITNER 1996, KAUFMANN 2008]. Den beschriebenen Effekt macht man sich zunutze, um Oberflächen von Membranen gezielt zu modifizieren, z.B. zur Hydrophilisierung lipophiler Oberflächen [SCHROEN ET.AL. 1993].

Für das adsorptive Fouling kann der Anstieg des Foulingwiderstandes mit Hilfe der exponentiellen Gleichung nach AIMAR ET.AL. 1986 beschrieben werden. Der Foulingwiderstand nähert sich asymptotisch dem Wert für die Gleichgewichtsadsorption R_O . SCHLICHTER 2003 modellierte mit der Gleichung erfolgreich den Filtratflusses durch keramische Membranen bei Anwesenheit von Huminstoffen.

$$R_F(t) = R_O \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot t}) \quad \left[\frac{1}{m} \right] \quad \text{Aimar'sche Gleichung} \quad 2.28$$

Mit Hilfe der Aimar'schen Gleichung lässt sich eine empirische Beziehung der Anstieg des Foulingwiderstandes während der Filtration herstellen. Als zweckvoll hat sich erwiesen, die Gleichung von Darcy mit Hilfe des Widerstandsmodells (Resistance-in-series) um den zeitabhängigen Filtratwiderstand R_F zu erweitern. Damit erhält man eine Darcy-Gleichung, die den Lösemittelfluss durch die Membran als Funktion der Zeit wiedergibt:

$$J_i(t) = \frac{\Delta p_{tm}}{\eta \cdot (R_M + R_F(t))} \quad \left[\frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \quad 2.29$$

Deckschichtbildung: Die Ausbildung einer mehr oder minder dicken Deck- oder Gelschicht auf der Membran hängt von den Filtrationsbedingungen ab. Inwieweit die Schicht zu einem Permeatflussabfall führt, hängt neben der Dicke insbesondere von den physiko-chemischen Eigenschaften der Ablagerungen ab (z.B. Biofilm, Flockungsmittel). Sofern die Schicht die Trenneigenschaften maßgeblich beeinflusst, spricht man auch von der Sekundärmembran. Für die in Verbindung mit realen Medien bei der Dead-End- als auch der Crossflow-Filtration (siehe Abs. 2.2.4) zu beobachtende Deckschichtbildung existieren in der Literatur eine Reihe von Modellen. Eine ausführliche Gegenüberstellung der Deckschichtmodelle findet sich bei ALTMANN 2000, RIPPERGER 1993 und RIPPERGER UND GREIN 2007.

Verblockung: Partikel oder gelöste Makromoleküle – in der Größenordnung der Membranporen – können zu einem mechanischen Verschluss der Poren führen. Der als Verblockung der Membran bezeichnete Mechanismus ist eine exklusive Eigenart des Fouling der mikroporösen Membranen.

2.4.2 Foulingkontrolle

Die Kontrolle des Fouling erfolgt mit einem bestmöglichen Membran-, Modul- und Prozessdesign. Eine Rückkopplung der Foulingneigung erfolgt selbstverständlich über die eigentlichen Prozessbedingungen und die Prozessumgebung. Die Faktoren hängen in komplexer Weise miteinander zusammen. LIAO ET.AL. 2004 stellt die Verknüpfung der sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren gemäß Bild 11 zusammen.

Membranfouling

BLÖCHER 2003 und BRITZ 2004 nennen als Maßnahme zur Kontrolle des Fouling bei Membranverfahren die periodische Rückspülung oder die Reinigung der Membranoberfläche mit Chemikalien (z.B. H_2O_2). SCHLICHTER 2003 kombiniert die Ozonung mit der Membranfiltration zur Foulingkontrolle. In den genannten Fällen ist das Prozessdesign bestimmd.

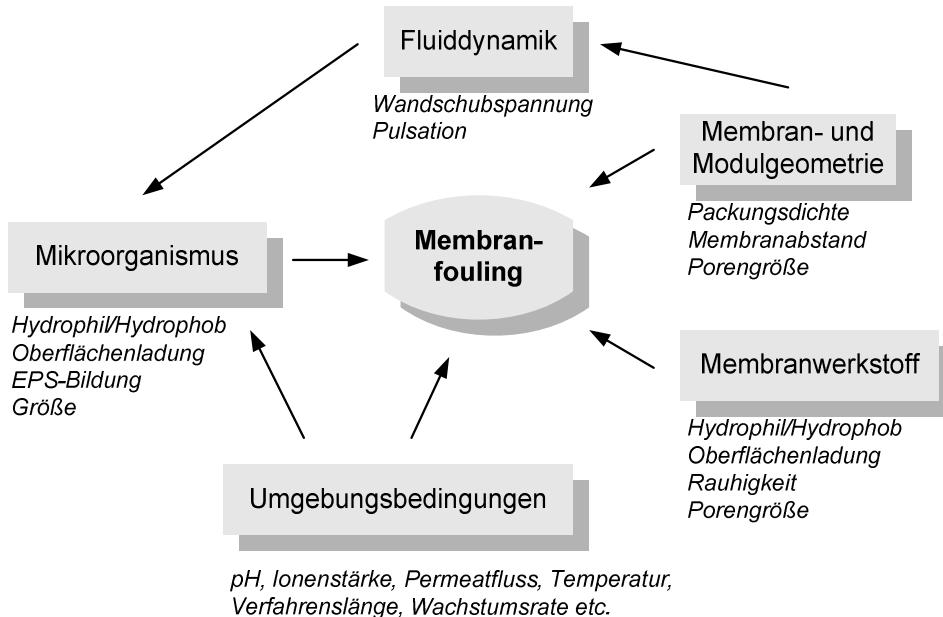


Bild 11: Foulingbildende Faktoren in Membranverfahren [nach LIAO ET.AL. 2004, modifiziert].

Die Schubspannung an der Membranoberfläche ist ein wichtiger Faktor, der Membranflux und Fouling beeinflusst [CHERYAN 1990]. So ist bekannt, dass ein und derselbe Mikroorganismus für hydrophile und hydrophobe Oberflächen verschiedene Adhäsionsmechanismen nutzen kann [FLEMMING 1995, HAUSER 2008]. Die Adhäsion von Mikroorganismen ist mit der Bildung von extrazellulären polymeren Substanzen (kurz EPS) verbunden, die ihrerseits eine Funktion der Wandschubspannung auf der Membranoberfläche ist.

Elektrokinetische Potenzialdifferenzen werden gezielt zur Verringerung des Foulingpotenzials verwendet. Das hierzu verwendete Kriterium, das Zetapotenzial, ist eine Funktion der Oberflächenladung. Diese wiederum ist abhängig von der Ladungsdichte der Membran und der Ionenstärke der umgebenden Lösung. Die Charakterisierung erfolgt mittels Strömungspotenzialmessung (siehe Abs. 3.2.2.2). FLEMMING 1995 stellte eine Beziehung zur Adhäsion mit dem Zetapotenzial einer PES-Membran und von *Pseudomonas diminuta* her. In dem pH-Bereich mit gleichnamiger Ladung (negativ) ist die Menge anhaftender Mikroorganismen minimal. SARTOR ET.AL. 2008 untersuchten das Adsorptionsverhalten kommerzieller keramischer Mikrofiltrationsmembranen und verlängerten die Membranstandzeit durch Auswahl nach Maßgabe des Zetapotenzials. ÁRKI 2002 charakterisiert die Oberflächenladung von keramischen UF/NF-Membranen und leitet daraus das Prozessverhalten für wässrige Medien ab. KAUFMANN 2008 untersuchte die nicht triviale Adsorption von Tensiden in Membranporen unter Berücksichtigung umfangreicher Strömungspotenzialmessungen. Sie definiert daraus Kriterien für die Membranauswahl von MF/UF-Membranen.

2.5 Polymersorption

Die Sorption von Molekülen in Polymeren kann analog zu den Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichten betrachtet werden. Die einfachste Form der Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Konzentration einer Komponente in der Polymerphase $c_{i,M}$ und der Aktivität a_i erfolgt über die lineare Sorptionsisotherme in Anlehnung an das Gesetz von Henry [LÜDECKE UND LÜDECKE 2000]:

$$c_{i,M} = S_i \cdot a_i \quad \text{Henry'sche Sorptionsisotherme} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad 2.30$$

Die Bestimmung einer Sorptionsisotherme ist für ein gegebenes System mit großem experimentellen Aufwand verbunden. Weitere Einzelheiten zur Sorptionstheorie finden sich bei MOHRDIECK 2004.

2.5.1 Flory-Huggins-Sorption

Die Flory-Huggins-Theorie kann zur rechnerischen Abschätzung der Löslichkeit von Molekülen in Polymeren (Membran) verwendet werden. Aus der Grundgleichung der Flory-Huggins-Theorie kann unter vereinfachenden Annahmen ein Ausdruck für die Aktivität der Komponenten im Polymer hergeleitet werden. Dazu werden Volumenanteile (Φ) verwendet um, mittels Massendichten des Polymers und des Lösemittels, die Volumenanteile im Polymer zu bestimmen. Im Gleichgewichtszustand erhält man eine vereinfachte Beziehung zwischen Volumenanteil im Polymer und Aktivitätskoeffizienten des Lösemittels i [POLING ET.AL. 2001]:

$$\Phi_i \approx \gamma_{i,F} \cdot x_{i,F} \cdot e^{-(1+\chi_{i,Poly})} \quad [-] \quad 2.31$$

Die Löslichkeit einer Komponente im Polymer ist demnach um so größer, je größer ihre Konzentration in der Zulaufösung ist, und je kleiner der Flüssigkeit/Polymer-Wechselwirkungsparameter ist. Letzterer sinkt mit zunehmender physikalisch-chemischer Ähnlichkeit von Polymer und Komponente. HANSEN 2000 stellt einen Zusammenhang zwischen der Flury-Huggins-Theorie und Löslichkeitsparametern her. Demnach lässt sich der chi-Parameter (χ_{12}) eines Polymer-Solvent-Systems für nichtpolare Systeme wie folgt berechnen:

$$\chi_{i,Poly} = \frac{\tilde{V}_i \cdot (\delta_i - \delta_{Poly})^2}{RT} + \beta \quad [-] \quad 2.32$$

Der empirische Parameter β hat allgemein akzeptiert den Wert 0.34. Mit Hilfe den Flury-Huggins Parameters aus Gleichung 2.32 kann mit Gleichung 2.31 der Volumenanteil einer Komponente in einem Polymer abgeschätzt werden.

2.5.2 Löslichkeitsparameter

Eine vergleichsweise einfache Möglichkeit zur Abschätzung des Lösungsverhaltens von Polymeren bietet das Konzept der Löslichkeitsparameter [HILDEBRAND UND SCOTT 1950, HANSEN 1967]. Der Löslichkeitsparameter ist die Wurzel der Kohäsionsenergiedichte reiner Stoffe, welche die Energie be-

schreibt, die notwendig ist, um ein Molekül von seinem Nachbarmolekül zu entfernen. Weisen verschiedene Stoffe ähnliche Löslichkeitsparameter auf, so ist ihre gegenseitige Löslichkeit groß, da es hinsichtlich des Energieunterschiedes keine Rolle spielt, ob Molekül A von gleichen Molekülen oder von Molekülen der Gruppe B umgeben ist. Mithin sind alle Mischungsmoleküle gleichwertige Nachbarn für Molekül A. Umgekehrt führen große Unterschiede in den Löslichkeitsparametern zu schlechterer gegenseitiger Löslichkeit. Nach *HILDEBRAND UND SCOTT* 1950 wird der Löslichkeitsparameter aus dem Quotienten der Verdampfungsenthalpie Δh und Molvolumen \tilde{V} eines Reinstoffes bestimmt:

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\Delta h_{V,i} - RT}{\tilde{V}_i}} \quad [\sqrt{\text{MPa}}] \quad 2.33$$

Da sich die Kohäsionsenergiedichte in der Verdampfungswärme manifestiert, ist eine Bestimmung der Löslichkeitsparameter von Polymeren nicht ohne weiteres zugänglich. In Polymeren wird durch Vergleich der zur Auflösung befähigten Lösungsmittel oder mit Hilfe molarer Anziehungskonstanten auf die Löslichkeitsparameter zurückgerechnet. Dies setzt die genaue Kenntnis der Strukturgruppen und der Dichte des Polymers voraus [*BÖDDEKER* 1986]. Für viele Polymere und Lösemittel finden sich tabellierte Löslichkeitsparameter bei *HANSEN* und *BEERBOWER* 1971, *HANSEN* 2000, *BARTON* 1983, *BARTON* 1990 sowie bei *MARK* 1999.

Bei vielen polaren Lösungsmitteln versagt das einfache Konzept des Löslichkeitsparameters. Die Modifikation von *HANSEN* 1967 führte zu einer exakteren Beschreibung der Lösungseigenschaften. Der Löslichkeitsparameter wird dabei in drei Terme aufgespalten (Gleichung 2.34):

$$\delta_{i,tot} = \sqrt{\delta_{i,h}^2 + \delta_{i,d}^2 + \delta_{i,p}^2} \quad [\sqrt{\text{MPa}}] \quad 2.34$$

δ_h repräsentiert den Anteil der Wasserstoffbrückenbindungs Kräfte, δ_d den Anteil der Dispersionskräfte und δ_p den Anteil der polaren Wechselwirkungskräfte. Tabelle 5 enthält die Löslichkeitsparameter der in dieser Arbeit eingesetzten und einiger weiterer Substanzen und Polymere.

Tabelle 5: Löslichkeitsparameter ausgesuchter Substanzen und Polymere [BARTON 1990, MARK 1999, HANSEN 2000]. Das Molvolumen ist bei den Polymeren eine Funktion der Polymerherstellung und der Taktizität [MARK 1999].

	\tilde{V} $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	δ [MPa ^{0,5}]			
		δ_d	δ_p	δ_h	δ_{tot}
Wasser	18,7	12,2	22,8	40,4	48,0
Ölsäure-Ethylester	320	14.3	3.1	14.3	15.6
Polypropylen	48-49*	16.6	-2.3	1.0	16.5 (17.3-18.8)
PTFE	k.D.v.	15.5	4.1	3.0	18.1 (10.1-14.0)
PDMS	~808000	16,0	0,1	4,7	16,7

* repeated unit volume

Löslichkeitsparameter erlauben qualitative Vorhersagen bei der Membranauswahl [*SHAO UND HUANG* 2007, *BUCKLEY-SMITH* 2006, *BAUER* 1996, *BELL ET.AL.* 1988]. Sie lassen sich darüber hinaus auch mit der Permeabilität korrelieren [*BELL* 1987, *HARASEK* 1997, *MOHRDIECK* 2004].

2.6 Emulsionen

Emulsionen haben eine hohe technische und wirtschaftliche Bedeutung und kommen in unterschiedlichsten industriellen Branchen vor [SCHRAMM 2005]. Als Emulsionen werden disperse Mehrphasensysteme aus mindestens zwei ineinander unlöslicher oder schlecht löslicher flüssiger Phasen bezeichnet [CHMIEL 2006a]. Im einfachsten Fall besteht eine Emulsion aus einer wässrigen (polare, hydrophile) Phase und einer organischen (unpolaren, lipophilen) Phase. Eine der beiden Phasen bildet dabei Tropfen (disperse Phase), die von der kontinuierlichen Phase umgeben werden [SCHUCHMANN und DANNER 2004]. Die kontinuierliche Phase wird auch als Matrixphase bezeichnet. Je nach Charakter der tropfenbildenden Phase (hydrophil oder lipophil) spricht man von Öl-in-Wasser (O/W) oder von Wasser-in-Öl (W/O) Emulsionen (siehe Bild 12). In multiphen Emulsionen (Polyphasenemulsionen) ist die disperse Phase selber eine Emulsion [SCHRAMM 2005].

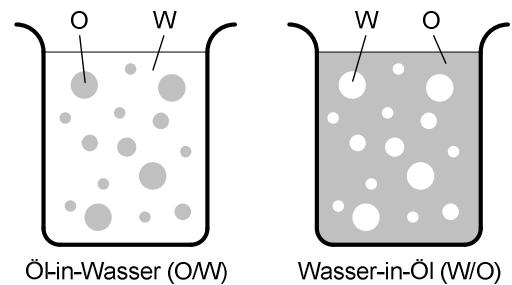


Bild 12 : Grundtypen von Emulsionen.

Emulsionen werden weiterhin in Makro- und Mikroemulsionen unterschieden. Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, spontan entstehende, transparente Mehrphasensysteme. Sie entstehen, wenn die lokale Grenzflächenenergie zwischen den Phasen sehr klein ist. Die Tröpfchengröße der dispersen Phase in Mikroemulsionen liegt im Bereich von 10 nm bis 300 nm [TEIPEL 1999]. Mikroemulsionen sind nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Bei den Makroemulsionen – im Folgenden nur noch kurz als Emulsion bezeichnet – haben die Tropfen der dispersen Phase die Tendenz die Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen zu verkleinern. Emulsionen sind daher thermodynamisch instabil. Der mittlere Tropfendurchmesser der dispersen Phase liegt je nach vorliegendem Stoffsysteem im Bereich von 0.1 µm bis 1000 µm [TEIPEL 1999, SCHRÖDER 1999]. Breiten der Tropfengrößenverteilung im Bereich einer Zehnerpotenz werden bereits als eng bezeichnet [SCHRÖDER 1999].

2.6.1 Stabilität von Emulsionen

Eine wichtige Eigenschaft der Emulsionen ist ihre physikalische Stabilität. Eine Emulsion ist dann physikalisch stabil, wenn die Tropfengrößenverteilung ihrer dispersen Phase unabhängig von Ort und Zeit ist. Eine Emulsion ist thermodynamisch umso stabiler, je kleiner die Tropfen und die Tropfengrößenverteilung und je effektiver (schneller) ein Emulgator ist. Werden Emulsionen nicht ausreichend stabilisiert, kommt es zu Tropfensedimentation, -aggregation und -koaleszenz [SCHRAMM 2005], beide Phasen trennen sich wieder, die Emulsion ist gebrochen.

Insbesondere durch die irreversible Koaleszenz kann es zur vollständigen Phasentrennung kommen. Der Mechanismus der Koaleszenz der Tropfen ist äußerst komplex. Einzelheiten über den Koaleszenzvorgang werden ausführlich bei HARTLAND 1988 und HOFMANN 1999 erörtert. Ein weiterer Vor-

gang der zur Instabilität von Emulsionen führen kann, ist die Ostwald-Reifung. Bei diesem Vorgang wachsen große Tropfen der dispersen Phase auf Kosten kleiner Tropfen aufgrund unterschiedlicher Kapillardrücke. Die Ostwald-Reifung wird von *FRIEBERG und YANG 1996* ausführlich beschrieben.

Emulsionen werden durch grenzflächenaktive oder makromolekulare Substanzen physikalisch-chemisch stabilisiert. Ein Entmischen der beiden Phasen zum thermodynamisch stabilen Endzustand wird somit unterbunden bzw. verzögert. Eine Phasentrennung ist dann schwierig. In jedem Falle müssen zur Emulsionsbrechung die stabilisierenden Kräfte geschwächt oder ausgeschaltet werden, gleichzeitig die Anziehungskräfte zwischen den Emulsionströpfchen aber gefördert werden. Für die Stabilität einer Emulsion ist insbesondere die Kinetik der Grenzflächenadsorption der Emulgierhilfsstoffe von Bedeutung [nach *TEIPEL 1999*]. Emulgierhilfsstoffe werden in Emulgatoren und Stabilisatoren unterteilt.

Stabilisatoren: Diese in der Regel nicht grenzflächenaktiven makromolekularen Substanzen erhöhen die Viskosität der Matrixphase. Daraus folgt eine Verringerung der Tropfen-Tropfen-Wechselwirkung und der Geschwindigkeit der Wärmebewegung [*SCHRÖDER 1999*], was zur Stabilisierung der Emulsion beiträgt. Wichtige Vertreter der Stabilisatoren sind die Hydrokolloide, in Wasser kolloidal lösliche oder quellbare Makromoleküle. Polysaccharide, Stärke und Pektine gehören zur Klasse der Stabilisatoren.

Emulgatoren: Das sind grenzflächenaktive Substanzen (=Tenside). Strukturelles Kennzeichen eines Tensids ist der amphiphile Molekülaufbau, d.h. sie besitzen einen lipophilen und einen hydrophilen Teil (vergleiche Bild 13). Der polare, hydrophile Teil weist eine starke Affinität zu Substanzen starker Polarität auf (z.B. Wasser), der apolare lipophile Teil eine starke Affinität zu unpolaren Substanzen (z.B. Ölen, Ester). Tenside sind daher insbesondere in wässrigen Lösungen grenzflächenaktiv [*SCHRAMM 2005*]. Emulgatoren adsorbieren an der Grenzfläche zwischen disperser und kontinuierlicher Phase (siehe Bild 13) und senken dort die Grenzflächenspannung. Infolge dessen können elektrostatische und/oder sterische Barrieren gegen die Tropenkoaleszenz oder die Ostwald-Reifung ausgebildet werden, sowie hydrodynamische Stabilisierungseffekte hervorgerufen werden.

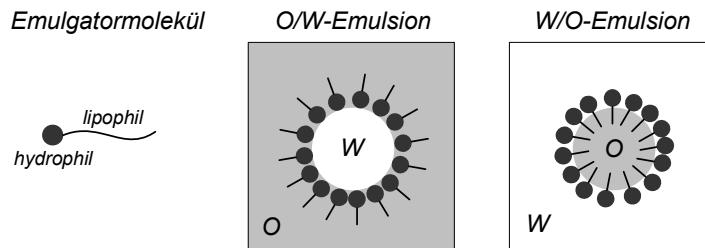


Bild 20: Emulgatormolekül und dessen Anordnung an den Grenzflächen

Eine wichtige Eigenschaft der Tenside ist deren Bildung von Mizellaggregaten, sobald eine charakteristische Konzentration, die sogenannte kritische Mizellbildungskonzentration (CMC = critical micelle concentration), überschritten wird (siehe Bild 14). Die Aggregation der Tensidmonomere zu Mizellen oberhalb der CMC ist eine Funktion des chemischen Aufbaus der Tensidmonomere, der physikochemischen Eigenschaften der Tenside sowie der umgebenden Flüssigkeit [*KOSSWIG und STACHE 1993*]. Einflussgrößen sind u.a. die Temperatur, die Ionenstärke, der pH-Wert und die Art der umgebenden Begleitsubstanzen. Mizellen können kugelförmig, stäbchenförmig oder diskenförmig (Versikel) sein [*DÖRFLER 2002*]. Die Mizellbildung ist ein reversibler Vorgang, d.h. beim Verdünnen der Lösung zerfällt

len die Mizellen wieder in ihre Monomere. Die Monomerkonzentration bleibt oberhalb der CMC nahezu konstant, da sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Mizellen und Monomeren einstellt [KOSSWIG und STACHE 1993].

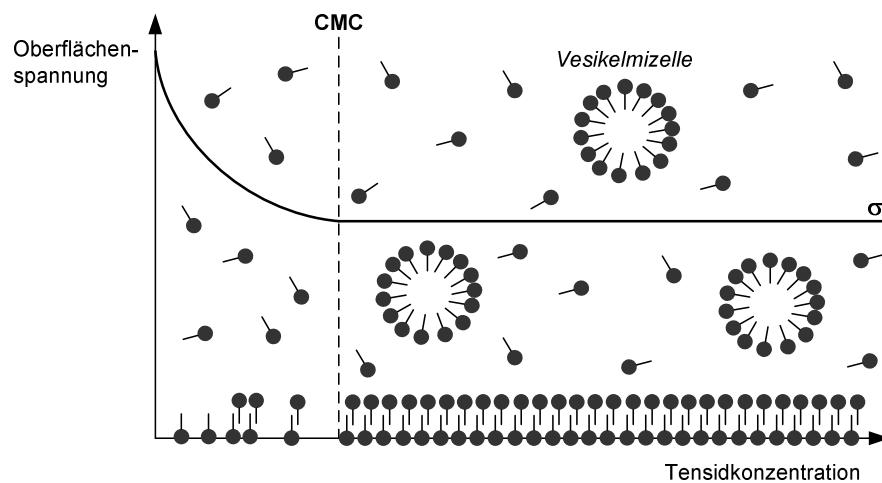


Bild 14: Einfluss der Tensidkonzentration auf die Oberflächenspannung und die Ausbildung von Mizellen [nach GITTEL 2004].

Die Mizellbildung hängt in polaren, nichtwässrigen Lösemitteln von der Oberflächenspannung ab. In Lösungsmitteln wie Alkoholen, Estern oder Aminen, mit niedrigen Oberflächenspannungen, erfolgt keine Grenzflächenadsorption der Tenside und auch keine Mizellbildung. Falls ein Tensid in einem nichtwässrigen Lösemittel löslich ist, erfolgt die Solubilisierung in monomerer Form ohne Aggregation. In unpolaren, nichtwässrigen Lösemitteln sind Tenside vielfach gut löslich. In diesen Lösemitteln erfolgt eine Aggregation der Tensidmoleküle auch ohne Grenzflächenaktivität. Es bilden sich sogenannte inverse Mizellen, bei denen die polare Gruppe im Mizellinneren und die apolaren Gruppen auf der Mizelloberfläche sitzen. Die Mizelle wird dadurch in Lösung gehalten [STACHE UND KOSSWIG 1990].

2.6.2 Rheologie von Emulsionen

Das rheologische Verhalten von Emulsionen wird sowohl durch die kontinuierliche Phase als auch durch die disperse Phase bestimmt und ist daher beliebig komplex. So erfolgt der Einfluss der dispersen Phase auf die rheologischen Eigenschaften einer Emulsion neben der Konzentration über die mittlere Tropfengröße, die Tropfengrößenverteilung und die Grenzflächeneigenschaften [TEIPEL 1999]. Infolge der vielschichtigen Wechselwirkungen liegt meist ein nichtlineares rheologisches Verhalten vor [POLING ET.AL. 2001]. Die theoretische Behandlung ist äußerst problematisch, teils weil die korrekten Randbedingungen an den Tropfenoberflächen nicht bekannt sind, teils weil sich die Tropfen durch Wirkung von Zähigkeitskräften und der Oberflächenspannung verformen (lokal und zeitlich unterschiedlich) [HOFFMANN 1999]. Die meisten Zusammenhänge wurden unter Verzicht der Komplexität des Problems aus Analogien mit Suspensionen fester Partikel auf Emulsionen abgeleitet. Eine Standardgleichung zur Beschreibung der Emulsionsviskosität geht auf Arbeiten von **A. Einstein** zurück und die von Taylor wie folgt erweitert wurde [TAYLOR 1932]:

$$\eta_r = \frac{\eta(\phi)}{\eta_0} = 1 + \frac{\eta_k + 2.5 \cdot \eta_d}{\eta_k + \eta_d} \cdot \phi \quad [-] \quad 2.35$$

Die Gleichung beschreibt Emulsionen mit geringem Dispersvolumenanteil durch Linearisierung sehr gut, die Elastizität der dispersen Phase bleibt unberücksichtigt. Für praktische Betrachtungen hat sich die Gleichung als zweckmäßig erwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für Berechnungen der relativen Änderungen der Viskosität einer Emulsion die empirische Gleichung nach **Pal-Rhodes** verwendet [PAL und RHODES 1989]:

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 + \frac{\frac{\phi}{\phi^*}}{1.187 - \frac{\phi}{\phi^*}} \right)^{2.49} \quad [mPa \cdot s] \quad 2.36$$

Die Beziehung ist für newtonsche und nicht-newtonsche Fluide entwickelt worden. ϕ^* ist hier per Definition der Volumenanteil der dispersen Phase für die die relative Viskosität den Wert 100 annimmt. Mit der Normalisierung werden Effekte wie die Viskoelastizität berücksichtigt, daher ist ϕ^* an die Emulsion anzupassen.

Allgemein wird die Viskosität einer Emulsion bis zu einem Phasenvolumenverhältnis von etwa 0.3 zu 0.7 im Wesentlichen von den Eigenschaften der äußeren Phase bestimmt. Die Tropfen der dispersen Phase können sich fast unabhängig voneinander in der äußeren Phase bewegen [LAGALY ET.AL. 1997]. Gemäß der Theorie nach Princen-Kiss schließt sich daran der Bereich der kritischen Volumenkonzentration (0.70-0.74), die mit einer Phaseninversion einher geht. Die Viskositäten ändern sich je nach intrinsischer Viskosität der Phasen drastisch (siehe Bild 15). Sofern die Viskoelastizität einer Emulsion für das Emulsionsverhalten entscheidend ist, muss die kritische Volumenkonzentration experimentell ermittelt werden, da sie aus den theoretischen Betrachtungen nach Princen-Kiss nicht ableitbar ist [SCHRAMM 2005].

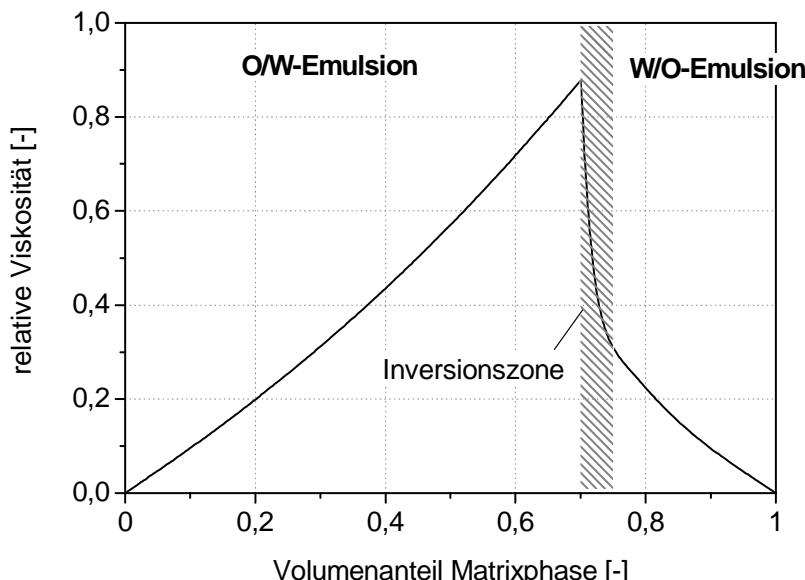


Bild 15: Volumenanteil als Funktion der relativen Viskosität und des Emulsionstyps [nach SCHRAMM 2005].

2.7 Benetzungsverhalten

2.7.1 Oberflächenbenetzung

Die Benetzung einer festen mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase wird als Adhäsion bezeichnet. Sie entsteht durch zwischenmolekulare Adhäsionskräfte wie elektrostatische Kräfte, Van-der-Waals Kräfte oder Chemisorption [HAUSER 2008]. Sie ist Ursache für die Benetzung an Grenzflächen. Im Gegensatz dazu werden die Kräfte zwischen den Molekülen eines Stoffes allgemein als Kohäsionskräfte bezeichnet. Bei Flüssigkeiten auf festen Oberflächen spricht man je nach Verhältnis zwischen den Adhäsions- und Kohäsionskräften grob von „benetzend“ und „nicht-benzetzend“.

Bei benetzenden Flüssigkeiten ist die Adhäsion größer als die Kohäsion, während bei nicht-benzetzen Flüssigkeiten die Kohäsion größer als die Adhäsion ist. Thermodynamisch versucht das System Festkörper / Flüssigkeit den Zustand niedrigster Energie einzunehmen, weshalb sich bei der Benetzung eines Festkörpers die Flüssigkeitsoberfläche vergrößert [nach RIPPINGER 1992]. Im thermodynamischen Gleichgewicht ruht die Flüssigkeit und bildet mit der Festkörperoberfläche einen Benetzung- bzw. Kontaktwinkel φ . Dieser ist ein quantitatives Maß für die Benetzbartheit eines Festkörpers.

Je geringer der Kontaktwinkel ist, desto besser kann der Feststoff benetzt werden, bzw. desto vollständiger ist die Bedeckung der Oberfläche mit dem Fluid. In Abhängigkeit von dem sich einstellenden Kontaktwinkel wird zwischen nicht benetzenden ($\varphi > 90^\circ$), teilweise benetzenden ($90^\circ < \varphi > 0^\circ$) und vollständig benetzenden ($\varphi = 0^\circ$) Systemen unterschieden (siehe Bild 16). Bei kleinen Kontaktwinkeln bezeichnet man einen Feststoff in Zusammenhang mit der Benetzung durch Wasser als hydrophil, was ursprünglich „wasserliebend“ bedeutet [HAUSER 2008]. Hydrophile Werkstoffe sind gleichzeitig lipophob, d.h. sie weisen apolare Flüssigkeiten ab. Lässt sich der Werkstoff dagegen schlecht mit Wasser benetzen (großer Kontaktwinkel), liegt hydrophobes (wassermeidend) Verhalten vor. Hydrophobe Werkstoffe sind so gut wie immer lipophil [HAUSER 2008]. Als hydrophobe Oberfläche wird im Rahmen dieser Arbeit alles aufgefasst, sobald der Kontaktwinkel für Wasser $\varphi > 90^\circ$ ist [nach CHMIEL 2008].

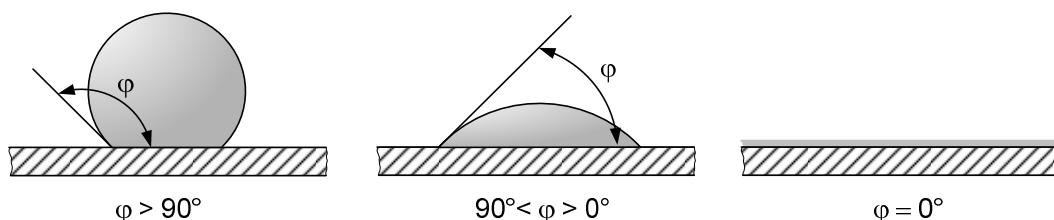


Bild 16: Kontaktwinkel nicht benetzender (links), teilweise benetzender (mitte) und vollständig benetzender (rechts) Flüssigkeiten auf Festkörperoberflächen. Die vollständige Benetzung wird Spreitung genannt.

Der Kontaktwinkel ist das Ergebnis der Wirkung von drei Vektoren in Form der spezifischen Oberflächen- und Grenzflächenspannungen (vgl. Bild 17). Der Kontaktwinkel wird stets am Berührungs punkt

der drei Phasen in der Tropfenphase gegen die Festkörperoberfläche gemessen. Aus einem Kräftegleichgewicht der am Tropfenrand auftretenden Grenz- und Oberflächenspannungen folgt, dass im Falle des Gleichgewichtes alle horizontalen Spannungskomponenten zu Null resultieren müssen. Die Gesetzmäßigkeit wurde von Young bereits 1805 eingeführt und wird seither als Young-Gleichung bezeichnet [YOUNG 1805]:

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{l,s} + \sigma_{l,g} \cdot \cos \varphi \quad \text{Young'sche - Gleichung} \quad \left[\frac{\text{mN}}{\text{m}} \right] \quad 2.37$$

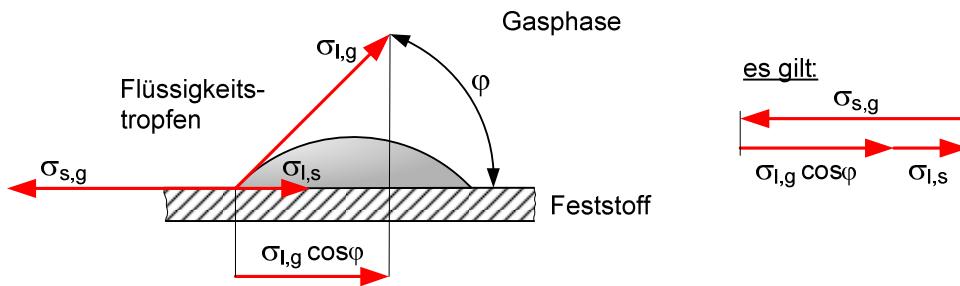


Bild 17: Kräftegleichgewicht an einem Tropfen auf einer Festkörperoberfläche.

Ein charakteristischer Wert für die Benetzbarmarkt eines Werkstoffes ist die kritische Oberflächenspannung σ_{krit} . Sie ist eine Festkörperkonstante und gibt an, ab welcher Oberflächenspannung eine Flüssigkeit auf dem Festkörper spontan spreitet und ihn somit benetzt [RIPPERGER 1992]. In Tabelle 6 sind kritische Oberflächenspannungen einiger Membranpolymere aufgeführt.

Tabelle 6: Kritische Oberflächenspannung einiger Membranpolymere bei Raumtemperatur [RIPPERGER 1992].

Polymerwerkstoff	$\sigma_{\text{krit.}} [\text{mN m}^{-1}]$
Polytetrafluorethylen (PTFE)	18,5
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	25
Polypropylen (PP)	29,5
Polyethylen (PE)	31
Celluloseacetat	39
Polyethersulfon (PES)	41

Der Kontaktwinkel sowie die Form des aufsitzenden Fluidtropfens werden neben der physikalischen Chemie signifikant von der Oberflächenrauhigkeit und der Struktur der Oberflächenvertiefungen bestimmt. Für poröse Werkstoffe (hier Membranen) mit der Porosität ε wurde eine empirische Gleichung von Cassie vorgeschlagen [CASSIE 1948]:

$$\cos \varphi_M = (1 - \varepsilon) \cdot \cos \varphi_{M,\text{glatt}} + \varepsilon \quad \text{Cassie - Gleichung} \quad 2.38$$

$\varphi_{M,\text{glatt}}$ ist hierbei der Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf einer glatten, nichtporösen Oberfläche des Werkstoffes. Demgegenüber ist φ_M der Kontaktwinkel auf einer porösen Oberfläche des gleichen Materials.

2.7.2 Bestimmung des Kontaktwinkels

Es existieren verschiedene Methoden der Bestimmung des Kontaktwinkels [GARBASSI ET.AL. 2000; DÖRFLER 2002]. Für Kapillar- bzw. Hohlfasermembranen definierten Durchmessers bietet sich auch eine Messung der kapillaren Steighöhe an [RIEDL 2003]. Die Auswertung erfolgt nach Gleichung 2.40, Abs. 2.7.3 (S.40). Die Methode des liegenden Tropfens (sessile drop) - statisch als auch dynamisch - hat sich für Untersuchungen mit Membranmaterialien als geeignet herausgestellt [WENDLER 2003].

Bei der sessile drop Methode wird eine definierte Menge einer Test-Flüssigkeit (in der Regel destilliertes Wasser) auf die Membranoberfläche mit Hilfe einer Spritzenadel getropft und der Tropfen bzw. dessen Eindringen in die Membran mit einer Hochgeschwindigkeitskamera im Gegenlicht gefilmt. Es handelt sich um ein optisches Analyseverfahren [DSA 2007], siehe auch Kapitel 3. Die Größe und Kontur des Tropfens müssen während der optischen Auswertung konstant bleiben. Durch Wechselwirkungen der Testflüssigkeiten an der Grenzfläche kann sich der Kontaktwinkel über der Zeit deutlich verändern. Je nach Ursache der Wechselwirkung wird der Kontaktwinkel dabei kleiner oder größer. Gründe für die Veränderung des Kontaktwinkels sind beispielsweise:

- Verdampfen der Testflüssigkeit
- Wandern von im Tropfen gelösten Stoffen von der Festkörperoberfläche in die Flüssigkeitsoberfläche
- Chemische Reaktionen zwischen Festkörper und Flüssigkeit
- Topologie der Oberfläche
- Anlösen und Anquellen des Festkörpers durch die Testflüssigkeit.

Bei Untersuchungen an polymeren Werkstoffen mit Kontaktwinkeln über 86° wurde eine Zunahme des Kontaktwinkels mit zunehmender Rauhigkeit/Porosität verzeichnet, während bei Kontaktwinkeln unter 60° am gleichen Material eine Abnahme des Kontaktwinkels festgestellt wurde [WENZEL 1949, HAUSER 2008]. Offensichtlich liegt die Ursache dafür in einer Unterscheidung zwischen mikroskopischen und makroskopischen Kontaktwinkeln, die jedoch für jedes System unterschiedlich sind [nach HAUSER 2008]. Problematisch bei der Untersuchung von Membranen erweist sich darüber hinaus der Einfluss der Porengröße und der Kapillarwirkung von Membranen. WENDLER ET. AL 2002 schlagen daher vor, zwei Membranen aus demselben Material aber verschiedenen Trengrenzen zu vermessen. In den so vorgeschlagenen Untersuchungen zeichnet sich bei WENDLER 2003 an polymeren UF- und NF-Flachmembranen jedoch die Existenz der mikro- und makroskopischen Kontaktwinkel ab. GEKAS ET.AL. 1992 stellten in deren Untersuchungen an UF Membranen fest, dass der Kontaktwinkel mit steigendem Porendurchmesser zunimmt. Auf keramische MF-Membranen übertragen deutet das auf eine hydrophobe Tendenz hin, obwohl die Membran hydrophiler Natur ist.

2.7.3 Kapillarität und Binnendruck

Wird eine Kapillare in eine benetzungende Flüssigkeit eingetaucht (Bild 18), so beobachtet man ein Aufsteigen der Flüssigkeit über das Flüssigkeitsniveau und bezeichnet das als Kapillaraszension. Bei nicht benetzungenden Flüssigkeiten wird das Flüssigkeitsniveau nicht erreicht, man spricht von Kapillardepression. Beides ist Folge der vorhandenen oder nicht vorhandenen Benetzbarkeit.

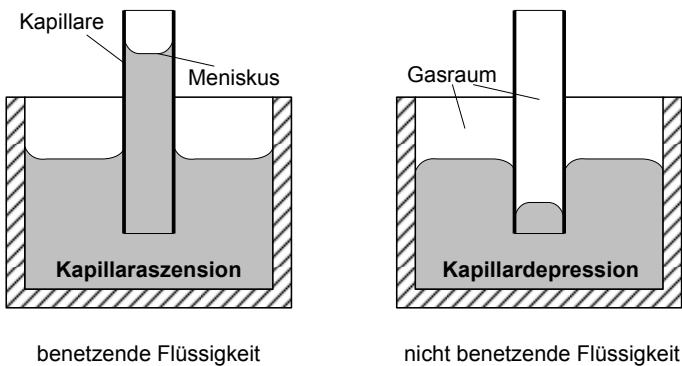


Bild 18: Einfluss des Kontaktwinkels auf die Kapillarität [nach DÖRFLER 2002].

Den Benetzungsdruck p_k zur Berechnung der Kapillaraszension oder –depression erhält man aus einem Kräftegleichgewicht von Kapillarkraft $F_k = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta p$ und Tangentialkraft $F_T = \pi \cdot 2r \cdot \sigma \cdot \cos\varphi$. Das entsprechende Kapillarmodell dazu wird z.B. bei MOHRDIECK ET.AL. 2007a beschrieben. Die resultierende Gleichung wird als Washburn-Gleichung bezeichnet [HERNANDEZ ET.AL. 1996]:

$$p_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\varphi}{r} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos\varphi}{d_{pore}} \quad \text{Washburn - Gleichung [bar]} \quad 2.39$$

Für die zylinderförmige Kapillare ergibt sich im Falle der Kapillardepression ($\varphi > 90^\circ$) ein negativer Wert des Drucks. Wie aus der Washburn-Gleichung zu entnehmen ist, wird bei einem Randwinkel von 90° der Kapillardruck zu null. Nach RIPPINGER 1992 ermöglicht dies eine Benetzung mit geringsten Druckdifferenzen. Der physikalischen Benetzung mit geringsten Druckdifferenzen steht jedoch die Oberflächenspannung und der Binnendruck entgegen. Nach RIPPINGER 1992 und PALZER 2000 hat darüber hinaus die Porenstruktur auf die Benetzbarkeit einen entscheidenden Einfluss. Benetzungen werden durch runde Strukturen gefördert. PALZER 2000 spricht von leicht oder schwer benetzungenden Kapillargeometrien. Die Effekte sind besonders ausgeprägt, wenn größere Kontaktwinkel vorliegen.

Die maximale Steighöhe in der Flüssigkeitssäule berechnet sich mit $p_k = h_{max} \cdot \rho_F \cdot g$ wie folgt:

$$h_{max} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\varphi}{r \cdot \rho_F \cdot g} \quad [m] \quad 2.40$$

Die maximale kapillare Steighöhe bzw. der Kapillardruck verhält sich demnach umgekehrt proportional zum Radius einer Kapillare. Übertragen auf eine Membran mit einer gewissen Porengrößenverteilung ist die Benetzung eine Funktion der Porengrößenverteilung sowie der Dicke ebendieser.

Betrachtet man einen an einer Oberfläche anhaftenden Tropfen einer Flüssigkeit mit dem Durchmesser d_T (siehe Bild 19, links) besitzt dieser infolge seiner Oberflächenspannung einen inneren Über-

druck (Binnendruck). Dieser Druck wird auch Laplace-Druck genannt, die Gleichung ist als Laplace-Gleichung bekannt und sie lautet:

$$p_L = \frac{4 \cdot \sigma}{d_T} \quad \text{Laplace - Gleichung} \quad [\text{bar}] \quad 2.41$$

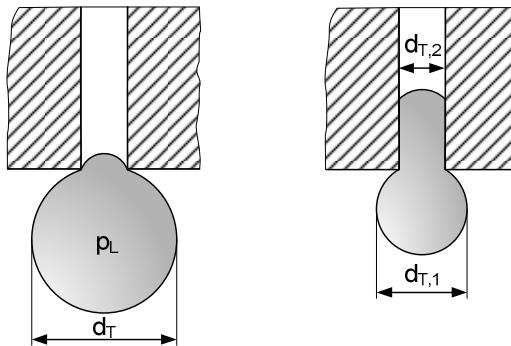


Bild 19: Flüssigkeitstropfen einer nicht benetzenden Flüssigkeit an einer Kapillaren [nach HAUSER 2008].

In Bild 20 ist der Binnendruck gemäß des Laplace-Zusammenhangs (Gleichung 2.41) in Abhängigkeit des Tropfendurchmessers typischer Emulsionen (Abschnitt 2.6) für Wasser und das organische Lösungsmittel Ethyloleat (Ölsäure) aufgetragen. Mit kleiner werdendem Tropfendurchmesser einer Emulsion steigt der Binnendruck stark an.

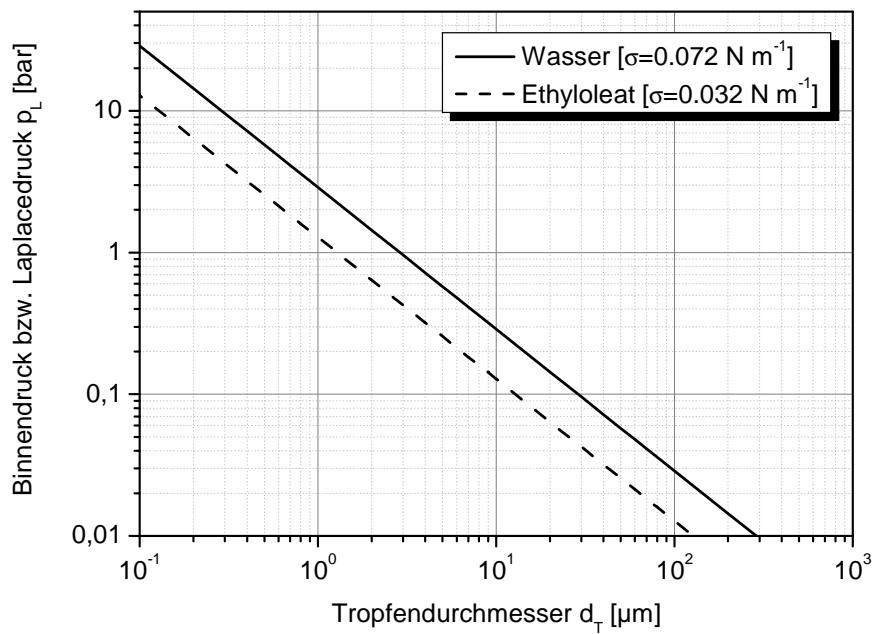


Bild 20: Abhängigkeit des Binnendrucks für typische Tropfendurchmesser von Emulsionen (0.1 - 1000 μm) gemäß der Laplace-Gleichung (2.41).

Bei vorhandener Tropfendeformation (Bild 19, rechts) muss die Berechnung des Binnendrucks mit den beiden existierenden Hauptkrümmungsradien des aufsitzenden Tropfens mit der modifizierten

Benetzungsverhalten

Laplace-Gleichung, der Young-Laplace-Gleichung [SCHRAMM 2005], erfolgen:

$$p_L = 2 \cdot \sigma \left(\frac{1}{d_{T,1}} + \frac{1}{d_{T,2}} \right) \quad \text{Young - Laplace - Gleichung} \quad [\text{bar}] \quad 2.42$$

Im Zusammenhang mit den Kapillaren wirkt der Laplace-Druck zusätzlich zum vorhandenen Kapillardruck und ermöglicht unter bestimmten Voraussetzungen auch das Eindringen einer Flüssigkeit, die einen Kontaktwinkel $> 90^\circ$ besitzt [MARMUR 1988, PALZER 2000]. Die notwendige Bedingung dafür ist, dass die Summe aus Kapillardruck p_K und Laplace-Druck p_L gemäß

$$p_K + p_L > 0 \quad [\text{bar}] \quad 2.43$$

positiv wird. Sobald dies der Fall ist, kann kapillares Benetzen stattfinden. Es wird daher vermutet, dass ein sogenanntes kritisches Verhältnis zwischen dem Durchmesser der Kapillare und dem Tropfen existiert, bei welchem eine nicht benetzende Flüssigkeit gerade noch in die Kapillare eindringt [MARMUR 1988]. Das Verhältnis müsste ausschließlich von den Oberflächeneigenschaften und somit vom Kontaktwinkel abhängig sein, den die Flüssigkeit gegen die makroskopische Festkörperoberfläche bildet [PALZER 2000, HAUSER 2008]. Das kritische Verhältnis erhält man aus Umformung von Ungleichung 2.43. Man erhält schließlich:

$$\left(\frac{d_{\text{pore}}}{d_T} \right)_{\text{krit.}} > -\cos(\varphi) \quad 2.44$$

Im Verlauf eines Benetzungsvorgangs ist noch zu beachten, dass das Volumen des eigentlichen Tropfens abnimmt und der Krümmungsradius dadurch immer kleiner wird. Gegen Ende des Vorgangs nimmt der Krümmungsradius wieder zu (Bild 19, rechts). Vorausgesetzt wird dabei, dass ein anhaftender Tropfen eine Kugelform beibehält. Die Kontinuitätsbedingung für die Penetration eines Tropfen in eine Kapillare lautet [PALZER 2000]:

$$6 \cdot d_T^3 = 6 \cdot D_T^3 - \frac{d_{\text{pore}}^2}{2} \cdot h \quad [\text{m}^3] \quad 2.45$$

Mit d_T als der sich verändernde Durchmesser des Tropfens und D_T dem Durchmesser des ursprünglichen Tropfens.

In Bild 21 ist die Berechnung des Binnendruckes und des Kapillardruckes am Beispiel einer hydrophoben PP-Membran mit Wasser als Fluid, in Bild 22 die entsprechende Berechnung am Beispiel einer PP-Membran mit Ethyloleat (Ölsäure-Ethylester) als Fluid aufgetragen.

Für das organische Lösemittel Ethyloleat ist der Druck über den gesamten Kapillar- und Tropfendurchmesser positiv, was auf die bessere Benetzbartigkeit von Ethyloleat auf Polypropylen zurückzuführen ist. Die Tropfen einer typischen Emulsion werden daher immer in die Membranmatrix eindringen können. Beim Wasser ist dies lediglich für sehr kleine Tropfen einer Emulsion möglich. Langketige Moleküle sind jedoch gegenüber den Kapillarkräften unempfindlicher. Im Vergleich dazu sind kurzkettige Moleküle den anziehenden Kräften der Kapillarwand verstärkt ausgesetzt.

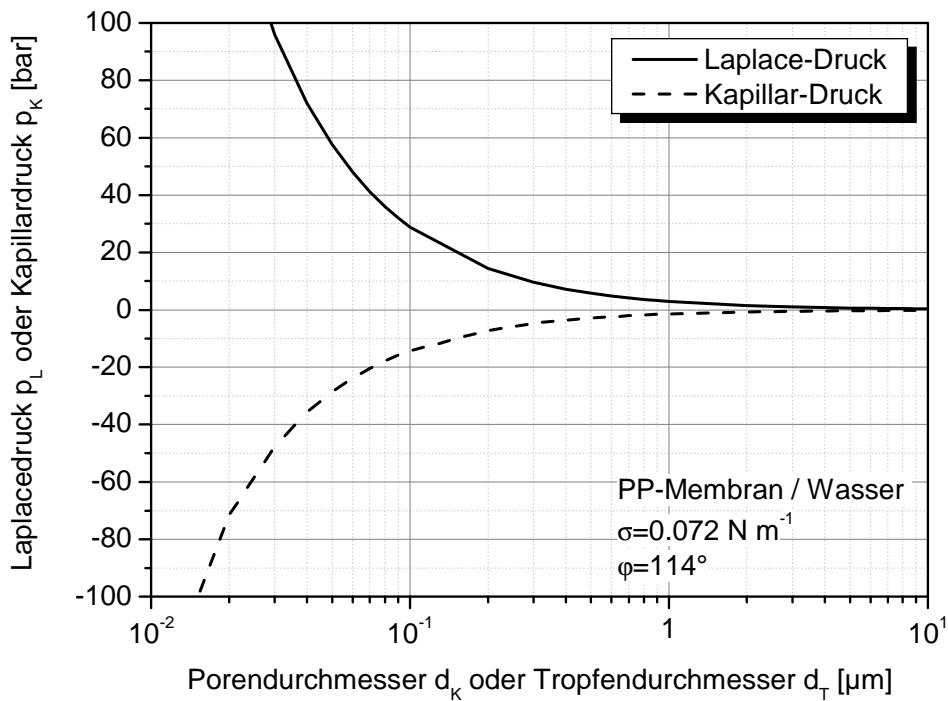


Bild 21: Binnendruck und Kapillardruck als Funktion des Kapillar- bzw. Tropfendurchmessers am Beispiel einer PP-Membran und Wasser als Fluid.

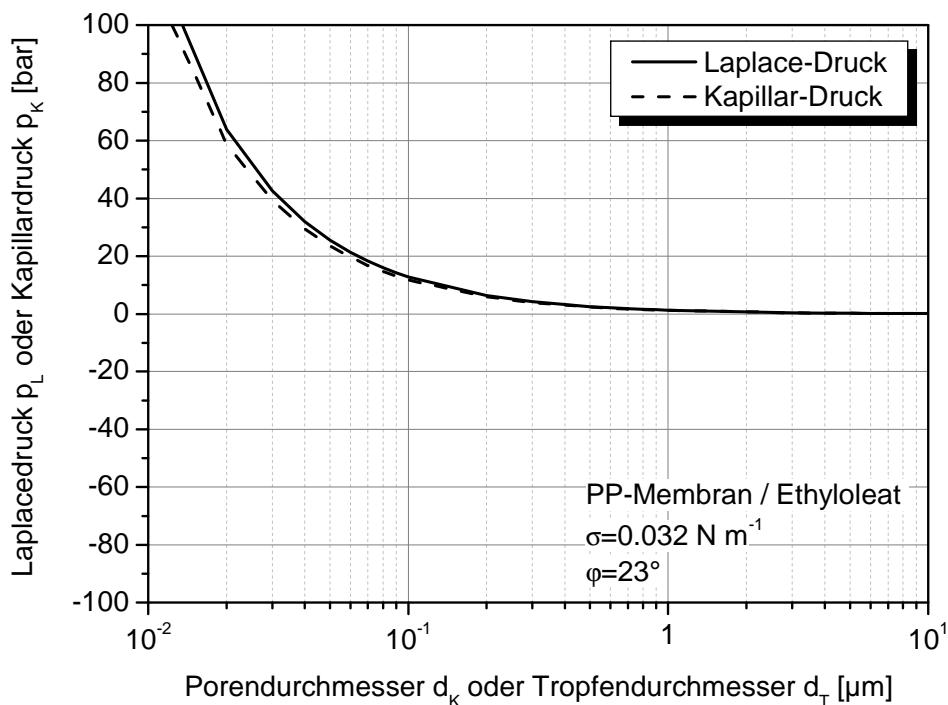


Bild 22: Binnendruck und Kapillardruck als Funktion des Kapillar- bzw. Tropfendurchmessers am Beispiel einer PP-Membran und Ethyloleat (Ölsäure-Ethylester) als Fluid.

2.7.4 Kapillare Benetzungsreaktivität

Die wissenschaftlichen Ansätze für die Beschreibung der kapillaren Benetzungsreaktivität gehen im Wesentlichen auf Arbeiten von *WASHBURN 1921* und *LUCAS 1918* zurück. Das Modell der beiden wurde in der Vergangenheit vor allem für die kapillare Imprägnation von Fasern und Papieren eingesetzt. Beide postulierten, dass die kapillare Steighöhe einer Flüssigkeit deren Kontaktwinkel kleiner 90° beträgt, eine Funktion der Zeit ist.

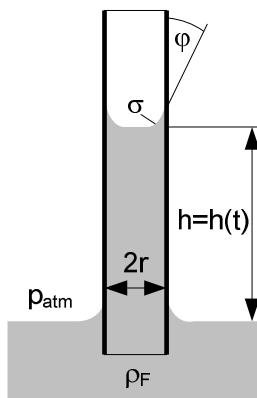


Bild 23: Modell einer kapillaren Flüssigkeitssäule zur Ableitung der Benetzungsreaktivität

Wird eine leere Kapillare mit einem benetzenden Fluid ($\varphi < 90^\circ$) in Kontakt gebracht, so wird die flüssige Phase spontan in das Innere der Kapillare hinein benetzen (Bild 23). Die treibende Kraft für dieses Phänomen ist der Kapillardruck (Gleichung 2.39). Die Kinetik, mit der sich der Meniskus der die Kapillarinnenfläche benetzenden Flüssigkeit voran bewegt, lässt sich mittels der von *BOSANQUET 1923* formulierten Differential-Gleichung beschreiben:

$$\frac{8 \cdot \eta \cdot h(t)}{r^2} \cdot \frac{dh}{dt} + \rho \cdot \frac{d}{dt} \left(h(t) \cdot \frac{dh}{dt} \right) = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\varphi}{r} + p \quad 2.46$$

Für den stationären Fall wird der zweite Term in Gleichung 2.46 zu null. Durch Integration von $0 \rightarrow t$ erhält man die nach Lucas-Washburn bekannte Gleichung für den stationären Fall:

$$h(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\varphi \cdot r + p \cdot r^2}{8 \cdot \eta} \cdot t} \quad 2.47$$

$$= (2 \cdot A \cdot t)^{0.5} \quad \text{Lucas - Washburn - Glg.} \quad [m]$$

Charakteristisch für die Lucas-Washburn Gleichung ist die asymptotische Abhängigkeit $h(t) \propto \sqrt{t}$. Für Limes $t \rightarrow 0$ wird die Gleichung unphysikalisch, hier liegt eine divergierende Kapillarkinetik infolge der Massenträgheit vor. Die Massenträgheit bleibt jedoch durch die Lucas-Washburn-Gleichung unberücksichtigt. Im Anfangsbereich wird die Eindringtiefe gemäß Gleichung 2.47 daher überschätzt.

Die Lucas-Washburn Gleichung ist für das Verständnis der Membrankonditionierung einer hydrophoben Mikrofiltrationsmembranen sehr wichtig. Exemplarisch ist dies in Bild 24 für eine PP-Membran mit nomineller Porengröße 0.2 µm und dem Lösemittel Ethyloleat (Ölsäure-Ethylester, ca. 60 w-% in Biokerosin) aufgetragen. Während die Poren mit der nominellen Porengröße recht schnell benetzt werden,

bedarf es bei den Membranporen unter 0.2 µm einer deutlich längeren Benetzungsdauer. Eine Variation des Systemdruckes hat nahezu keinen Einfluss auf die Benetzungsdauer. Sofern eine große Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Lösemittels gegeben ist, kann durch Temperaturerhöhung die Benetzungsdauer reduziert werden.

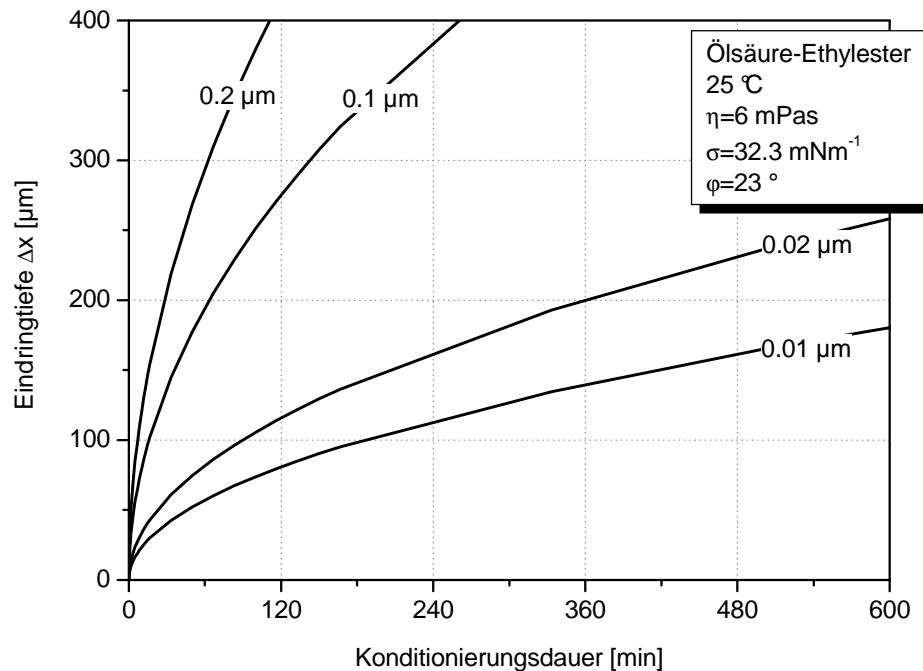


Bild 24 : Konditionsdauer nach Lucas-Washburn einer PP-Hohlfasermembran
(Wandstärke der Membran ca. 190-200 µm, Abs. 3.2.1.1).

3 Experimentelles

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse basieren auf umfangreichen experimentellen Untersuchungen. Im folgenden Kapitel werden dazu die verwendeten Versuchsanlagen sowie die Materialien und Methoden vorgestellt.

3.1 Versuchsanlagen

Für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden verschiedene Versuchsanlagen zur Membranfiltration konzipiert. Im Wesentlichen erfolgten die Untersuchungen an einer eigens aufgebauten Pilot- bzw. Technikumsanlage. Für die Membrancharakterisierung und -entwicklung wurden mehrere teils baugleiche Laborversuchsanlagen eigens konzipiert oder auf bestehende Anlagen des Instituts zurückgegriffen, wobei hier nur die wichtigsten Anlagen erläutert werden.

3.1.1 Laborversuchsanlagen

3.1.1.1 Untersuchung der Reinstoffpermeabilität

Hierzu wurden Laboranlagen konzipiert, die nach dem Prinzip der Dead-End Filtration funktionierten, d.h. die Drossel auf der Retentatseite der Membranen und -module wurde verschlossen, so dass der gesamte Lösemittelfluss durch die Membran erfolgte. Bild 25 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Versuchsanlagen.

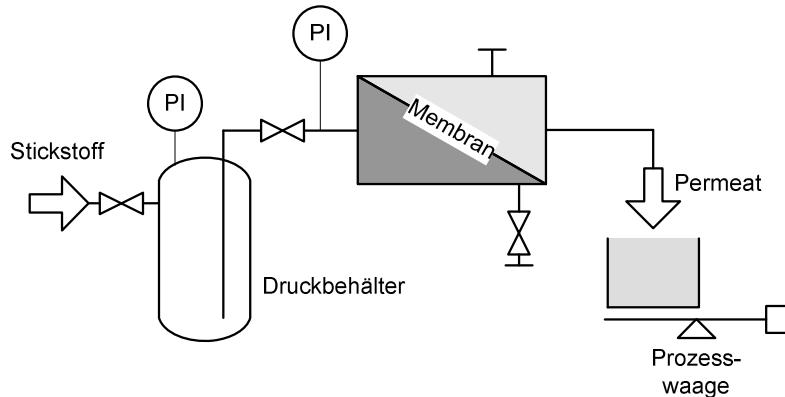


Bild 25: Fließschema der Versuchsanlage zur Messung der Reinstoffpermeabilität.

Die Lösungen wurden in einen Druckbehälter aus Edelstahl (Sartorius, V=10 L, $p_{max}=10$ bar) vorgelegt, der mit Stickstoff oder Druckluft unter Überdruck gesetzt wurde. Alternativ erfolgten Messungen an Anlagen, die anstatt mit einem Druckbehälter über einen separatem Behälter (ca. 25 L) und eine Zahnradpumpe ($p_{max}=6$ bar) verfügten. Zum Zwecke der Messung des N₂-Gasflusses durch die Membran wurde ein thermischer Massenflussregler (Brooks) eingesetzt, der über eine separate Regel- und Steuereinheit angesteuert wurde.

Der Feeddruck wurde mittels Drucktransmittern mit Keramikmesszelle ($p_{max}=6$ bar) gemessen, welche den Druck über ein 0-10 V Ausgangssignal ausgaben und mit einem Datenlogger (LabJack) verbunden waren. Zu Kontrollzwecken wurden Manometer mit Edelstahl-Rohrfedermesswerk verwendet. Ein Betriebsdruck von 5 bar wurde nie überschritten, in der Regel reichten für die Bestimmung des Lösemittelflusses Drücke um 0.5-3.0 bar aus. Für die Rohrleitungen wurden flexible, mit einem Edelstahlgeflecht ummantelte PTFE-Schläuche ($d_i=8-12$ mm) eingesetzt. Sämtliche Rohrleitungsfittinge und Schnittstellen bestanden aus Edelstahl, die Dichtungen aus Viton.

Die Prozesswaage (Laborwaagen mit $m_{max}=2$ kg oder $m_{max}=25$ kg) verfügte über eine RS232 Schnittstelle, die mit dem Datenlogger und einer eigens programmierten Messdatenerfassung auf Basis ProfiLab Expert gekoppelt war. Der transmembrane Druck (TMP) entspricht dem Druck auf der Feedseite, da der Permeatausgang drucklos war ($p_P = 0$ bar). Die Permeabilität L_P [$L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$] berechnet sich aus dem im Zeitintervall t permeierten Lösemittelvolumen (V_P) bzw. Masse (m_P), der Membranfläche A_M und dem transmembranen Druck (TMP) gemäß Gleichung 2.14 (Abs. 2.2.5.1, S.20).

3.1.1.2 Oberflächenmodifizierung von Membranen

Für die Oberflächenmodifizierung wurde eine eigens aufgebaute Dead-End-Filtrationsanlage gemäß Schema aus Bild 25 verwendet. Die Anlage wurde manuell bedient und verfügte über ein Manometer zur Kontrolle des maximal zulässigen Drucks ($p_{max}=10$ bar). Eine Prozesswaage war nicht nötig, das Permeat wurde in einem separaten Behälter gesammelt.

Die Versuche zur Oberflächenmodifizierung wurden so lange betrieben, bis es zum Flussstillstand kam und die Membran somit mit den Funktionalisierungssubstanzen gesättigt war. Anschließend erfolgte, eine den Substanzen angepasste, weitere Modifizierung durch Trocknung und Temperierung. Das Ergebnis der Oberflächenmodifizierung wurde mit REM, Kontaktwinkelmessungen, Wasserflussmessungen, Poreflow-Untersuchungen oder Messungen des Stickstoffflusses eruiert. Mit den Inertgas-Messungen konnte sehr einfach eine Porenblockade durch die Funktionalisierung erfasst werden, denn die Stickstoffpermeabilität hängt nicht von den hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften der Membran, sondern ausschließlich von der Membranmorphologie ab.

Die Anlage wurde nach jedem Betrieb intensiv mit VE-Wasser oder Hexan gereinigt. So wurde sicher gestellt, dass nachfolgende Untersuchungen oder Oberflächenfunktionalisierungen nicht durch vorgelegerte Experimente beeinflusst wurden.

3.1.2 Experimentelle Bestimmung der Wasserpermeabilität

Die Wasserpermeabilität wird als ein Kriterium zur Beurteilung der Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Membran herangezogen. Die Messung erfolgte an einer teilautomatisierten Cross-Flow Technikumsanlage (Bild 26), welche einen längeren Betrieb ohne nennenswerte Aufkonzentrierung von Verunreinigungen gestattet.

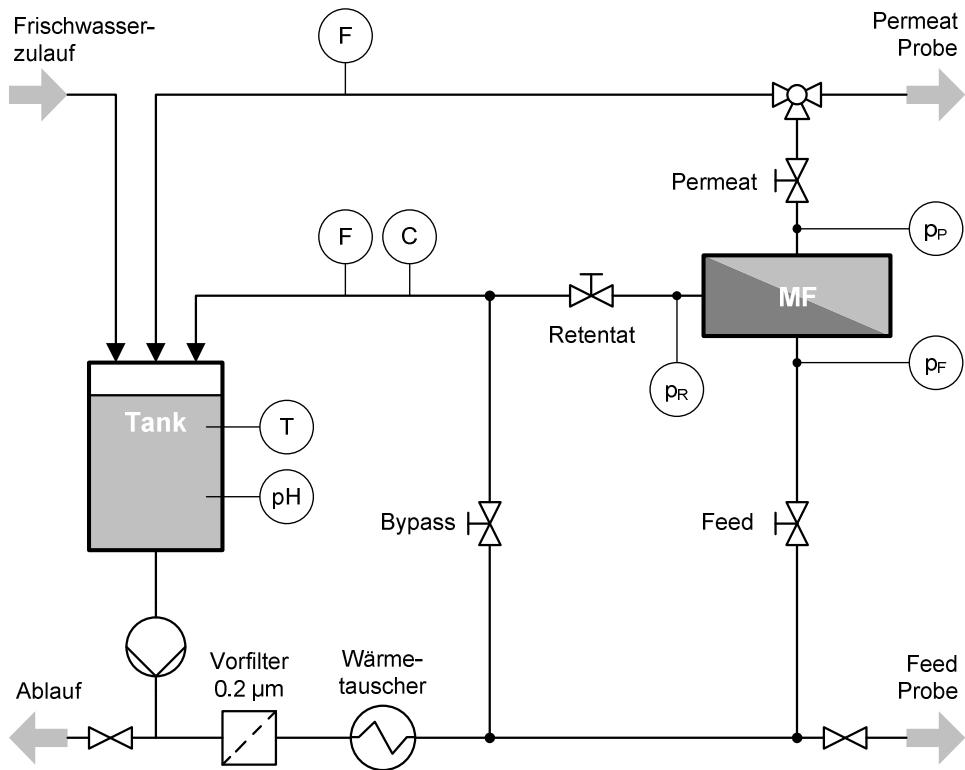


Bild 26: Anlagenschema zur Bestimmung der Wasserpermeabilität von porösen Filtrationsmembranen. Hierin bedeuten: F: Flussmessung, C: Leitfähigkeitsmesszelle, T: Temperaturmessung, p: Druckmessung, pH: pH-Wert.

Zur Bestimmung wurde vollentsalztes Wasser mit einer elektr. Leitfähigkeit $< 0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$ verwendet. Zusätzlich wurde das Wasser über einen Filter der Porengröße $0.2 \mu\text{m}$ vorfiltriert. Permeat und Retentat wurden in den Vorlagebehälter ($V > 50 \text{ L}$) zurückgeführt.

Die Flussmessungen für die MF-Membranen wurden bei konstanten Temperaturen und konstanten transmembranen Drücken im Bereich 0.5–4.0 bar durchgeführt. Der transmembrane Druck (TMP) berechnet sich nach Gleichung 2.14 (Abs. 2.2.5.1), wobei der Permeatausgang meist drucklos ($p_P = 0$ bar) war. Sämtliche Drucksensoren befinden sich in der Nähe oder direkt am Membranmodul. Die Ermittlung des Cross-Flow erfolgte mittels Schwebekörperdurchflussmesser. Der Wasserfluss auf der Permeatseite wurde kontinuierlich mit einem magnetisch-induktiven Flussmesser bestimmt und in Zeitintervallen von 30-90 Sekunden über eine in LabView programmierte Bedienoberfläche ausgewertet. Die Permeabilität L_P [$\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$] berechnet sich aus dem im Zeitintervall t permeierten Wasservolumen (V_P), der eingesetzten Membranfläche (A_M) und dem transmembranen Druck (TMP) gemäß Gleichung 2.5 (Abs. 2.1.2, S.13).

Um Fehlinterpretationen zu vermeiden und unterschiedliche Messungen zu vergleichen, wurden bei der Messung der Reinwasserpermeabilität nachfolgend aufgelistete Kriterien beachtet:

- Gründliche Reinigung der Anlage vor Messbeginn
- Verwendung von vollentsalztem Wasser
- Vorfilter benutzen ($0.1 \mu\text{m} - 0.2 \mu\text{m}$)
- Temperaturkonstanz bei allen Messungen
- Dauer der Messung mindestens 180 min., stationärer Zustand
- Nach Möglichkeit Mehrfachbestimmung an verschiedenen Membranproben

Die Dauer der Messung hat einen großen Einfluss auf die zu bestimmende Wasserpermeabilität der Membran [MOHRDIECK ET.AL. 2007a]. In Bild 27 ist der typische Verlauf einer Permeabilitätsbestimmung einer in dieser Arbeit verwendeten keramischen Mikrofiltrationsmembran dargestellt.

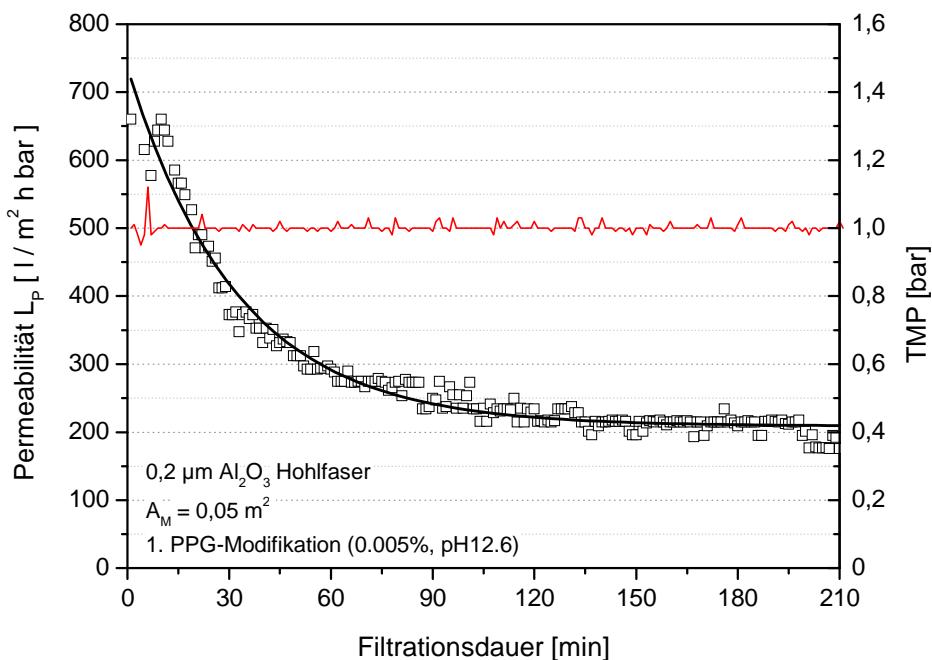


Bild 27: Typischer Verlauf einer Bestimmung der Wasserpermeabilität einer mikroporösen Membran (eigene Messung).

Der Permeabilitätsrückgang lässt sich bei den polymeren mikroporösen Membranen auf eine Kompaktierung zurückführen. Als Folge davon kommt es zur Strukturänderung und somit zur Widerstandsänderung der aktiven Schicht. Dies kann jedoch bei den keramischen Membranen ausgeschlossen werden [MOHRDIECK ET.AL. 2007a]. Bei den keramischen Membranen werden freie Partikelrückstände aus dem Herstellungsprozess zusammen mit weiteren Teilchen, die durch Scherkräfte losgerissen werden, in tiefere Schichtebenen der Membran transportiert. Dort ordnen sie sich als kolloidale Verbände bzw. Agglomerate bevorzugt an Porenverengungen und Porenverzweigungen als weitere Barriere an und führen zu einer Reduzierung des Wasserflusses [PÖTZSCHKE 2003, MOHRDIECK ET.AL. 2007a].

3.1.3 Technikumsanlage zur Membranfiltration

Die Technikumsanlage für die Membranfiltration ($A_M = 0.05 \text{ m}^2 - 5 \text{ m}^2$) wurde mit größtmöglicher Flexibilität hinsichtlich des Einsatzes, der Teilautomatisierung und der Betriebsweise designt. So kann die Technikumsanlage sowohl im Dead-End als auch im Cross-Flow betrieben werden. Der Cross-Flow Modus ist mit wenigen, leicht durchführbaren Modifikationen diskontinuierlich oder kontinuierlich möglich. Bild 28 zeigt das vereinfachte RI-Schema der Technikumsanlage.

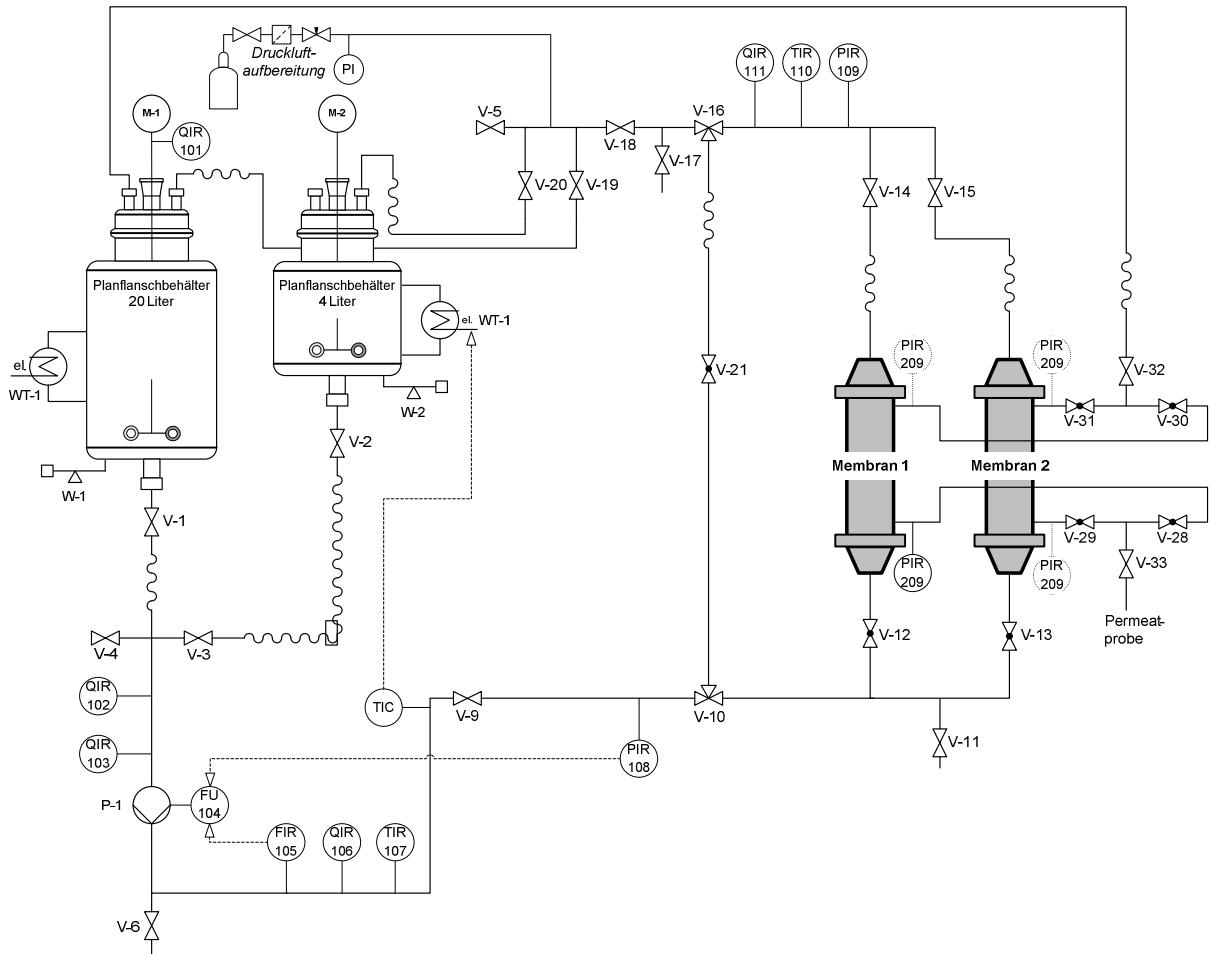


Bild 28: Vereinfachtes RI-Schema der Technikumsfiltrationsanlage.

Die Membranmodule werden in die Anlage vertikal verbracht, damit bei Anlagenstillstand das Lösemittel vollständig aus den Membranmodulen abgelassen werden kann (V-6 oder V-11). Es können parallel zwei Membranmodule betrieben werden, oder es kann während des Betriebes per Handventil von einem Modul zum anderen Modul geschaltet werden. Die Einstellung der Druckverhältnisse (Drosselung) erfolgt bei der Anlage prinzipiell über handbetätigtes Membranventile (mit PTFE Dichtungen). Das Permeat lässt sich vollständig in die Vorlage zurückführen (öffnen von V-32), während die Membran weiterhin im Crossflow überströmt oder in Dead-End betrieben wird. Die Permeatentnahme erfolgt am Permeatausgang durch Öffnen des Ventils V-33.

Hygienerelavante Gemische oder Applikationen mit aggressiven Lösemitteln stellen für die Anlage

kein Problem dar. Sämtliche Rohrleitungen bestehen aus Edelstahl (V4A, Typ 1.4435); die festen Verbindungen sind orbitalgeschweißt und die lösbar, flexiblen Verbindungen sind Clamp-Rohrleitungsverbindungen nach DIN 32676. Die Dichtungen zwischen den Clamps bestehen aus Viton, damit liegt besonders hier eine sehr gute Lösemittelbeständigkeit vor. Die Rohrleitungsdimension der Saugleitung beträgt DN 25, die der Druckleitung DN 15-20. Sofern Schlauchmaterial verwendet wird, sind dies spezielle Silikonschläuche mit flexibel lösbarer Clamp-Verbindungen aus der Hygienetechnik (Fa. BBS-Systems). Die meisten Schläuche sind für Schutzzwecke mit einem Edelstahlgeflecht ummantelt. Ein Foto der Technikumsanlage zeigt Bild 29.



Bild 29: Foto der Technikumsanlage zur Membranfiltration.

Die Anlage zeichnet sich durch eine strömungsgünstige, druckverlust- und scherarme Verrohrung aus. Für Reinigungszwecke können Strömungsgeschwindigkeiten $\gg 1 \text{ m/s}$ erzeugt werden. Eine vollständige Anlagenentleerung kann durch Öffnen eines Ventils am tiefsten Punkt der Anlage erfolgen. Parallel kann die Entleerung durch Ausdrücken mit Druckluft unterstützt werden (Anschluss mit Rückschlagventil). Zur Anlagenentlüftung ist ein Membranventil eingebaut (V-5). Dieses kann parallel dazu genutzt werden Heißdampf (120°C) kontrolliert aus der Verrohrung abzulassen. Die Anlage samt ihrer Komponenten ist dampfsterilisierbar.

Die Bestimmung des Totvolumens der Anlage erfolgte über eine Verdünnungsanalyse mit NaCl. Dazu wurde eine definierte Menge Wasser mit einer definierten Konzentration NaCl in die Anlage verlegt.

Aus der Konzentrationsdifferenz (Analyse mittels Ionenchromatographie) wurde das Totvolumen der Anlage zu 3.5 L berechnet (ohne Membranmodule).

In der Anlage befinden sich zwei HWS[®]-Vorlagebehälter (5 L, 20 L) mit DIN-Planflanschen. Die Durchmischung des Inhalts wird mit elektronischen Heidolph-Rührwerken (Typ RZR 2051) und einem ViskoJet Rührer bewerkstelligt. Die Temperierung der HWS-Behälter erfolgt über einen externen Julabo-Kühlthermosstaten (F32-ME), der über dreifach isolierte Kühlmittelschläuche (Julabo Metallschlauch, M16x1, L=2 m) angeschlossen wird. Alternativ verfügt die Anlage auf der Pumpensaugseite über Schnittstellen (V-4) zu externen, größeren Behältern. Die HWS-Glasbehälter sind über eigens konstruierte Vorrichtungen mit Wägezellen (Fa. Flintec) verbunden und in die Anlage integriert. Anhand dieser Wägezellen, die mit Dehnungsmesssensoren ausgestattet sind (Messbereich 75 kg und 100 kg), wird kontinuierlich die Masse in den HWS[®]-Behältern gemessen.

Besonderheit der Anlage ist die eingesetzte MASO[®] Prozesspumpe (Typ SPS-1, $P_{th}=2 \text{ kWh}$). Bei dieser Pumpe handelt es sich um eine selbstansaugende Verdrängerpumpe, die nach einem patentierten Sinus-Prinzip arbeitet. Dadurch ist die Zirkulationsströmung in den Rohrleitungen praktisch pulsationsfrei. Der Wirkungsgrad der Pumpe beträgt $\eta_{\text{Pumpe}} \approx 0.8$. Mit dieser Pumpe können Drücke bis 8 bar und ein Volumenstrom von maximal 2 m³/h nahezu unabhängig voneinander erzeugt werden. Die Ansteuerung der Pumpe erfolgt mittels Frequenzumrichter (Fa. Lust, Typ CDA). Die Sinus-Pumpe eignet sich hervorragend für Applikationen mit scherempfindlichen Gut und aggressiven Lösemitteln.

Die Massen- bzw. Volumenstrommessung des Cross-Flow erfolgte mit einem Coriolis-Massedurchflussmesser (E&H, Promass 80). Druck- und Temperaturtransmitter (WEKA) sind mittels Inline-Armatur in die Rohrleitung eingebbracht. Die Anlage verfügt ergänzend über eine pH-Wert und eine pCO₂-Wert Messung. Dabei handelt es sich um eine Mettler-Toledo-Messtechnik (InPro 4800 und InPro 5000), die mittels Inline-Armatur in die Rohrleitung eingebaut ist.

Die Online-Datenerfassung erlaubte die Aufnahme sämtlicher prozessrelevanter Parameter über der Zeit (Fluss, Druck, Temperatur, pH-Wert, Behältermasse). So wird beispielsweise die Permeatmenge aus der Massendifferenz pro Zeitintervall aus den Daten der Wägezellen der HWS[®]-Behälter online ermittelt. Alle Messwerttransmitter liefern ein 4...20 mA Signal an den Beckhoff-Buscontroller, welcher mit einer Messdatenerfassungs- und Visualisierungssoftware (MoviCon) gekoppelt ist (siehe Anhang A-4, Bildschirmmaske). Die Datenmaske und die Steuerung wurden eigens für die Technikumsanlage programmiert. Für den Betrieb wurden u.a. Steuerungsmöglichkeiten implementiert, wie z.B. ein automatischer Aus bei Sollwertüberschreitungen.

3.2 Materialien und Methoden

3.2.1 Membranen

Es wurden zwei unterschiedliche Werkstoffe für die Mikrofiltrationsmembranen ausgewählt (siehe Abs. 3.2.1.1 und Abs. 3.2.1.2). Die Auswahl orientierte sich an der Lösemittelbeständigkeit, den Oberflächeneigenschaften und besonders der Verfügbarkeit der Membranen einer bestimmten Geometrie und Porengröße (Kap. 4).

3.2.1.1 Polymermembranen aus Polypropylen (PP)

Ein sehr preiswertes, inertes und hydrophobes Membranmaterial ist Polypropylen. Es ist selbst unter extremen pH-Bedingungen stabil und bei Raumtemperatur in keinem Lösemittel löslich. PP quillt jedoch in Gegenwart einiger apolarer Lösemittel [RIPPERGER 1992]. Kommerzielle MF-Membranen aus PP sind in Porengrößen 0.01 µm-1 µm (max. 2 µm) erhältlich.

Die PP-Membranen und Module für diese Arbeit stammen von der Microdyn-Nadir GmbH, Wiesbaden. Für die Laboruntersuchungen wurden mehrere Test-Module vom Typ MD 020 FP 1N mit 0.2 m² Filterfläche eingesetzt (Bild 30). Die nominelle Porengröße der Membranen im Test-Modul beträgt 0.1 µm. Das Gehäuse dieser Module besteht selbst auch aus PP, lediglich die Vergußmasse für die Hohlfasern besteht aus PU (Polyurethan), siehe Bild 30 rechts.

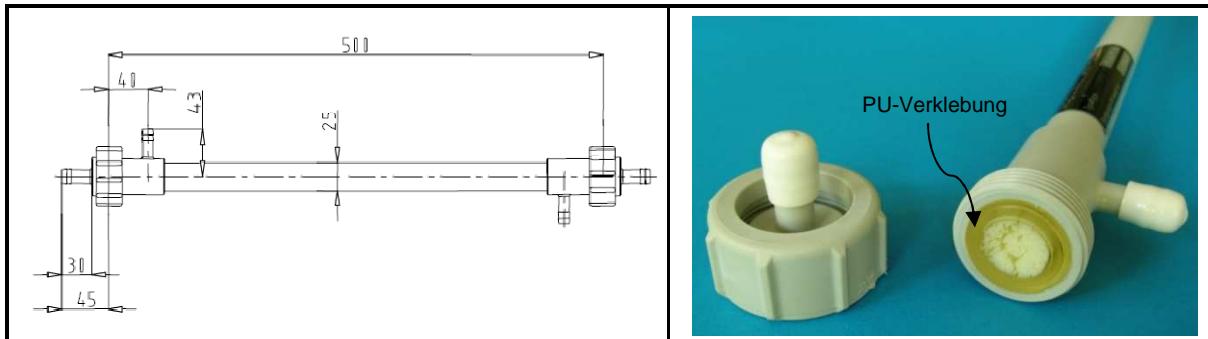


Bild 30: PP-Laborfiltermodul vom Typ MD 020 FP 1N (Microdyn-Nadir GmbH). Rechts: Modul in Revision. Nominelle Porengröße der PP-Membran: 0.1 µm.

Für Untersuchungen mit der Technikumsanlage und Langzeitexperimente wurden Microdyn-Nadir Filterelemente vom Typ MD 070 FP 2N mit einer Membranfläche von 1.1 m² verwendet (siehe Bild 31). Die nominelle Porengröße der PP-Membranen dieser Filterelemente beträgt 0.2 µm.

Die Membranen bei dem Filterelementen werden über ein PP-Stützgitter zusammengehalten und sind in dieses eingegossen. Als Vergußmasse für die PP-Hohlfasern ist PU verarbeitet. Die Elemente werden in ein eigens konstruiertes Edelstahlgehäuse mit Clamp-Anschlüssen eingebaut. Die mitgelieferten EPDM-Dichtungen der Filterelemente wurden gegen Viton-Dichtungen getauscht und vor dem Einbau mit Silikonfett vorbereitet.

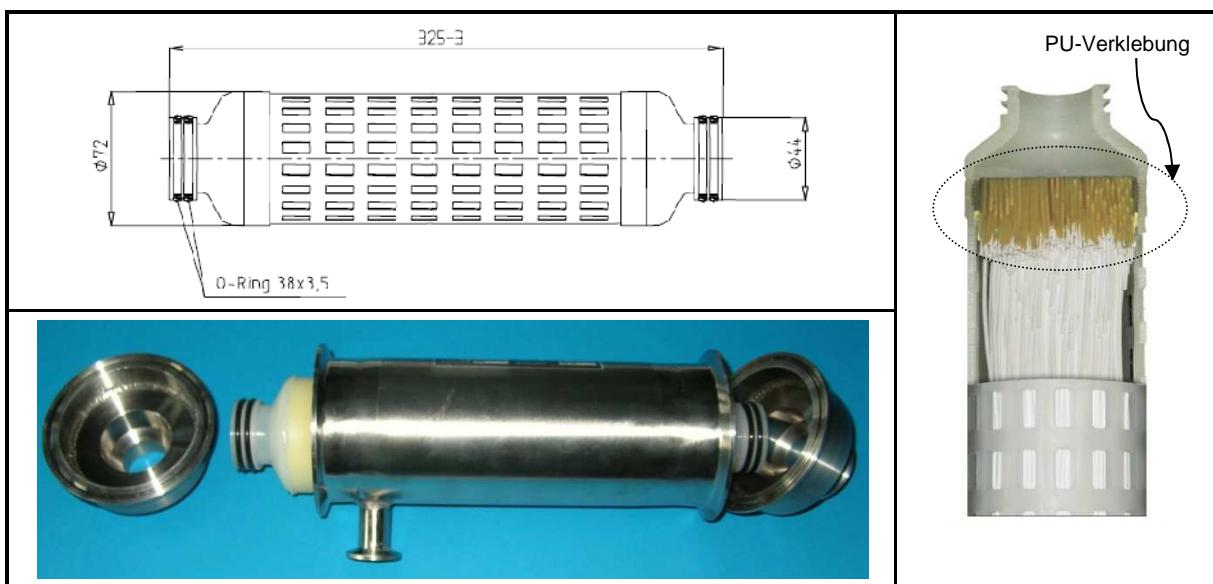


Bild 31: PP-Filterelement vom Typ MD 070 FP 2N (Microdyn-Nadir GmbH) für die Technikumsexperimente. Unten links: Edelstahlgehäuse mit Clamp-Fitting und einem Filterelement in Revision. Nominelle Porengröße der PP-Membran: 0.2 µm
Bildquelle rechtes Foto: VAN REIS UND ZYDNEY 2007.

Die Kapillarinnendurchmesser der Microdyn-Nadir Membranen betragen $d \approx 0.6$ mm, die Wandstärke (l_M) wurde aus REM-Analysen zu 190-200 µm bestimmt. Die Membranen haben eine schaumartige Struktur und eine Porosität von ca. 75 % bis 80 % (www.microdyn-nadir.de). Die Porenstruktur der Accurel-Membranen kann als scharfkantig bezeichnet werden [RIPPERGER 1992]. Bild 32 zeigt REM-Aufnahmen der eingesetzten PP-Membran. Die PP-Membranen von Microdyn-Nadir werden in einem Phaseninversionsprozess hergestellt. Die Phasenseparation Lösemittel/PP-Polymer wird dabei durch rasche Abkühlung induziert (Accurel-Verfahren). Weitere Einzelheiten zur Herstellung dieser Membranen werden ausführlich bei RIPPERGER 1992 diskutiert.

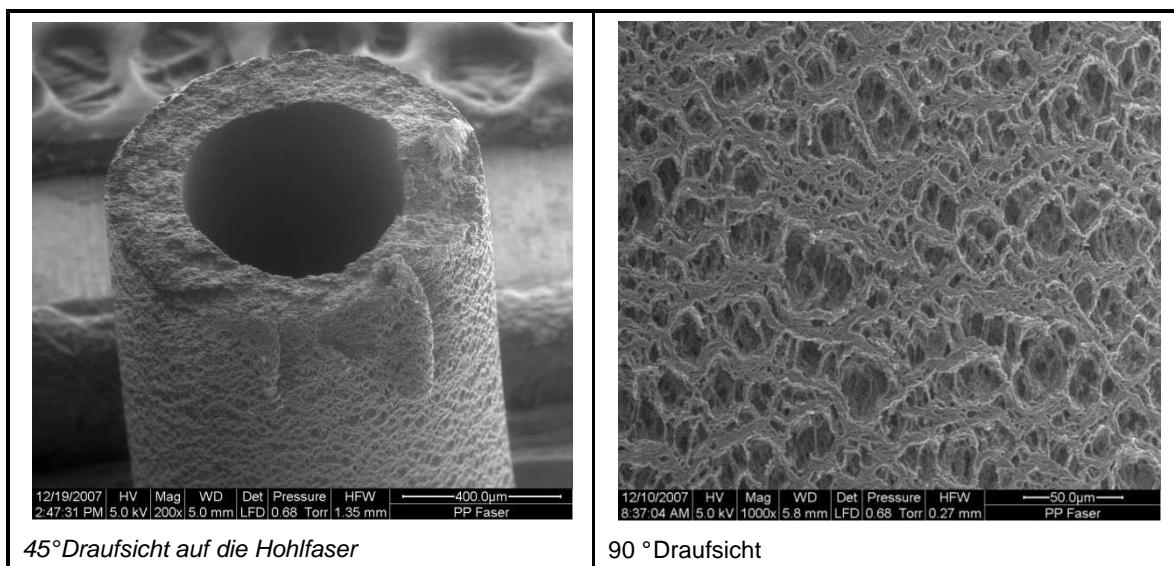


Bild 32: REM-Aufnahmen der eingesetzten Polypropylen-Membran.

3.2.1.2 Keramikmembranen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3)

Keramische Membranen auf Basis von Al_2O_3 weisen eine hohe Lösemittel- und pH-Beständigkeit sowie eine hohe thermische Stabilität auf. Aufgrund ihrer aus OH-Gruppen aufgebauten Oberflächenladung besitzen diese Membranen attraktive Eigenschaften für die Oberflächenmodifizierung. Keramische Membranen sind hydrophil, für Filtrationsanwendungen in organischen Lösemitteln müssen diese hydrophobisiert werden.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Al_2O_3 -Hohlfasermembranen getestet, die unterschiedliche Morphologien aufweisen (Bild 33). Keramische Hohlfasermembranen werden mit einem Naßspinprozess (Lyocell- / ALCERU-Prozess) produziert. Hierzu werden $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Partikel in einem organischen Bindersystem dispergiert. Die resultierenden Schlicker werden über eine Hohlkerndüse in ein Wasserbad überführt. Das Polymer fällt aus und fixiert dabei die Hohlfasergeometrie. Die Fingerstrukturen der asymmetrischen Membran entstehen durch Ausfällen vom in Lösemittel gelöster Cellulose während des Spinnprozesses mit einer Hohlkerndüse. Durch die Variation der Schlickerzusammensetzung, der Spinbedingungen und der Sinterparameter kann die Struktur bzw. Dichte der Membranen gezielt eingestellt werden. Nach der Trocknung wird der Grünkörper bei >1000 °C gesintert. Mit der Sintertemperatur und der Sint erzeit wird die Morphologie dieser Membranen weitergehend beeinflusst. Details zur Herstellung nach diesem Verfahren finden sich bei *VOIGT UND TU-DYKA 2006*. Die Herstellung der symmetrischen Membranen mit dem Naßspinnverfahren wird ausführlich im Patent DE 694 00 874 T2 beschrieben [*TERPSTRA ET.AL. 1996*].

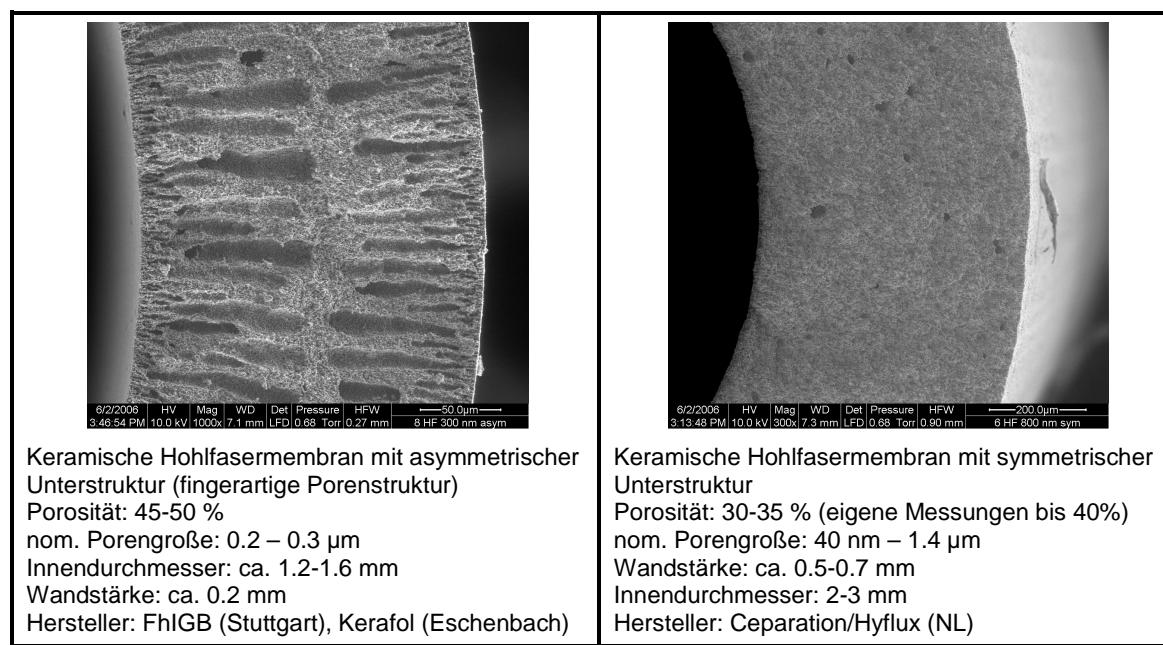


Bild 33: Gegenüberstellung der keramischen Hohlfasermembranen auf Basis von Al_2O_3 .

Die Membranen mit asymmetrischer Morphologie und einer fixen Porengröße von ca. 0.2 μm stammten vom Fraunhofer IGB, Stuttgart oder von der Kerafol GmbH, Eschenbach. Für die Untersuchungen der Membrancharakteristik wurden die als Einzelkapillaren (Innendurchmesser 1.6 mm) bezogenen Membranen in eigens hergestellte Glashousing verpottet. Als Pottingmasse wurde eine PU-Masse der

Fa. Formrapid, Merzig verwendet. Die Herstellung der Membranmodule entspricht weitgehend dem beschriebenen Verfahren bei *VOIGT UND TUDYKA 2006*.

Die keramischen Membranen mit symmetrischer Morphologie wurden von der Fa. Ceparation/Hyflux (NL) in verschiedenen Porengrößen und Membranflächen bezogen. Die Innendurchmesser der Membranen betrugen 2-3 mm, die Außendurchmesser 3-4 mm. Im Rahmen der experimentellen Studien wurden Membranelemente mit 0.05 m^2 ($L=170 \text{ mm}$) bis 1 m^2 ($L=440 \text{ mm}$) Filterfläche verwendet (Bild 34). Die Membranelemente bzw- bündel werden in Edelstahlgehäuse eingebaut, die über hygienekonforme Clamp-Anschlüsse verfügen. Die vom Hersteller angegebenen Porengrößen variierten zwischen $0.04 \mu\text{m}$ bis $1.4 \mu\text{m}$.



Bild 34: Eingesetzte kommerzielle keramische Membranen der Fa. Ceparation/Hyflux, NL.

3.2.2 Membrancharakterisierung

3.2.2.1 Porengröße und der Porengrößenverteilung von Membranen

Die maximale Porengröße (Blasendrucktest) und die Porengrößenverteilung (Flow-Pore-Methode) der Membranen wurden mittels Capillary Flow Porometer 4.900 der Firma PMI charakterisiert. Als Verdrängungsfluid wurde technische Luft (getrocknet) eingesetzt. Entsprechend den Empfehlungen des Geräteherstellers wurde zur Benetzung der Membranproben der Fluorkohlenwasserstoff *Porewick* (FC-43) eingesetzt. Der Fluorkohlenwasserstoff zeichnet sich durch eine sehr geringe Oberflächenspannung aus (16 mN m^{-1}), welche insbesondere für die vollständige Benetzung der Probe ausschlaggebend ist. Die Konditionierung der Membranen mit dem Benetzungsfluid wurde noch durch Vakuum unterstützt. Dafür wurden die Proben über Nacht in den Vakuumtrockenschrank bei 20 mbar verlegt. Die Auswertung lief automatisiert mittels Software *CAPWIN*. Die Messprozedur erfolgte in Anlehnung an die DIN 58355 Teil 2 und die amerikanische Norm ASTM F316-86.

Eine detaillierte Diskussion der theoretischen Grundlagen und der Auswertung von Blasendrucktests und von Flow-Pore-Messungen zur Charakterisierung mikroporöser Membranen findet sich bei *MOHR-DIECK ET.AL. 2007a*.

3.2.2.2 Strömungspotenzialmessungen

Die Strömungspotenzialmessungen erfolgten mit dem Messgerät EKA der Firma Anton Paar GmbH, A-Graz. Zur Auswertung wurde die Software EKS 100 verwendet, die das Strömungspotenzial mit der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung ins Zetapotenzial umrechnete. Die Membranproben wurden für die Charakterisierung mittels EKA in kleine Partikel zertrümmert oder zerschnitten, damit diese in die Partikelmesszelle des EKA eingefüllt werden konnten. Durch den Einsatz ausgewählter Rückhaltemembranen in der Partikelmesszelle konnte das Strömungspotenzial von Partikel bis ca. 5 µm Größe analysiert werden [SARTOR 2006]. Sämtliche Messungen erfolgten mit 10^{-3} M KCl-Elektrolyten. Für die Titration zur Einstellung des jeweiligen pH-Wertes wurden Salzsäure und Natronlauge mit der RTU-Titriereinheit zudosiert. Eine detailliertere Beschreibung des Strömungspotenzials/Zetapotenzials zur Charakterisierung der grenzflächenspezifischen Eigenschaften von Membranen findet sich bei *MOHR-DIECK ET.AL. 2007a* und *KAUFMANN 2008*.

3.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Untersuchung und Charakterisierung von Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) erreicht aufgrund der kürzeren Wellenlänge des Elektronenstrahls eine weit höhere Auflösung als das Lichtmikroskop. In einem REM mit LowVacuum-Modus können u.a. nichtleitfähige Proben – keramische Membranen – exzellent untersucht werden [THIEL UND TOTH 2005]. Es ist keine Probenpräparation notwendig, da hierbei ein Gas (meist Wasserdampf) in der Probenkammer ionisiert wird (Plasma) und für die Entladung der Probe sorgt. Die laterale Auflösung im LowVaccum ist vergleichbar der im Hochvakuum und liegt bei etwa 3 nm. Für die REM Aufnahmen in dieser Arbeit wurde ein Gerät von FEI Inc. des Typs Quanta 200 ESEM FEG eingesetzt. Eine Beschreibung der bildgebenden Charakterisierungsmethoden für Membranen findet sich bei *MOHRDIECK ET.AL. 2007a*.

3.2.2.4 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen in dieser Arbeit erfolgten mit einem Drop Shape Analyser (DSA 100) der Firma Krüss (Hamburg), ausgestattet mit einer digitalen Hochgeschwindigkeitsvideokamera. Bei den im Gegenlicht gefilmten Tropfen wird der Winkel auf beiden Seiten etwa 100 mal vollautomatisch mit der Software DSA 3 ausgewertet. Um die Messwertstreuung gering zu halten, wurden jeweils mehrere Proben eines Membranwerkstoffes vermessen. Eine Charakterisierung mittels Sessile-Drop ist in Bild 35 (nächste Seite) exemplarisch zu sehen.

Die Vorbehandlung der Proben ist für die Kontaktwinkelmessungen sehr wichtig. Wie bei *WENDLER 2003* beschrieben, wurden die Proben ebenfalls wiederholt in destilliertem Wasser gereinigt, bis eine Vergleichsmessung mittels Refraktometer keine Differenz zwischen Spülwasser und destilliertem Wasser mehr ergab. Die Proben wurden dann bei 40 °C ein bis zwei Stunden unter Vakuum getrocknet und anschließend nur noch mit speziellen Pinzetten bewegt.

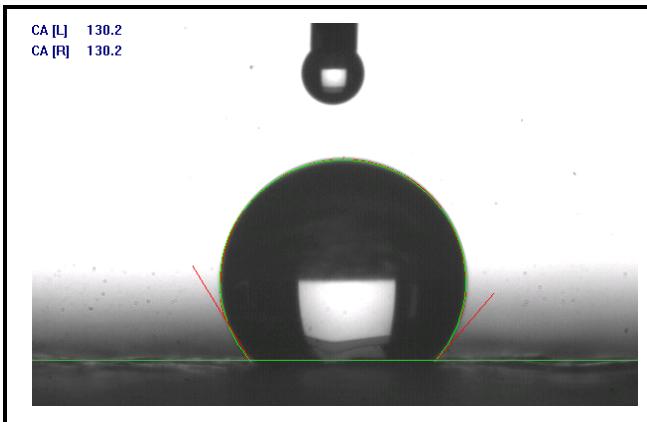


Bild 35: Sessile-drop-Methode zur Charakterisierung der Wechselwirkung Flüssigkeit / Membranoberfläche. Hier: Wassertropfen auf hydrophober, dichter Membranoberfläche (PDMS), eigene Messung.

Die in Abschnitt 2.7.2 (S. 39) aufgeführten Zeiteffekte wirken störend auf die Auswertung der Kontaktwinkelmessung. Deshalb wurde in dieser Arbeit auf porenfreie und glatte Membranwerkstoffe zurückgegriffen.

Keramische Werkstoffe wurden von der Kerafol GmbH als dichte Plättchen bezogen (99-% Al₂O₃, dicht), bei den polymeren Werkstoffen wurde auf Polymerplatten zurückgegriffen (Schlösser GmbH). Die daraus erhaltenen Kontaktwinkel werden als **intrinsische Kontaktwinkel** eingeführt. Als Gründe dafür werden genannt:

- Ausschalten des Einflusses der Topologie und der Membranmorphologie auf die Messung des Kontaktwinkels, welcher durch diese vielfach überdeckt werden kann
- Hohlfasermembranen mit Durchmessern kleiner 5 mm lassen sich mittels sessile-drop Messmethode nicht geeignet untersuchen
- Die Messung der kapillaren Steighöhe hat den Nachteil, dass der Kontaktwinkel infolge klarer Lösemittel nur unzureichend bestimmbar ist und die Messung Topologieeffekte beinhaltet.
- Polymere Hohlfasermembranen der Porengröße 0.2 µm waren nicht in unmittelbar angrenzenden Porengrößen und Porositäten verfügbar [Methode nach WENDLER 2003].

3.2.3 Organische Substanzen

3.2.3.1 Ethyloleat (Ölsäure-Ethylester)

Ethyloleat gehört zur Klasse der Ester und ist auch unter dem Namen Ölsäure-Ethylester bekannt. Der Ester ist in Wasser nicht löslich (20 °C) und hat einen log P Wert von 8.5. Über die temperaturabhängige Löslichkeit von Wasser im Ethyloleat liegen keine Daten vor. Die Dichte der Substanz beträgt 0.87 g cm⁻³ (20 °C). Die technisch reine Substanz (farblos bis leicht gelblich) mit der CAS-Nr. 111-62-6 wurde von der Fluka-Chemie AG, CH-Buchs bezogen (siehe Bild 36).

Bei einer Siedetemperatur von 168 °C hat der Ester einen Dampfdruck von 1.3 mbar. Bei Raumtemperatur ist die Substanz daher nicht flüchtig. Der Flammpunkt wird mit > 110 °C angegeben. Die Ober-

flächenspannung beträgt 0.0323 N m^{-1} bei 25°C , die Standarddichte beträgt 880 kg m^{-3} . Ölsäure-Ethylester zeigt keine nennenswerten gesundheitsgefährdenden Potenziale, es ist sicherheitstechnisch unproblematisch zu handhaben. Es eignet sich aufgrund seines log P Wertes beispielsweise für die in-situ Produktxtraktion in Fermenterbrühen. Die Messungen der temperaturabhängigen Viskosität der Substanz befinden sich im Anhang A-5.

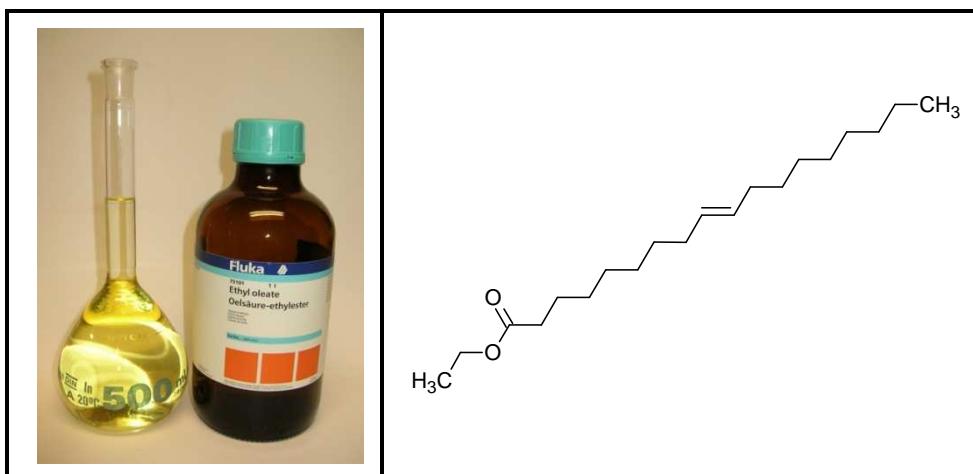


Bild 36: Ethyoleat, rechts die Molekularstruktur der Substanz ($M=310.51 \text{ g/mol}$) [LIDE 1993]

3.2.3.2 Biodiesel (Pflanzenölfettsäuremethylester)

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Biodiesel (=Pflanzenölfettsäuremethylester) wurde von der Campa Biodiesel GmbH & Co. KG, Ochsenfurt zur Verfügung gestellt. Es handelte sich hier um einen handelsüblichen Rapsölfettsäuremethylester, mit sich jahreszeitlich leicht ändernder Zusammensetzung der Fettsäuremethylester (Tabelle 7). Typische Zusammensetzungen von Pflanzenölmethylestern findet sich z.B. bei *KALTSCHMITT und HARTMANN 2001*.

Tabelle 7: Ausschnitt der durchschnittlichen Zusammensetzung von Rapsöl zur Produktion von Rapsölfettsäuremethylester. Quelle: Campa GmbH, Ochsenfurt.

Abkürzung	Bezeichnung	Massenanteil [w-%]	mittl. Massenanteil [w-%]
C16:0	Palmitinsäure	4.2-5.5	4.6
C18:0	Stearinsäure	1.4-2.2	1.8
C18:1	Ölsäure	56.0-66.0	61.0
C18:2	Linolsäure	18.0-23.3	20.0
C18:3	Linolensäure	6.0-11.0	6.8
C20:0	Arachinsäure	0.4-0.9	
C20:1	Eicosensäure	1.0-1.8	1.2
C22:0	Behensäure	0.3-0.6	0.4
C22:1	Erucasäure	0-2.0	

* siehe Abschnitt 3.2.3.1

Der Biodiesel der Campa Biodiesel GmbH & Co. KG besteht entsprechend des Fettsäuremusters des Rapsöl (Tabelle 7) zu ca. 61 w-% aus Ölsäure-Ethylester (C18:1), zu ca. 20 w-% aus Linolsäureester (C18:2), zu ca. 6.8 w-% aus Linolensäureester und Resten der Ester von Palmitinsäure, Stearinsäure

und Eicosensäure. Messdaten der temperaturabhängigen Viskosität des Campa-Biodiesel finden sich im Anhang A-5. Für die experimentellen Studien zur Trocknung von Biodiesel mit dem organophilen Filtrationsverfahren (Kap. 6) wurde der Biodiesel bei der Campa Biodiesel GmbH & Co. KG an definierten Stellen der Produktionsanlage entnommen (z.B. Entnahme vor dem Flashverdampfer oder direkt nach der Waschung). Mehr dazu in Kap. 6.

3.2.4 Instrumentelle Analytik

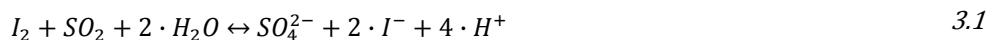
3.2.4.1 Licht-Mikroskopie (LM)

Für diese Arbeit wurde ein Draufsicht-Lichtmikroskop vom Typ Axioskop der Firma Zeiss eingesetzt. Die maximale Auflösung des Gerätes beträgt ca. 0,5 µm, der maximale Abbildungsmaßstab beträgt 1000:1. Für Digitalisierungen der Bilder verfügt das Mikroskop über einen Videokameraaufsatz von JVC (Typ TK-1070E), der direkt mit der Zeiss-Auswertesoftware gekoppelt ist. Mit Hilfe der Auswerte-software konnten Mikrostrukturen vermessen werden.

3.2.4.2 Wasserbestimmung in organischen Lösemitteln

Die Analyse des gelösten bzw. niedrig konzentrierten Wassers in den organischen Lösemitteln erfolgte über eine coulometrische Karl-Fischer-Titration. Die Analysen erfolgten mit dem KF-Coulometer 831 und einem Oven Sample Processor 774 der Firma Metrohm AG, CH-Herisau. Der Bestimmungsbe-reich beträgt 10 µg l⁻¹ bis 200 mg l⁻¹ H₂O. Wird volumetrisch gemessen beträgt der Messbereich 100 ppm bis 100% H₂O. Der KF-Coulometer ist mit einer standardisierten Methode (ISO 12937) für die Bestimmung des Wassergehalts speziell in Estern (Biodiesel) ausgestattet und ist für diese Messauf-gabe zertifiziert.

Die Grundlage der Wasserbestimmung nach Karl-Fischer ist, dass Iod und Schwefeldioxid in Gegen-wart von Wasser zu Iodid und Sulfat reagieren [SCHOLZ 1984]:



Das Wasser aus obiger Gleichung entstammt dabei dem zu untersuchenden organischen Lösemittel. Die Reaktion läuft solange, bis das gesamte - im Analyten - enthaltene Wasser verbraucht ist. Der Endpunkt der Titration zeigt sich durch Farbänderung infolge des Auftretens von freiem I₂. Bei der Durchführung der Analysen ist besonders darauf zu achten, dass sämtliche Reagenzien vor Luftfeuch-tigkeit geschützt werden.

Proben von Emulsionen mit Wasseranteilen über 5 Vol-% (ungelöstes Wasser) wurden zunächst mit-tels Zentrifugation voneinander getrennt und anschließend maßanalytisch ausgewertet. Zur Kontrolle diente eine Kalibrierkurve (Bild 37). Der Vergleich des Sollwerts (Abszisse) mit dem Analysenwert (Ordinate) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bei dieser einfachen Analysemethode.

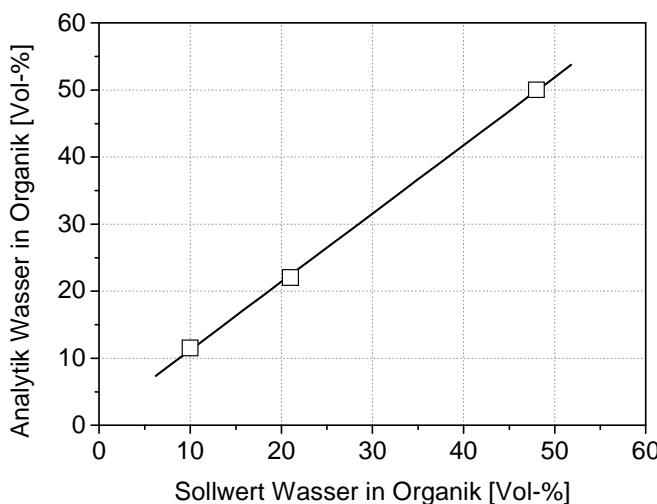


Bild 37: Kalibrierkurve zur Analyse der Emulsionen mittels Zentrifugation (eigene Messungen).

3.2.4.3 Tensid-Analytik

Der Nachweis von Tensiden erfolgte über eine photometrische Bestimmung. Dazu wurde ein Laborphotometer für Küvettentests (CADAS 200, Fa. HACH LANGE GmbH) mit den Tests LCK 332 für anionische Tenside verwendet.

Das Prinzip des Tests LCK 332 beruht auf der Reaktion anionischer Tenside mit dem zudosierten Methylenblau unter Bildung von farbigen Komplexen. Diese Komplexe werden durch Schütteln in eine Chloroformphase extrahiert und photometrisch bestimmt. Es war darauf zu achten, dass der pH-Wert der Probe zwischen 4 und 9 liegt und die Temperatur bei 22 °C, da andernfalls Störungen und verfälschte Ergebnissen erhalten werden. Eine Korrektur des pH-Wertes war für die Untersuchungen nicht notwendig. Der Messbereich ist auf Konzentrationen zwischen 0.2 und 2.0 mg/l des Referenztensides Natriumdodecylbenzolsulfonat beschränkt, sodass höher konzentrierte Proben entsprechend mit MilliQ-Wasser verdünnt werden mussten.

Für die Tensid-Analytik der Emulsionen und reinen Lösemittel wurden die Proben zunächst sehr gut geschüttelt und 1 ml der Probe mit 4.5 ml Wasser (pH 4), 4.5 ml Methanol und 5 ml Hexan versetzt. Das Gemisch musste für ca. 60-120 s geschüttelt werden um die Organikphase in die Hexanphase zu überführen. Nach der Phasentrennung (Beruhigung durch Absetzen) wurde ein definiertes Volumen der Methanol/Wasser-Phase entnommen. Die Bestimmung erfolgte dann entsprechend der Arbeitsvorschriften des Herstellers des Küvettentests. Weitere Einzelheiten zur Tensidanalytik – insbesondere für nichtionische Tenside - finden sich bei KAUFMANN 2008.

3.2.4.4 Charakterisierung von Tropfengrößeverteilungen

Die Tropfengrößeverteilung in den O/W-Emulsionen wurden mittels Coulter-Counter (Multisizer) der Firma Beckmann-Coulter Electronics GmbH, Krefeld untersucht. Bei dem Gerät handelte es sich um das Partikelgrößenverteilungsmessgerät LS-100 Q mit SVM (small volume module) und entsprechen-

der Software. Das Messprinzip ist ursprünglich für die Vermessung von Erythrocyten entwickelt worden und wurde nach dem Hersteller „Coulter-Electronics“ benannt [BOHNET 2004]. Typische Einsatzmöglichkeiten sind Suspensionen und Emulsionen, wobei die Messung von W/O-Emulsionen nicht möglich ist, da kein öllöslicher Elektrolyt verfügbar ist. TEIPEL 1999 setzte das Coulter-Counter-Messprinzip erfolgreich bei Vergleichsmessungen der Tropfengrößenverteilung bei O/W-Emulsionen ein. Er verglich seine Daten mit Analysen der Laserbeugungsspektrometrie und kommt zu guten Übereinstimmungen.

Die Bestimmung der Tropfengrößenverteilung erfolgt durch Ausnutzen der Störung eines elektrischen Feldes. Die in einem Elektrolyten suspendierten Tropfen strömen einzeln durch eine Kapillaröffnung (Zählöffnung) mit definiertem Durchmesser, an der ein elektrisches Feld anliegt. Befindet sich ein angesaugter Tropfen im Meßvolumen, so vergrößert sich der elektrische Widerstand zwischen den Elektroden und somit steigt bei konstanter Stromstärke die im Meßkreis abfallende Spannung. Die Spannungsimpulse sind dem Tropfenvolumen proportional [BOHNET 2004]. Die erforderliche Kalibrierung erfolgte mit Eichlatices. Der gesamte Messbereich der Coulter-Counter liegt zwischen 0.4 µm und 1200 µm. Als Ergebnis einer CC-Messung bekommt man eine Anzahlverteilung; Merkmal ist das Partikel- bzw. das Tropfenvolumen.

3.2.4.5 Charakterisierung der Viskosität

Die experimentelle Bestimmung der Viskosität der Reinstoffe erfolgte mittels Kapillar-Viskosimeter nach DIN 51562. Beim eingesetzten Ubbelhode-Glaskapillar-Viskosimeter (Fa. Schott Instruments, AVS 350) fließt ein definiertes Volumen der Probenflüssigkeit unter dem Eigengewicht durch eine lange Kapillare mit definiertem Innendurchmesser und Länge. Je nach Viskosität der Probenflüssigkeit kommen unterschiedliche Glaskapillaren im Gerät zum Einsatz $\{K=(0.00275-0.00987) \text{ mm}^2\text{s}^{-2}\}$. Um sicher zu sein, dass laminare Strömungsbedingungen herrschen, betrug die Mindestdurchflusszeit $t=200$ s. Aus der Durchlaufzeit wurde die kinematische Viskosität mittels Datenaufzeichnung ermittelt und errechnet (Software WinVisco). Die dynamische Viskosität erhält man anschließend durch Multiplikation mit der Dichte der Probenflüssigkeit. Da es sich bei der Kapillar-Viskosimetrie um eine Ein-Punkt-Messung handelt [MEZGER 2006], wurde jeweils aus 3-6 Probencharakterisierungen unter konstanten Messbedingungen der Mittelwert gebildet. Die Temperaturkonstanz der Messungen betrug 0.1 K (Thermosstat CT52, Fa. Schott Instruments). Weitere Einzelheiten finden sich bei MEZGER 2006 und DÖRFLER 2002, die Autoren beschreiben die Kapillar-Viskosimetrie detailliert.

Problematisch ist die Viskositätsmessung bei Emulsionen, weil mit zunehmender Scherrate eine ansteigende Viskosität beobachtet werden kann (scherverdickendes Verhalten). Die Ursache für das scherverdickende Verhalten bei den Emulsionen liegt in der Verringerung der mittleren Tropfengrößenverteilung durch zunehmende Tropfenzerkleinerung. Die hohen Scherkräfte führen zu einer stetig fortlaufenden Dispergierung. Die sich dabei ergebende Vergrößerung der volumenspezifischen Oberfläche und die daraus resultierende Zunahme der Wechselwirkungen zwischen den Tropfen vergrößern naturgemäß den Fließwiderstand [MEZGER 2006].

4 Entwicklung und Auswahl organophiler Mikrofiltrationsmembranen

Das Ziel der Arbeit erforderte es, geeignete hydrophobe Membranen zu entwickeln sowie hinreichende Auswahlkriterien für die organophile Mikrofiltration abzuleiten. Die Entwicklung, die im Wesentlichen eine Weiterentwicklung keramischer Membranen darstellt, sowie die Auswahlkriterien, werden in diesem Kapitel vorgestellt.

4.1 Festlegung der Modulgeometrie

Zunächst stellt sich die Frage welcher Modultyp und - damit verbunden - welche Membrangeometrie für die organophile Mikrofiltration am geeignetsten ist. Die in Abschnitt 2.1.1 und in Anhang A-1 aufgeführten Kriterien werden hier mit der Verfügbarkeit eines Membransystems ergänzt und in der Folge für den Anwendungsfall organophile Mikrofiltration diskutiert.

Das Verhältnis aus Filterfläche / Bauteilvolumen – die Packungsdichte – steht in direkter Abhängigkeit zum Durchmesser des Membrankanals und somit auch unmittelbar zur Membrangeometrie (Bild 38).

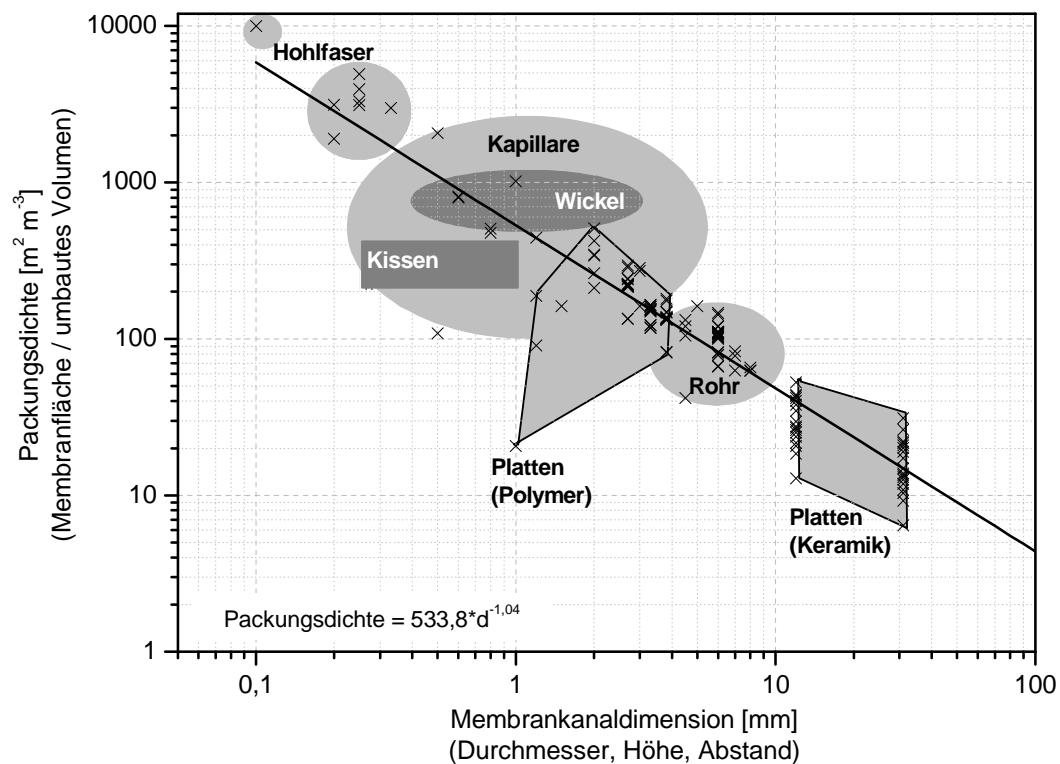


Bild 38: Abhängigkeit der Membrankanalgröße und der Packungsdichte typischer Membranmodultypen. Die funktionelle Abhängigkeit wurde über eine umfangreiche Analyse der am Markt verfügbaren Membranmodule und –konzepte ermittelt [Vorlage nach CHERYAN 1990, aktualisiert].

Insbesondere die Hohlfasermembranen (\varnothing_i bis 3 mm) und die Kapillarmembranen (\varnothing_i bis 6 mm) zeichnen sich durch sehr hohe Packungsdichten aus. Für Hohlfasermembranmodule liegen diese im

Festlegung der Modulgeometrie

Bereich 1000-10000 m²/m³, für die Kapillarmembranmodule im Bereich 100-1000 m²/m³. Hier lässt sich die für eine Trennaufgabe erforderliche Membranfläche in wenige Module unterbringen. Infolge dessen reduzieren sich die spezifischen Modulkosten, verglichen mit den Platten-, Rohr- und Kissenmodulen. Vergleichbare Packungsdichten und Modulkosten besitzen nur noch die Wickelmodule, die infolge der benötigten Spacer zwischen den Membrantaschen jedoch ungünstige Reinigungs- und Wartungseigenschaften haben.

Der Druckverlust innerhalb des Membrananals sollte bei der Mikrofiltration mit organischen Lösemitteln möglichst gering sein. Dieser ist bei den Hohlfaser- und Kapillarmodulen meist moderat. Hohlfasermembranen eignen sich für Trennaufgaben mit hohen Feststofffrachten nicht. Wenn eine hohe Packungsdichte gefordert und eine große Feststofffracht zu verarbeiten ist, werden Kapillarmembranen mit d_i=4-6 mm eingesetzt.

Das Vorhandensein undefinierter, lokaler Strömungsbedingungen führt zu unkontrollierbaren Ablagerungen und unmittelbar zu Foulingphänomenen. Davon sind speziell die Wickel-, wie auch die Platten- und Kissenmodule betroffen. Bei den letzt genannten beiden Modulformen ist der Umfang der Wartung und Reinigung durch einen hohen Personalaufwand und hohe Abstellzeiten gekennzeichnet. Die Wickelmodule werden bei irreversiblem Fouling (vgl. Abs. 2.4, S.27) in der Regel entsorgt.

Die mechanische Stabilität und Prozessrobustheit wird mitbestimmt durch die Membranmorphologie (Werkstoff + Geometrie) und kann ohne diese nicht gesondert betrachtet werden. Gehäuse aus Edelstahl sind für alle Modulgeometrien verfügbar und Dichtungswerkstoffe sind in lösemittelstabilen Ausführungen erhältlich. Bei Modulen mit Flachmembranen sind jedoch meist polymere Stützliese erforderlich, die eine geringe Lösemittelbeständigkeit aufweisen. Selbsttragende Schlauchmembranen aus einem lösemittelbeständigen und/oder thermisch beständigen Werkstoff haben hier gegenüber den Flachmembranen deutliche Vorteile.

Eine geeignete Membrangeometrie für die Membranfiltration in organischen Lösemitteln ist daher die Hohlfaser (\varnothing_a bis 3.0 mm) oder die Kapillare (\varnothing_a bis 6.0 mm). Das Oberfläche/Volumen-Verhältnis ist sehr hoch, bei gleichzeitig niedrigem Materialbedarf und auch guten Reinigungsmöglichkeiten (z.B. Molchtechnik oder Patent *CHMIEL 2003*). Mit Hohlfasern oder Kapillaren können leichte wie kompakte Module mit großen Membranflächen realisiert werden, die für umfangreiche Trennaufgaben geeignet sind. Die Hohlfaser- und Kapillargeometrie deckt die meisten der geforderten Kriterien ab. Im Rahmen dieser Arbeit werden Hohlfaser- und Kapillarmembransysteme eingesetzt, die in unterschiedlichen Werkstoffen und Porengrößen am Markt verfügbar sind. Die Begriffe Hohlfaser- und Kapillarmembran werden in der Literatur austauschbar verwendet. Der **Vereinfachung** halber, wird in dieser Arbeit nur noch von **Hohlfasermembran** gesprochen.

4.2 Entwicklung einer hydrophoben Membran auf Basis einer keramischen Hohlfaser

Die besonderen Eigenschaften keramischer Membranen sind deren hohe Stabilität unter chemisch-korrosiver, thermischer und mechanischer Belastung [BLÖCHER 2003, BURGGRAAF UND COT 1996, WEBER 2001]. Ein weiterer Vorteil ist deren hohe offene Porosität, die selbst bei hohen Prozessdrücken erhalten bleibt (keine Kompaktierung). Weil keramische Membranen Oberflächenladungen aufweisen, lässt sich das Fouling [SARTOR ET.AL. 2008] und die Adsorption kontrolliert beeinflussen. Inzwischen können selbst vollkeramische Membranbündel hergestellt werden [FISCHER ET.AL. 2008]. Die Kombination aller Vorteile der keramischen Membranen mit denen der polymeren Hohlfasermembranen führt zur keramischen Hohlfasermembran (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile polymerer und keramischer (Hohlfaser-) Membranen [nach VOIGT UND TUDYKA 2006, modifiziert].

	Polymere Hohlfaser-membranen	Keramik-membranen	Keramische Hohlfaser-membranen
Chemische Beständigkeit	O	++	++
Thermische Beständigkeit	-	++	++
Mechanische Stabilität	-	++	+
Rückspülbarkeit	O	++	++
Hydrophobe Eigenschaften	++	--	--
Porengrößenverteilung	O	++	++
Oberflächenladung	O	++	++
Packungsdichte	++	-	++
Bauteilgewicht	++	--	+
Materialkosten	++	-	+
Herstellungskosten	++	--	O

Auf diese Weise lässt sich die Packungsdichte keramischer Membransysteme (Rohr- oder CFM-Membran) von derzeit ca. 10-200 m²/m³ auf Werte um 400-2000 m²/m³ (theor. bis 5000m²/m³) erhöhen (vgl. Bild 38). Der vergleichsweise hohe Preis keramischer Membranen (derzeit ca. 400-2000 €/m²) ist mit dem hohen Anteil manueller Fertigung und mehrfacher Hochtemperaturbehandlung (Sinterung) verbunden. Korreliert man jedoch den Preis zum spezifischen Fluss und zur Lebensdauer dieser Membranen, anstatt zur Membranfläche, so gleicht sich der Preisunterschied gegenüber den polymeren Membranen meist wieder aus.

4.2.1 Auswahl der optimalen keramischen Hohlfasermorphologie

Für die Festigkeit von keramischen Rohrmembranen kann ein Zusammenhang zwischen dem Außen-durchmesser d_a , dem Innendurchmesser d_i sowie dem Innendruck p abgeleitet werden. Die Beziehung gilt streng genommen nur für ein bestimmtes Gefüge, es lassen sich jedoch vergleichende Be trachtungen zu Membranstabilitäten anstellen. Nach VOIGT UND TUDYKA 2006 gilt:

$$\sigma = p \cdot \frac{(d_a + d_i)}{(d_a - d_i)} \quad 4.1$$

Normiert man die Tangentialspannung aus Gleichung 4.1 auf den Innendruck p und führt das Verhältnis aus Faseraußen- zu Faserinnendurchmesser ein, so erhält man aus der Berechnung die Auftragung nach Bild 39.

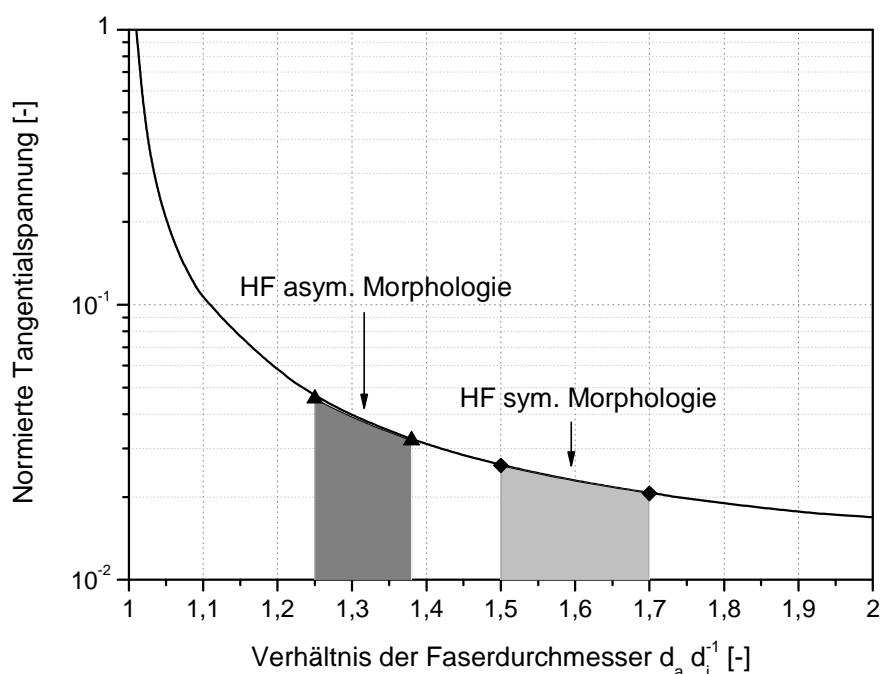


Bild 39: Normierte Tangentialspannung in Abhängigkeit des Verhältnisses von Außen- zu Innendurchmesser der keramischen Hohlfaser. Die Membranen sind in Abschnitt 3.2.1.2 (S. 56) beschrieben.

Keramische Monokanalmembranen mit einem Durchmesserverhältnis von 1.45-1.7 haben eine außerrordentlich hohe mechanische Berstdruckfestigkeit. Die keramischen Hohlfasermembranen mit dem symmetrischen Gefüge weisen dieses Durchmesserverhältnis auf. Das spiegelte sich im Umgang mit diesen Membranen wieder; sie waren robust und nur schwer zu brechen (z.B. für REM-Untersuchungen). Diese Membranbündel vertrugen leichte Stoßbelastungen ohne Schaden. Ganz anders verhielt es sich bei den asymmetrischen Hohlfasermembranen, die sehr instabil und leicht zu brechen waren. Diese Membranen lagen in einem Durchmesserverhältnis von 1.25 bis 1.38 vor. Die nicht ausreichende mechanische Stabilität ist ein KO-Kriterium für diese Membranen. Die Entwicklung einer hydrophoben Mikrofiltrationsmembran auf Basis einer keramischen Hohlfaser erfolgte deshalb mit den Membranen mit symmetrischem Gefüge (Abs. 3.2.1.2, S.56).

4.2.2 Oberflächenmodifikation von keramischen Hohlfasermembranen

Ziel der Oberflächenmodifikation der keramischen Hohlfasermembranen ist eine vollständige Hydrophobisierung, um eine lösemittelbeständige Mikrofiltrationsmembran mit scharfer Porengrößenverteilung für die Trennung von Emulsionen zu erhalten. Zwei Wege werden dazu beschrieben:

- Hydrophobisierung mit nanoskaligen PTFE-Partikeln
- Hydrophobisierung mit grenzflächenaktivem Polymer unter Ausnutzung der besonderen Ladungseigenschaften einer keramischen Membran.

Für die organophile Mikrofiltration reicht eine Initialhydrophobisierung nicht aus, um dauerhaft einen geringen Transportwiderstand zu erzeugen. Das Problem ist vergleichbar mit der Initialhydrophilisierung von PP-Membranen mittels Alkoholen in wässrigen Applikationen [BRITZ 2004]. Im Zusammenhang mit der Permeation eines organischen Lösemittels muss die Hydrophobisierung der inneren Membranoberfläche möglichst vollständig sein. Hydrophile Spots in der Membran führen andernfalls zu einem schleichendem Fluss- und Selektivitätsverlust.

Die Oberflächenmodifizierung von Membranen ist eine etablierte Technik, um deren Oberflächeneigenschaften gezielt zu verändern. Das Ziel hängt dabei sehr stark mit der Art des Trennproblems und dem eigentlichen Membranverfahren zusammen. Prinzipiell kann die Modifikation (hier die Hydrophobisierung) einer Membran auf der äußeren Oberfläche (Bild 40, links) oder der inneren Oberfläche der Membran (Bild 40, rechts) erfolgen [nach ULBRICHT 2006].

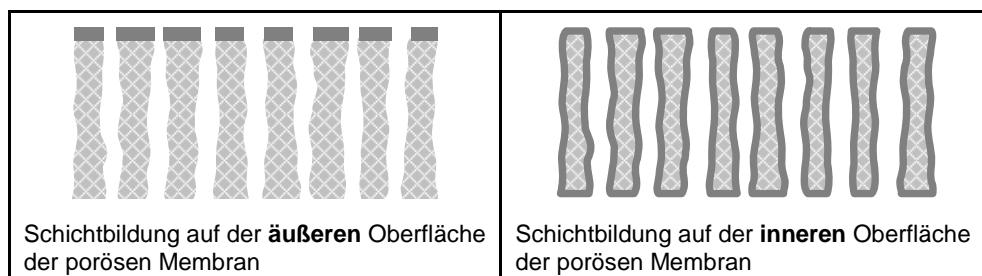


Bild 40 : Schematische Darstellung ausgesuchter prinzipieller Modifikationsmethoden für poröse keramische Membranen.

Häufig verwendet werden Methoden, welche eine Hochtemperaturbehandlung [KOONAPHAPDEELERT UND LI 2007, VAN GESTEL ET.AL. 2003] oder eine Bestrahlung der Membranprobe, z.B. mit UV, γ -Strahlen oder Plasma, beinhaltet. Mit letzterer verfolgt man eine Pfdopfung der Membranoberfläche mit hydrophilen oder hydrophoben Polymeren (z.B. Silane, Siloxane) [ULBRICHT 2006]. Bestrahlungen und Hochtemperaturbehandlungen bergen jedoch die Gefahr, dass der Membranwerkstoff geschädigt wird [OHLROGGE ET.AL. 2006]. Darüber hinaus lassen sich die Verfahren ausschließlich an Membranen in unverbautem Zustand einsetzen. Die Verfahren haben alle die Gemeinsamkeit, das sie schwierig anzuwenden, zeitaufwendig und teuer sind.

Eine einfache und kostengünstige Möglichkeit, die innere Oberfläche einer keramischen Membran zu hydrophobisieren, ist die Behandlung mit Lösemitteln. Als Lösemittel, welches auf der keramischen Membran sehr gut benetzt kommt Wasser zum Einsatz, dem hydrophobe und/oder grenzflächenaktive

Polymere zugesetzt werden. Die anschließende thermische Trocknung und Temperaturbehandlung der Membran entfernt das Wasser und lässt eine hydrophobe und dünne Schicht auf der inneren Membranoberfläche zurück. Mit dem Verfahren lässt sich ein gebrauchsfertiges keramischen Hohlfasermembranbündel effektiv hydrophobisieren (diese Arbeit).

4.2.2.1 Hydrophobisierung mit nanoskaligen PTFE

Zur Hydrophobisierung der keramischen Hohlfasern wurde eine nach Angaben des Herstellers nanoskalige Teflonemulsion (DuPont PFA 6900, keine Angabe der mittleren Partikelgröße) erprobt. Die Teflonpartikel mussten auf der Membranoberfläche der Porenmembran fixiert werden. Dazu wurden die nanoskaligen Partikel nach der Beschichtung und einer Trocknung im Vakuumschrank in einem Muffelofen für ca. 10 – 15 min bei Temperaturen um 150 ° auf die innere Oberfläche aufgebrannt. Temperaturen oberhalb 200 ° reduzierten die Hydrophobizität, sehr wahrscheinlich infolge einer thermischen Änderung der nanoskaligen Partikel.

Um die Agglomeration der nanoskaligen PTFE-Partikel zur vermeiden, wurde der Teflonemulsion ca. 7 w-% Triton X-100 zugegeben. Weiterhin erfolgten Verdünnungen der Emulsion, auf Werte von 0.001 w-% bis 0.1 w-%, jeweils mit konstanter Triton-Konzentration. Das Optimum der Konzentration wurde mittels Kontaktwinkelanalysen bei 0.01 w-% identifiziert. Die Kontaktwinkel, mit Wasser als Benetzungsfliud, betrug ca. 110-120 °.

Die Beschichtungen wurden an Membranen unterschiedlicher Porenweite (100 nm bis 1400 nm) vorgenommen. Vor den Beschichtungen der Membranen wurden die Wasserflüsse vermessen. Der Vergleich der Wasserflussmessungen vor und nach der Beschichtung deutete auf ein sehr vielversprechendes Ergebnis. Die Wasserflüsse konnten ungefähr um den Faktor 25 reduziert werden. Damit sichergestellt werden konnte, dass die innere Oberfläche der Membranen mit dem nanoskaligen PTFE-Polymer belegt war, und nicht nur die äußere Oberfläche (Membranporen verblockt), wurden Stickstoffflussmessungen durchgeführt. Mit den Flussmessungen kann eine Porenblockade – unabhängig von der Oberflächeneigenschaft – nachgewiesen werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt Bild 41.

Die Kennlinien aus Bild 41 deuten auf eine massive Verblockung der Membran hin, woraufhin einige Membranen mittels REM-Aufnahmen untersucht wurden. Bild 42 zeigt das Ergebnis der REM-Analyse. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine vollständige Hydrophobisierung der inneren Oberfläche der Membran nicht erzielt werden konnte. Die Hydrophobisierung einer keramischen Membran mit Porenweite 500 nm und größer zeigen, dass lediglich hydrophobe Spots auf der inneren Oberfläche der Membran existieren. Bei den Membranen mit Porengrößen von 100 nm zeigen die REM Aufnahmen überdies, dass sich ein dichter PTFE-Film auf der Membran gebildet hat (d.h. bei Membranen der Porenweite 200 nm). Die Membran hält die PTFE Partikel auf der Oberfläche zurück.

Trotz umfangreicher Optimierungen der Konzentrationen der nanoskaligen Teflonemulsion, des Zusatzes von Triton X-100, der nominellen Porengröße und des Beschichtungsdrucks, konnte kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Ursache dafür

ist, dass das nanoskalige PTFE nicht nanopartikulär vorliegt. **Die Hydrophobisierung der inneren Oberfläche mit einer Teflonemulsion führt zu keinem brauchbaren Ergebnis für Porenmembranen.**

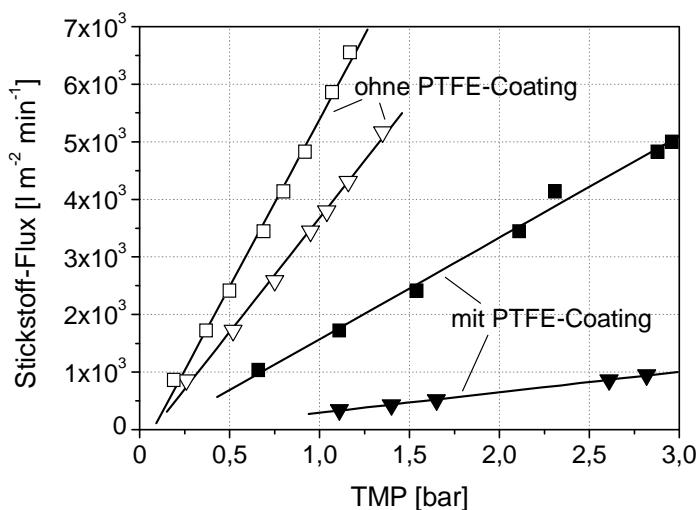


Bild 41: Stickstofffluss in Abhängigkeit des TMP für zwei keramische Membranen der Porenweite 100 nm (□) und 500 nm (▽) jeweils ohne PTFE-Coating und im Vergleich dazu die Porenweiten 100 nm (▼) und 500 nm (■) mit PTFE-Coating (eigene Messungen).

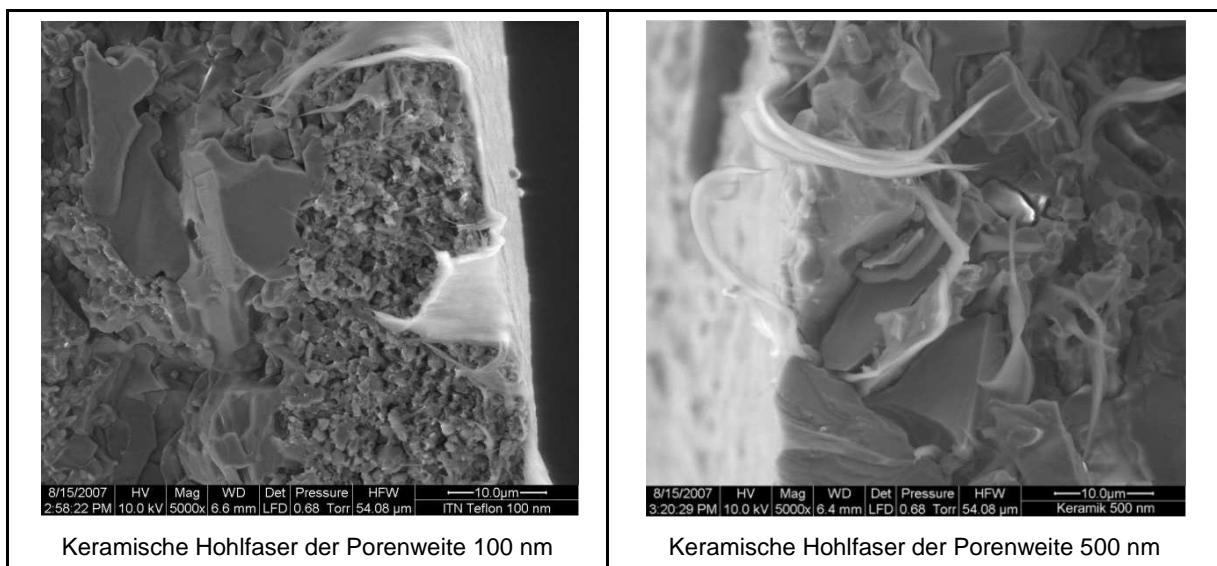


Bild 42: REM-Aufnahmen der keramischen Hohlfasermembran nach Bild 41 der Porenweite 100 nm (▼) und 500 nm (■) nach der Beschichtung mit nanoskaligen PTFE.

4.2.2.2 Hydrophobisierung mit Polypropylenglykol

Poly[propylen-glykol] (kurz PPG) ist das Polymer des Propylenglykols, einem grenzflächenaktiven Diol mit zwei OH-Gruppen (Bild 43). Die endständige OH-Gruppe bildet dabei den hydrophilen Kopf des PPG's. Einige Eigenschaften des eingesetzten PPG's (Fluka-Chemie AG, CH-Buchs) sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Bei der Auswahl des PPG wurde darauf geachtet, dass die Mischung einen geringen Polymerisationsgrad (geringe mittlere Molekülketten-länge) aufwies. Damit sollte sichergestellt werden, dass die PPG-Monomere in eine Membranmatrix mit Porendurchmesser von ca. 200 nm eindringen können um dort die Oberfläche dauerhaft zu hydrophobisieren.

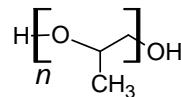


Bild 43: Molekularstruktur von Polypropylenglykol.

Tabelle 9: Eigenschaften des eingesetzten Poly[propylenglykol], (CAS 25322-69-4).

PPG	MW PPG [g mol-1]	mittleres MW PPG [g mol-1]
H[OCH(CH ₃)CH ₂] _n OH	76	425

Die Idee einer Hydrophobisierung keramischer Membranen mit einem grenzflächenaktiven Polymer entwickelte sich aus Betrachtungen der Foulingeigenschaften [CHMIEL ET.AL. 1990, CHMIEL ET.AL. 1996]. In Gegenwart von Tensiden (z.B. BAS) reduziert sich der Wasserfluss bei konstantem TMP durch die Membran drastisch, was auf eine starke Adsorption der Tenside mit einhergehender Oberflächenhydrophobisierung zurückzuführen ist [STACHE UND KOSSWIG 1990]. Die Tensidmonomere bilden im Idealfall auf der gesamten Oberfläche der Membran eine monomolekulare Schicht, wobei der hydrophobe Arm des Tensids in die Lösung hineinragt [GEITNER 1996, KAUFMANN 2008].

In gemeinsamen experimentellen Studien zur Tensidfiltration wurde festgestellt, dass nach einer vollständigen Trocknung der keramischen Membran sowohl kationische als auch nichtionische Tenside nur noch extrem schwer oder nicht mehr von der Membran zu entfernen waren [KAUFMANN 2008]. Die Membranen bleiben irreversibel hydrophobisiert. Die Wasserflüsse reduzierten sich im Schnitt um bis zu 90 %, was auch von anderen Autoren festgestellt wurde [GOERS 2001]. Von der Reinigung der Membranen her ist bekannt, dass insbesondere die nichtionischen Tenside, wie die Ethylenoxide oder Propylenoxide, irreversibel auf Membranoberflächen adsorbieren [PATTEN 2008]. Der Ansatz einer „Tensidhydrophobisierung“ wird hier mit dem grenzflächenaktiven Polymer PPG und den symmetrischen keramischen Hohlfasermembranen weiterentwickelt.

Die Ladungscharakteristik keramischer Membranen spielt dabei eine wesentliche Rolle. Keramische Membranen weisen in der Regel ein amphoteres Verhalten auf. Dies bedeutet, es existiert ein pH-Wert, an dem die Membranoberfläche ungeladen vorliegt (isoelektrische Punkt), während sie bei höheren pH-Werten eine negative, bei niedrigeren pH-Werten eine positive Ladung aufweist [HIDBER 1993, WEBER 2001, MOHRDIECK ET.AL. 2007a]. Die Ladungsverschiebung erfolgt über Protonierung / De protonierung auf der keramischen Membranoberfläche (z.B. Al₂O₃). Die Hydrophobisierung mit PPG findet über eine dauerhafte Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen statt (Bild 44).

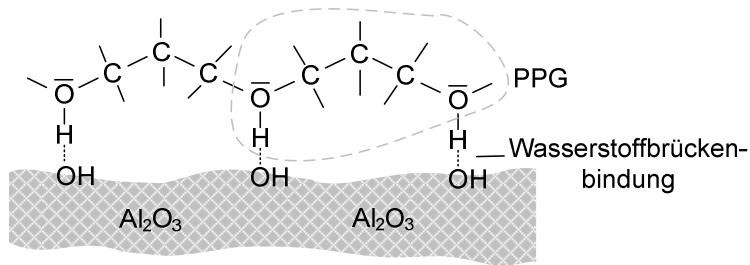


Bild 44: Idealisiertes Modell der Hydrophobisierung mit dem PPG-Polymer.

Für die Beschichtung der Membranen musste zunächst die geeignete PPG Konzentration ermittelt werden. Wird die Keramikoberfläche mit einer zu hohen Konzentration des PPG's in Kontakt gebracht (bei den Tensiden meist noch unterhalb der CMC) entsteht eine bimolekulare Schicht, bei der sich der hydrophobe Rest an das nächste Molekül anlagert. Nach außen entsteht eine hydrophile Oberfläche [GEITNER 1996, WENDLER 2003]. Die Beschichtung ist daher ein Kompromiss aus flächendichter Belegung gemäß der Modellvorstellung (Bild 44) und der Umkehrung des Effekts infolge einer zu hohen Polymerkonzentration.

Die Ermittlung der optimalen PPG Konzentration erfolgte an flachen keramischen Plättchen aus 98-99% Al_2O_3 , die zuvor mit 20 %-iger NaOH bei 60 °C für ca. 10 sek. angeätzt wurden. Damit wurde die OH-Gruppendichte für die Adsorption des PPG erhöht. Nach der Ätzung wurden die Plättchen mit VE-Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Die Plättchen wurden durch Tauchen in die wässrigen PPG-Lösungen beschichtet. Der Hydrophobisierungseffekt wurde über Kontaktwinkelmessungen mit Wasser als Benetzungsfluid ermittelt. Das Ergebnis zeigt Bild 45.

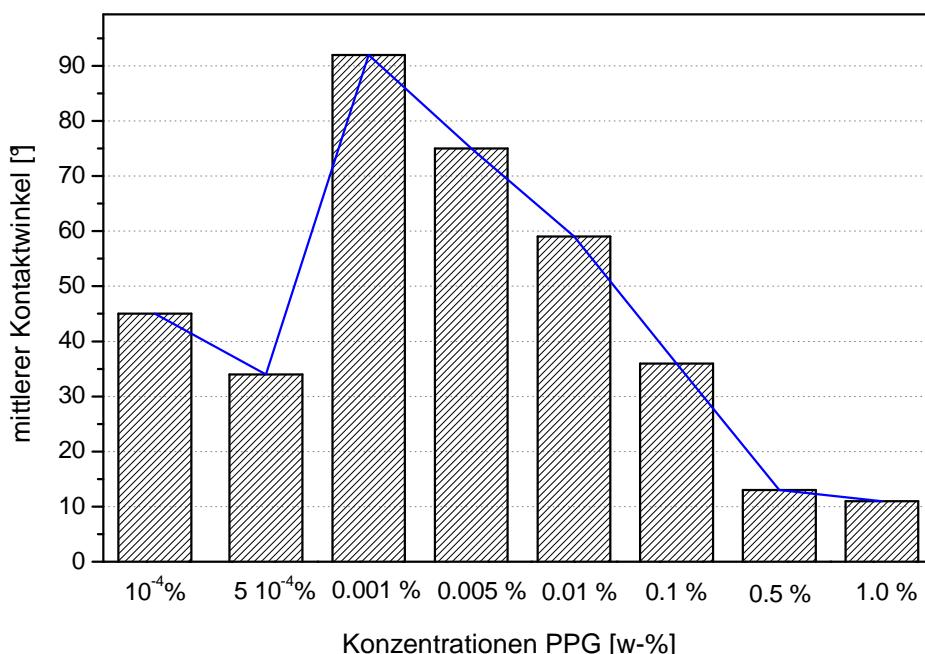


Bild 45: Hydrophobisierung einer Al_2O_3 Oberfläche mit Poly[propylenglykol] (eigene Messungen).

Es ist erkennbar, dass mit Konzentrationen des PPG's um 0.001 w-% bis 0.005 w-% eine Hydropho-

bisierung erzielt wird (ϕ_{\max} ca. 92 %). Bei Konzentrationen darunter reicht die Menge des PPG's für die vollständige Beschichtung nicht aus; Konzentrationen höher als >0.005 w-% kehren den Effekt vermutlich wieder um. Im Vergleich dazu, führt eine foulingbedingte Hydrophobisierung mit dem Tensid Natriumdodekylbenzolsulfonat (BAS) auf einer keramischen Membran zu einer Wasserflussabnahme von ca. 90 %, bei einem Kontaktwinkel von ca. 70° (eigene Messung, weitere Analysen dazu bei [KAUFMANN 2008]).

Mit Kenntnis der „optimalen“ PPG-Beschichtungskonzentration erfolgten Beschichtungen an mehreren keramischen Hohlfaserbündeln mit $A_M=0.04 \text{ m}^2$ und einem nom. Poredurchmesser von 200 nm. Die OH-Gruppendichte auf der Oberfläche der keramischen Membranen ist eine Funktion der eingesetzten Pulversorte, der kristallographischen Orientierung und der Brenntemperatur. Die Kenntnis von Höhe und Vorzeichen des Zetapotenzials erlaubt Rückschlüsse auf den Ladungszustand der Membranoberfläche und daher das Adsorptionsverhalten selbst. Aus dem Zetapotenzial lässt sich die elektrokinetische Oberflächenladungsdichte $\sigma_e [\text{As/m}^2]$ der Membranen bestimmen [HAGMEYER UND GIMBEL 1998 und 1999, WEBER 2001], die als Maß für die freien OH-Gruppen aufgefasst wird:

$$\sigma_e = \left(2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot k_B T \cdot \sum c_j N_A \cdot e^{\left(\frac{z_j \cdot \zeta}{k_B T} \right)^{-1}} \right)^{0.5} \quad 4.2$$

Mit obiger Gleichung folgt für die effektive Ladungsdichte $X [\text{mol/m}^2]$

$$X = \frac{\sigma_e}{F} \quad 4.3$$

In Bild 46 ist das Zetapotenzial und die effektive Oberflächenladungsdichte der eingesetzten keramischen Membran mit der symmetrischen Morphologie über dem pH-Wert aufgetragen.

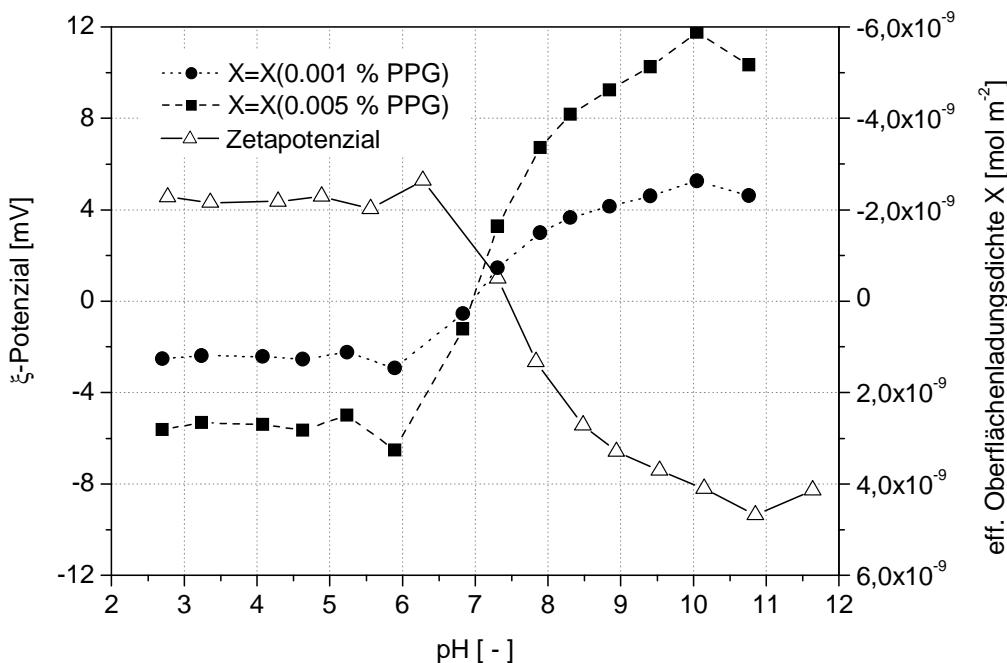


Bild 46: Zetapotenzial und effektive Oberflächenladungsdichte der keramischen Membran als Funktion des pH-Wertes (eigene Messungen).

Es ist bekannt, dass sich Al-Ionen im basischen Milieu von der Membranoberfläche herauslösen lassen. Dadurch entstehen neue, freie OH-Gruppen sobald die Oberfläche mit basischen, wässrigen Medien in Kontakt gebracht wird. Die Auftragung in Bild 46 bestätigt dies in der Art, dass die absoluten Beträge des Zetapotenzials und der Ladungsichte bei pH>7 größer als die bei pH<7 sind. Die Berechnungen zeigen, dass sich die Oberflächenladungsdichte mit einer höheren Polymerkonzentration steuern lässt. Die Begrenzung ist jedoch die Bildung von bimolekularen Schichten bei höheren Konzentrationen und damit eine Hydrophilisierung. Die Beschichtungen der keramischen Membranen erfolgten daher bei pH>8 und den zwei PPG-Konzentrationen: 0.001 w-% und 0.005 w-%.

Die Ergebnisse der PPG Beschichtung sind in Bild 47 zusammengefasst. Mit der neuartigen Oberflächenhydrophobisierung konnte der ursprüngliche Reinwasserfluss um ca. 95 % reduziert werden. Es gelang jedoch keine vollständige Hydrophobisierung der Keramikmembran in der Art, dass sie gegenüber Wasser impermeabel waren.

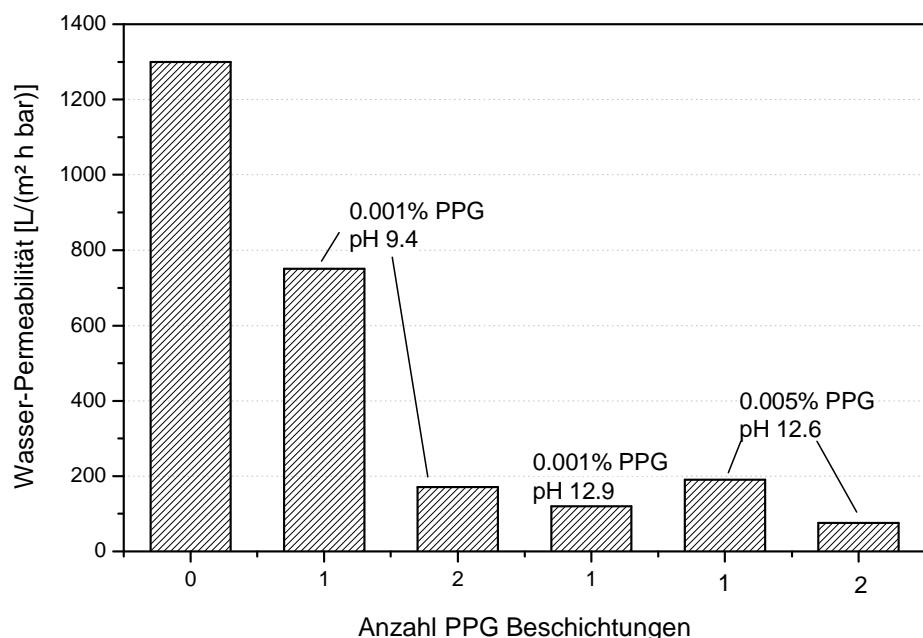


Bild 47: Entwicklung der Wasserpermeabilität nach der erfolgreichen PPG Beschichtung keramischer Hohlfasermembranen (eigene Messungen).

Um eine Verblockung der Membranen auszuschließen, wurde der Stickstofffluss vor und nach der PPG Beschichtung untersucht. Aus den Messungen ergeben sich keinerlei Hinweise auf eine Verblockung der Membran. Die Verifizierung erfolgte mittels Messung und Vergleich der Porengrößenverteilung der PPG beschichteten keramischen Membran mit einer unbeschichteten Membran (Bild 48).

Problem der Hydrophobisierung keramischer Membranen ist deren große spezifische innere Oberfläche, welche in derselben Größenordnung wie die von Adsorbermaterialien liegt [ULBRICHT 2006]. Im gegebenen Fall hat ein Membranbündel mit der aktiven Membranfilterfläche von 0.04 m² ein Gewicht von ca. 90 g. Bei einer Porosität von durchschnittlich 35 % liegt hier eine spezifische Oberfläche von 100 m² g⁻¹ vor (Bild 49). Bei diesem Membranbündel müssten daher 9000 m² innere Oberfläche mit dem PPG-Polymer belegt werden. Noch extremer ist der Fall bei einem Membranbündel mit 1 m² Filterfläche. Das Bündel mit der Masse von 1400 g weist eine innere Oberfläche von ca. 135.000 m² auf.

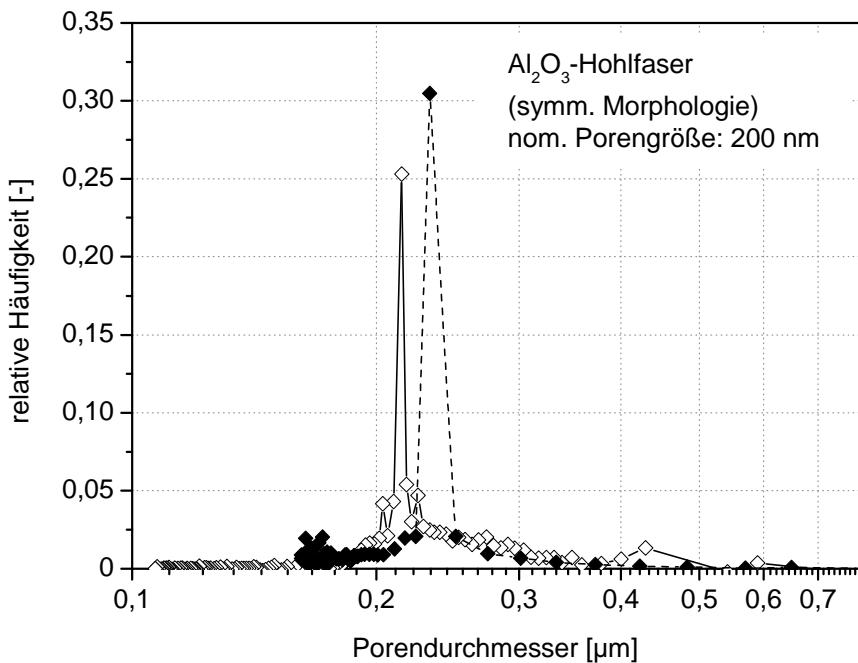


Bild 48: Vergleich der Porengrößenverteilung der MF-Membran vor (◇) und nach (◆) der Hydrophobisierung mit dem PPG-Polymer (eigene Messungen).

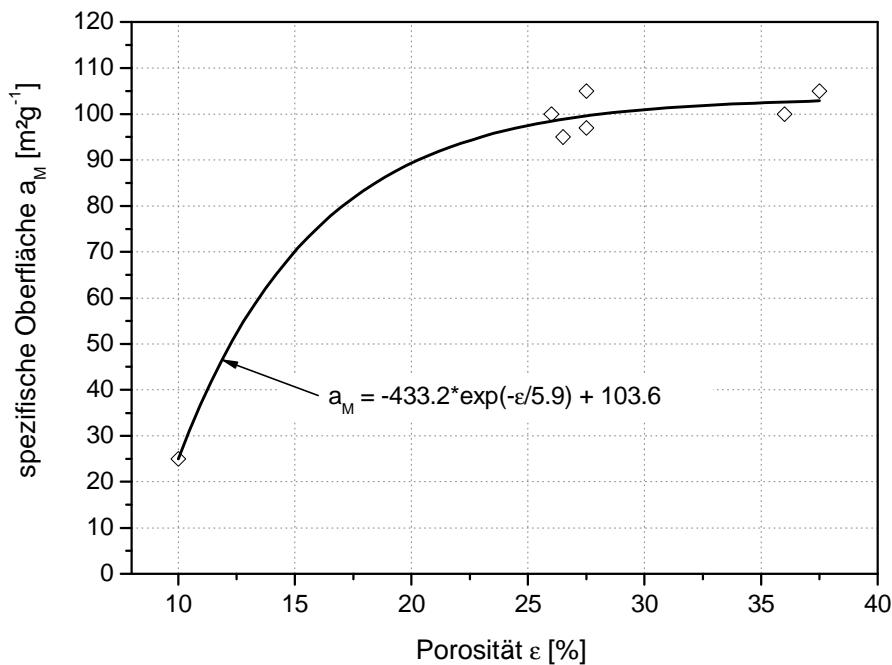


Bild 49: Spezifische Oberfläche einer keramischen Membran in Abhängigkeit deren Porosität [entlehnt bei JULBE ET.AL. 2008].

In Anbetracht dieser Zusammenhänge muss davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Hydrophobisierung allein durch Wechselwirkung der Wasserstoffbrücken für eine Adsorption des PPG nicht erreicht werden kann. Die Membranen weisen weiterhin mehr oder weniger zahlreiche hydrophile Spots auf. Wie sich aus der Arbeit von KAUFMANN 2008 ableiten lassen kann, sollte eine Beschichtung mit einem höher polymerisierten PPG Abhilfe schaffen, um die hydrophilen Spots auf der Membranoberfläche weitergehend abzudecken. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erprobt.

4.3 Allgemeine Kriterien für die Membranauswahl

Vorausgesetzt, dass eine Membran als technisch einsetzbares System verfügbar ist, erfolgt die Auswahl der „richtigen“ Membran für eine Trennaufgabe hinsichtlich der folgenden Kriterien, die ihrer Bedeutung entsprechend aufgeführt sind:

- Scharfe Trenngrenze
- Hohe Permeabilität
- Anti-Foulingeigenschaften
- Angepasste Materialeigenschaften (chemisch, thermisch, mechanisch, geometrisch)

Sämtliche Kriterien können in einem Anwendungsfall von einer einzelnen Membran oder Membranwerkstoff in der Regel nicht gleich gut abgedeckt werden. Die Membranauswahl ist daher immer ein Kompromiss, welche an den Anwendungsfall orientiert, unterschiedlich gewichtet wird, um eine optimale Membranauswahl zu gewährleisten. Der Charakterisierung der Membranen fällt daher eine außerordentlich wichtige Rolle zu [MOHRDIECK ET.AL. 2007a].

Die Leistung des Membranprozesses im Anwendungsfall muss durch Filtrationsversuche ermittelt werden, da insbesondere die Vorhersage der Foulingeigenschaften infolge der grenzflächendominierenden Prozesse beliebig komplex ist. Die In-Situ Identifizierung der foulingbildenden Phänomene ist zurzeit noch nicht möglich, da keine geeigneten Analysemethoden existieren. So beruhen insbesondere die Modelle zur Beschreibung des adsorptiven Fouling meist auf empirischen Zusammenhängen und bilden die Wirklichkeit mehr oder weniger eindeutig ab (Abs. 2.4, S.27).

4.3.1 Porengrößenverteilung einer Membran

Eine enge Porengrößenverteilung einer Membran hat neben den Konsequenzen für den Rückhalt [MOHRDIECK ET.AL. 2007a] auch einen besonderen Einfluss auf einen definierten Lösemittelfluss. Dieser ist gekoppelt mit dem notwendigen Rückspüldruck und dem –volumen (Foulingkontrolle). Anhand des Modells der Porenmembran und der Gleichung nach Hagen-Poiseuille (Abs. 2.2.2, S.16) gilt für den Fluss durch Poren der Größe $d=d_{\text{Pore}}$ näherungsweise:

$$J \approx K \cdot n \cdot d_{\text{Pore}}^4 \quad 4.4$$

Die Porengröße geht somit mit der 4. Potenz in den Lösemittelfluss ein. Abhängig von der Anzahl n und damit der Verteilung einer Porengröße sowie einer Normierung auf den mittleren Poredurchmesser der Membran kann formuliert werden:

$$J \approx K \cdot n \cdot f^4 \cdot d_m^4 \quad \text{mit } f = \frac{d_{\text{Pore}}}{d_m} \quad 4.5$$

Der Gesamt-Lösemittelfluss durch die Membran setzt sich aus der Summe sämtlicher Partialflüsse J zusammen, die anteilig berücksichtigt werden müssen. Normiert man den obigen Ausdruck nun aber auf die Partialflüsse, erhält man:

$$\frac{J(d_{Pore})}{J(d_m)} \approx f^4 \frac{n_{pore}}{n_m} \quad 4.6$$

Falls nun in einer Membran Poren mit dem doppelten mittleren Poredurchmesser d_m vorliegen, tritt allein durch diese Poren der 16-fache Fluss hindurch, bei sonst gleichen Betriebswerten. Liegen beispielsweise Poren mit $d_{Pore} = 5d_m$ vor, so ist der Fluss hier 625 höher als in der Poren mit dem mittleren Durchmesser. Für einen definierten Lösemittelfluss und ein minimales Rückspülvolumen sowie für den Rückhalt ist das Vorhandensein selbst einer geringen Anzahl großer Poren daher als sehr problematisch einzustufen [modifiziert nach CHMIEL 2006a].

4.3.2 Anwendungen von Membranen im Life-Science

Für Membrananwendungen in Prozessen des Life-Science ist der Einfluss auf die lebende Materie zu beachten. Beispielsweise bleibt der Standardorganismus *E.coli* auf Belastungen mit Scherkräften über einen weiten Bereich unbeeinflusst [BÜHLER ET.AL. 2003a, SCHMID und CHMIEL 2005], während der Mikroorganismus *Pseudomonas aeruginosa* bei Scherspannungen mit der Bildung von EPS, Alginaten und folglich Biofilmen reagiert [PASMORE ET.AL. 2001, LEITERMANN 2008]. Der Schubspannung über der Membran ist in Life-Science Anwendungen daher besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Gemäß CHMIEL 2006a ist die Schubspannung in einer Hohlfasermembran:

$$\tau(r) = \frac{\Delta p}{2 \cdot L} \cdot r \quad 4.7$$

Setzt man nun den Druckverlust für die laminare bzw. turbulente Strömung mit $r = d_R$ in die Beziehung 4.7 ein, so kann die Wandschubspannung im Falle eines laminaren Strömungsregimes nach HAUSER 2008 wie folgt berechnet werden:

$$\tau_w = 10.185 \cdot \eta \cdot \frac{\dot{V}}{d_R^3} \quad 4.8$$

Über die Größe der Wandschubspannung (maximaler Belastungsfall in der Strömung) lassen sich nun Abschätzungen über die mechanische Wirkung an der Wand berechnen. Im Anhang (A-6) befindet sich eine Beispielrechnung zur Wandschubspannung als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit und der Viskosität.

4.4 Membranauswahl für die organophile Mikrofiltration

Die Hypothese vom Prinzip der Separation von Emulsionen mittels organophiler Mikrofiltration beruht auf der Retention von Wasser bzw. der Wassertropfen bei gleichzeitiger bevorzugter Benetzung der Membran und Penetration der Organikphase in ebendieser (vgl. Abs. 2.2.1, S.14 und Abs. 2.7.3, S.40). Für die Kompetitivität des Verfahrens ist das Verhältnis aus Rückhalt und Permeabilität mitentscheidend. Dieses hängt in großem Maße von Größen ab, die einerseits Eigenschaften des Fluids (Viskosität, Oberflächenspannung) und der Membran selbst sind. Neben den unter Abschnitt 4.3 genannten Kriterien sind insbesondere die folgenden Kriterien für die organophile Mikrofiltration entscheidend (der Bedeutung nach aufgelistet):

- **hydrophobe Membranoberfläche**
Kontaktwinkel für Wasser >> 90°
- **deutliche Unterschiede in der Kapillaraszension und –depression der Emulsionsfluide**
gute Benetzbarkeit des penetrierenden Lösemittel bei gleichzeitig schlechter Benetzbarkeit des Wassers
- **definierte Porengröße mit scharfer Porengrößenverteilung**
definierter Fluss und Rückhalt von Wassertropfen der Emulsion
- **hohe Lösemittelbeständigkeit**
v.a. gegenüber Ölen und Estern
- **Life-Science Applikationen: Antifoulingeigenschaften und thermische Beständigkeit**
min. 120 °C (Sterilisation)

Die Projektion aller geforderten Eigenschaften auf einen Membranwerkstoff schränken die Auswahl der derzeit am Markt verfügbaren polymeren Membranen bereits stark ein. Dies gilt beispielsweise für die eingeschränkte chemische und thermische Beständigkeit der meisten Polymermembranen. Die anorganischen Membranen besitzen im Gegensatz dazu, abgesehen von den hydrophoben Eigenschaften, ausgezeichnete chemische und thermische Beständigkeiten (Tabelle 10).

Tabelle 10: Auswahl verfügbarer Membranwerkstoffe und Gegenüberstellung mit den geforderten Auswahlkriterien.

Werkstoff	hydrophobe Eigenschaften	Lösemittel-beständigkeit	Thermische Beständigkeit	Verfügbar als MF-Membran
Keramik (z.B. Al ₂ O ₃)	○	✓✓	✓✓	✓✓
Polyethersulfon (PES)	✓*	○	○	✓
Polyetherimid (PEI)	✓*	✓	✓	○ / ✓
Polypropylen (PP)	✓✓	✓✓	✓	✓✓
Polytetrafluorethylen (PTFE)	✓✓	✓✓	✓✓	○ / ✓
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	✓*	✓	✓	○ / ✓
Polydimethylsiloxan (PDMS)	✓✓	✓✓	✓✓	-

* Hydrophilisiert mit Polymerblends

Membranauswahl für die organophile Mikrofiltration

Die in Tabelle 10 aufgeführten Membranpolymere sind per se hydrophob. Kommerzielle Hohlfasermembranen aus PES, PEI oder PVDF sind aber fast ausschließlich als hydrophile Membranen verfügbar. Die Membranen sind mit verschiedensten Polymerblends hydrophilisiert [NUNES UND PEINEMANN 2006], da sie auf ihre Haupteinsatzlössemittel - Wasser – optimiert sind. Unmodifizierte Membranen sind von den Membranherstellern meist nicht verfügbar, da in die zur Herstellung verwendeten Polymerlösungen die Polymerblends bereits beigemischt werden. Eine Ausnahme bilden die stark hydrophoben Polymere PP, PTFE und PDMS ($\varphi \approx 130^\circ$, siehe Bild 35, S. 59). Diese Materialien besitzen eine sehr gute chemische Beständigkeit gegenüber den meisten organischen Lösemitteln [RIPPERGER 1992]. PTFE und PDMS verfügen darüber hinaus auch über eine sehr gute thermische Beständigkeit (PTFE bis 200 °, PDMS bis 250 °C).

Mit dem PDMS-Polymer lässt sich jedoch keine selbsttragende mikroporöse Membranstruktur erzeugen, da es hochelastisch ist. Es ist außerdem bekannt, dass dieses Polymer eine sehr hohe Löslichkeit für organische Lösemittel hat (vgl. Abs. 2.5.2, Tabelle 5, S.32) und es dadurch bedingt zur Polymerquellung kommt (bis zu 400 %). PDMS wird bevorzugt für Lösungs-Diffusionsverfahren verwendet, wie z.B. die organophile Pervaporation [MOHRDIECK 2004].

PTFE Hohlfasermembranen für die Mikrofiltration sind als polymeres System vergleichsweise teuer und schwierig zu beschaffen. Hohlfasermembranen auf Basis einer mikroporösen MF-Flachmembran sind von GORE, USA verfügbar [RIEDL 2003], echte PTFE Hohlfasermembranen und PTFE-Module von SUMITOMO, Japan. MF-Hohlfasermembranen aus hydrophoben PP sind dem gegenüber sehr kostengünstig am Markt verfügbar und werden von einer Vielzahl an Membranherstellern angeboten (z.B. MEMBRANA, MICRODYN-NADIR, EIDOS). Der spezifische Membranpreis einiger Anbieter bewegt sich bereits deutlich unter 50 €/m².

4.4.1 Benetzungseigenschaften und kritische Tropfengröße

Deutliche Unterschiede in den Benetzungseigenschaften der Emulsionsbestandteile der organophilen Mikrofiltrationsmembran ist die Voraussetzung für die Retention des Wassers (Kapillardepression) und bevorzugter Penetration (Kapillaraszension) organischer Lösemittel. Dabei ist die Penetration eines organischen Lösemittels umso ausgeprägter, je hydrophober die Membranoberfläche ist. Des Weiteren bestimmt die Benetzungseigenschaft das kritische Verhältnis aus Porendurchmesser und Tröpfchen durchmesser der Emulsion und geht somit unmittelbar in die Auswahl der Porengröße der Membran ein.

In Bild 50 sind die Kontaktwinkel von Wasser, Ölsäureester (Ethyloleat) und Biodiesel (enthält etwa 0.7 w-% H₂O) für die hydrophoben polymeren Membranwerkstoffe PP und PTFE sowie die mit dem PPG-Polymer modifizierte Keramik (Abs. 4.2.2.2, S.72) aufgetragen. Auffallend ist das Messergebnis des Kontaktwinkels von Wasser und der organischen Fluide auf PTFE. Der Benetzungstheorie nach sollte, infolge der geringen kritischen Oberflächenspannung des PTFE, der Ester auf dieser Oberfläche sehr gut spreiten und für das Wasser sollte der größte Kontaktwinkel vorliegen (Abs. 2.7.1, Tabelle 6, S.38). Daher wurden beim PTFE-Polymer die größten Unterschiede im Kontaktwinkel zwischen

dem Wasser und den Estern erwartet. Aus der Literatur werden für Wasser auf PTFE Werte um 120° berichtet [MELIN UND RAUTEBACH 2004], die im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet wurden. Mögliche Ursache für diese Abweichung ist eine durch geringste Oberflächenrauhigkeiten der Probe verbundene Minderbestimmung des Kontaktwinkels (vgl. Abs. 2.7.1, Glg. 2.38, S.38). Letzteres gilt selbstverständlich auch für die beiden Ester, mit der Konsequenz für eine poröse Membran, dass für das PTFE a) keine besonders gute Benetzbarkeit der Organikphase vorliegt und dadurch b) die Benetzungsunterschiede zwischen Wasser und der Organik gering sind. Insofern ist PTFE als hydrophobes Material zwar geeignet, aber nicht optimal.

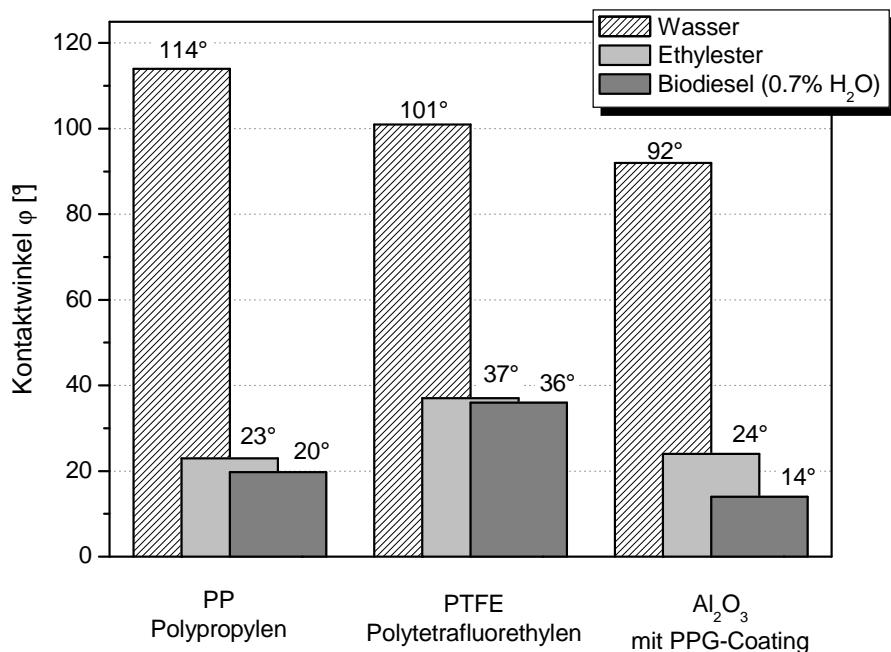


Bild 50: Kontaktwinkel von Wasser und zwei Estern auf Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE) und einer mit Poly(propylenglykol) modifizierten Al₂O₃ Keramik (eigene Messungen).

Vergleicht man die Benutzungseigenschaften des Ethylesters auf PP und der PPG-modifizierten Keramik, so weisen beide organische Lösemittel vergleichbare Affinitäten zum Membranwerkstoff auf. Ursache ist die auf der Keramikmembran mit dem PPG-Polymer angepasste Oberflächenchemie, welche dem PP-Polymer ähnelt. Die Ausnahme bei diesen Membranen bildet lediglich der Kontaktwinkel für das Wasser, als „echtes Maß“ der Hydrophobizität. Die Gründe für den Unterschied sind in Abschnitt 4.2.2.2 (S. 72ff) genannt. Mit den dortigen Ausführungen lässt sich auch erklären, weshalb der Biodiesel mit 0.7 w-% H₂O mit 14° den kleinsten Kontaktwinkel aufweist.

Aus den Kontaktwinkeldaten des Wassers, auf einem gegebenen hydrophoben Membranwerkstoff, wird der kritische Wassertropfendurchmesser einer w/o-Emulsion berechnet. Dazu wird die Gleichung 2.44 (S. 42) wie folgt umformuliert:

$$\left(\frac{d_{Pore}}{d_T} \right)_{krit} = \left(\frac{d_{Pore}}{d_T^{krit.}} \right) = -\cos \varphi$$
4.9

Der kritische Tropfendurchmesser ist der Grenzfall für das nichtbenetzende Wasser auf der hydropho-

Membranauswahl für die organophile Mikrofiltration

ben Membran, bei dem dieser gerade noch in die Membranpore eindringt (Abs. 2.7.3). Bild 51 enthält die berechneten kritischen Tropfendurchmesser des PP-, PTFE-Polymers sowie der PPG-modifizierten Keramik als Funktion des Porengrößenintervalls der Mikrofiltration. Des Weiteren wurden kritische Tropfendurchmesser einer fiktiven Membran mit maximaler Hydrophobizität ($\varphi=180^\circ$) berechnet. Bei letzterer entspricht der jeweilige kritische Tropfendurchmesser exakt dem Poredurchmesser der Membran.

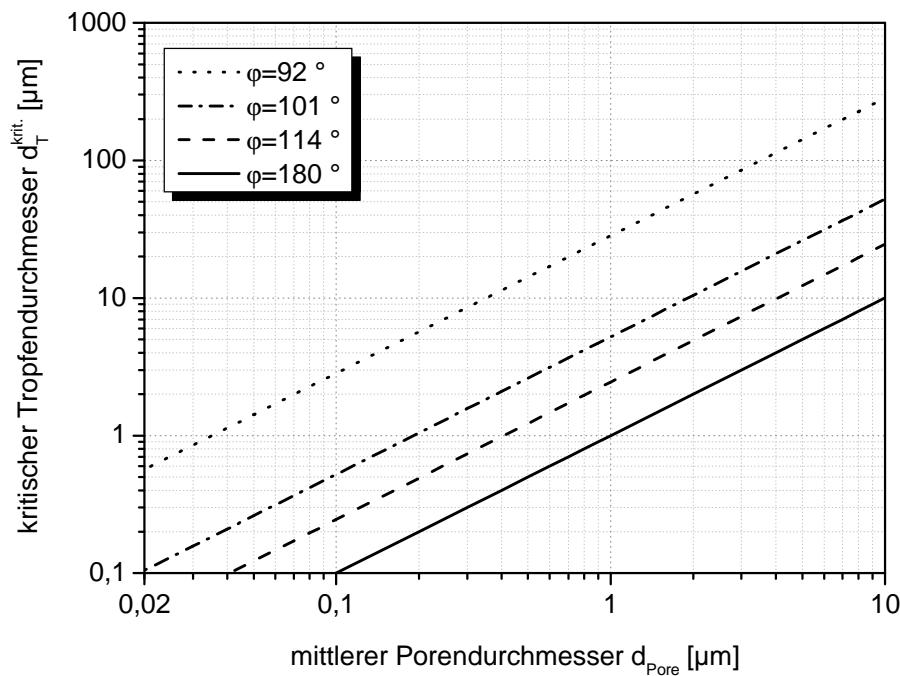


Bild 51: Kritischer Tropfendurchmesser als Funktion des mittleren Poredurchmessers von MF-Membranen bei verschiedenen Hydrophobizitäten.

Die Auswahl verfügbarer Porengrößen für die organophilen Mikrofiltration (oMF) ist begrenzt. Tabelle 11 enthält die berechneten kritischen Wassertropfendurchmesser mit den dazu verfügbaren Porenweiten der Membranen.

Tabelle 11: Kritische Wassertropfendurchmesser gängiger Porengrößen von MF-Membranen.

d_{Pore} nom. Porengröße	krit. Wassertropfendurchmesser in einer w/o-Emulsion		
	PP-Membran ($\varphi=114^\circ$)	PTFE-Membran ($\varphi=101^\circ$)	Al_2O_3 -Membran + PPG ($\varphi=92^\circ$)
0.01 μm	0.03 μm	-*	0.3 μm
0.1 μm	0.3 μm	-*	3 μm
0.2 μm	0.5 μm	1 μm	6 μm
1 μm	3 μm	5 μm	28 μm

* keine Membran dieser Porenweite verfügbar

Die Berechnungen (Bild 51, Tabelle 11) zeigen, dass der kritische Tropfendurchmesser der PPG-modifizierten Keramik etwa um den Faktor 30 größer ist als der jeweilige nominelle Poredurchmes-

ser. Beim PTFE-Polymer bewegt sich dieser Faktor bei ca. 5, beim PP-Polymer bei ca. 3. Aus dem PTFE-Polymer sind keine Hohlfasermembranen mit Porengrößen kleiner 0.2 µm verfügbar. Die Anpassung der optimalen Porengröße an die w/o-Emulsion ist somit eingeschränkt. Die weiteren Betrachtungen werden auf das PP-Polymer und die mit PPG hydrophobisierte Keramikmembran beschränkt.

4.4.2 Auswahl der Porengröße für die organophile Mikrofiltration

Die Selektivität bzw. der Rückhalt und die Permeabilität sind bei der klassischen Mikrofiltration als auch bei der organophilen Mikrofiltration Funktionen der Porengröße und werden jeweils auf das Trennproblem angepasst. Für die Membranauswahl bei der organophilen Mikrofiltration muss der Zusammenhang zwischen den Benetzungseigenschaften, der Porengröße und des kritischen Tropfendurchmessers einer Emulsion näher betrachtet werden. Tabelle 12 enthält die Fallunterscheidungen für die Trennung von w/o-Emulsionen mittels organophiler Mikrofiltration: 1. Permeation, 2. Penetration und 3. Rückhalt von Wassertropfen.

Tabelle 12: Kriterien für die Auswahl einer oMF-Membran; angepasst an das Trennproblem.

1. $d_{Pore} > d_T$	Permeation von Wassertropfen durch die hydrophobe MF-Membran	
2. $d_{Pore} = d_T$	$\left(\frac{d_{Pore}}{d_T^{krit.}} \right) = -\cos s(\varphi)$	vgl. Abschnitt 4.4.1 (Bild 51 und Tabelle 11) Grenzfall für die Penetration von Wasser
3. $d_{Pore} < d_T$	$-\left(\frac{d_{Pore}}{d_T} \right) = \cos s(\varphi)$ <u>Wertebereich:</u> $0 < \frac{d_{Pore}}{d_T} < 1; \quad \frac{\pi}{2} < \varphi < \pi$	<u>Grenzfälle:</u> a) $\lim_{d_T \rightarrow \infty} \frac{d_{Pore}}{d_T} = 0$ Laminarer wässr. Film über der Membran b) $\lim_{d_T \rightarrow d_{Pore}} \frac{d_{Pore}}{d_T} = 1$ Tropfengröße nähert sich Porengröße

Die Auswahl einer oMF-Membran mit einer definierten Porengröße und deren Verwendung für ein Trennproblem wird u.a. durch die Hydrophobizität definiert (Abs. 4.4.1). Zur weiteren Diskussion ist die Funktion für $d_{Pore} < d_T$ über der Hydrophobizität aufgetragen (Bild 52), wobei für den Rückhalt von Wassertropfen die beiden Grenzfälle a) und b) aus Tabelle 12 näher betrachtet werden.

Mit steigender Hydrophobizität ($\pi/2 \rightarrow \pi$) nähert sich der kritische Tropfendurchmesser einer w/o-Emulsion der nominellen Porengröße einer oMF-Membran an (Bild 52, vgl. ebenso Tabelle 11). Andererseits ist die Penetration eines wässrigen Films über der Membran mit $\varphi \rightarrow \pi/2$ bereits bei geringsten Druckdifferenzen möglich (Abs. 2.7.3, S.40).

In Abhängigkeit eines vorliegenden Tröpfchengrößenspektrums einer w/o-Emulsion wird die Porengröße einer oMF-Membran über ihre Hydrophobizität bestimmt. Zurzeit existieren keine Materialien für poröse MF-Membranen mit Kontaktwinkeln über $\varphi > 114^\circ$ (theor. Wert PTFE $\varphi \approx 120^\circ$, PDMS $\varphi \approx 135^\circ$). Die zu wählende Porengröße muss daher immer deutlich kleiner als der kritische Tropfendurchmesser

gewählt werden. Letzteres jedoch mit der Konsequenz, dass die Permeabilität kleiner ist. Aus dem funktionellen Verlauf des kritischen Verhältnisses (Bild 52), wird daher postuliert, dass die Entwicklung neuer hydrophober Werkstoffe für poröse Membranen mit Kontaktwinkeln $\varphi \gg 114^\circ$ durchaus notwendig sind. Der Annäherung an eine perfekte Hydrophobizität ($\varphi = 180^\circ$) sind für die o/w-Emulsionstrennung jedoch Grenzen gesetzt, da für $\varphi \rightarrow \pi$ der Rückhalt (keine Tropfenpenetration) gegen die Tropfenpenetration strebt.

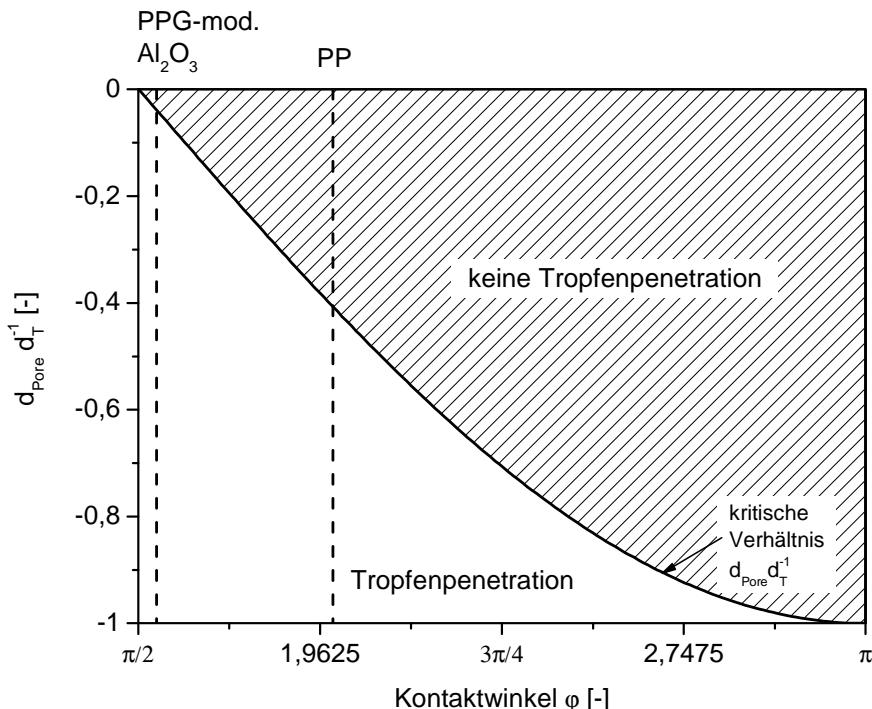


Bild 52: Benetzungsbedingungen für Wassertröpfchen aus einer w/o-Emulsion als Funktion der Hydrophobizität der Membranoberfläche.

Für die mit PPG modifizierte Keramikmembran wurde ein Kontaktwinkel von ca. 92° gemessen. Der Rückhalt für Wasser aus einer w/o-Emulsion wird umso schlechter, je näher sich der Kontaktwinkel dem Wert 90° nähert. Diese Membran ist daher für die w/o-Emulsionsspaltung tendenziell weniger geeignet, da selbst ein wässriger Film über der Membran in ebendiese bei geringsten Druckdifferenzen penetrieren kann. Mittels Untersuchung der Wasserpermeabilität dieser Membran sollte sich das bestätigen lassen (Kapitel 5). Die hydrophobisierte Keramikmembran kann jedoch für Filtrationsaufgaben mit organischen Lösemitteln [TSURU ET.AL. 2008] oder der Trennung Feststoff/Organik eingesetzt werden. Darüber hinaus eignet sich diese Membran (keine Messungen im Rahmen dieser Arbeit) für Filtrationsaufgaben des Life-Science, wenn beispielsweise durch gemischt hydrophil/hydrophobe Oberflächen das Foulingpotenzial [KRAUSE ET.AL. 2006, MOHRDIECK ET.AL. 2007a] reduziert werden muss (z.B. bei der Alginatabtrennung aus Fermenterbrühen).

Für Anwendungen zur Trennung von w/o-Emulsionen ist die PP-Membran geeignet, die Auswahl der Porengröße hängt von der Tropfengrößeverteilung der w/o-Emulsion und der Foulingneigung ab.

4.4.2.1 Tropfengrößenverteilung von Emulsionen

Die mittlere Tröpfchengröße disperter Phasen bewegt sich bei den in der Praxis vorkommenden technischen Emulsionen zwischen 0.1 µm bis 1000 µm (Abs. 2.6, S.33). Die Verteilungsdichte ist dabei eine Eigenschaft der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Konzentration der beteiligten Phasen. Am Beispiel einer Ethyoleat-Wasser Emulsion ist in Bild 53 die Tröpfchengrößeverteilung für zwei Organikkonzentrationen (5-w%, 10 w-%) und dem Zusatz von Tensid aufgetragen. Tenside in Emulsionen führen allgemein dazu, dass sich die Verteilungsdichte der Tröpfen hin zu kleineren Tröpfchendurchmessern verschiebt. Dies wurde z.B. auch im Zusammenhang mit der membrangesetzten Emulsionsbildung festgestellt [DHARIWAL UND MOHRDIECK ET.AL. 2008].

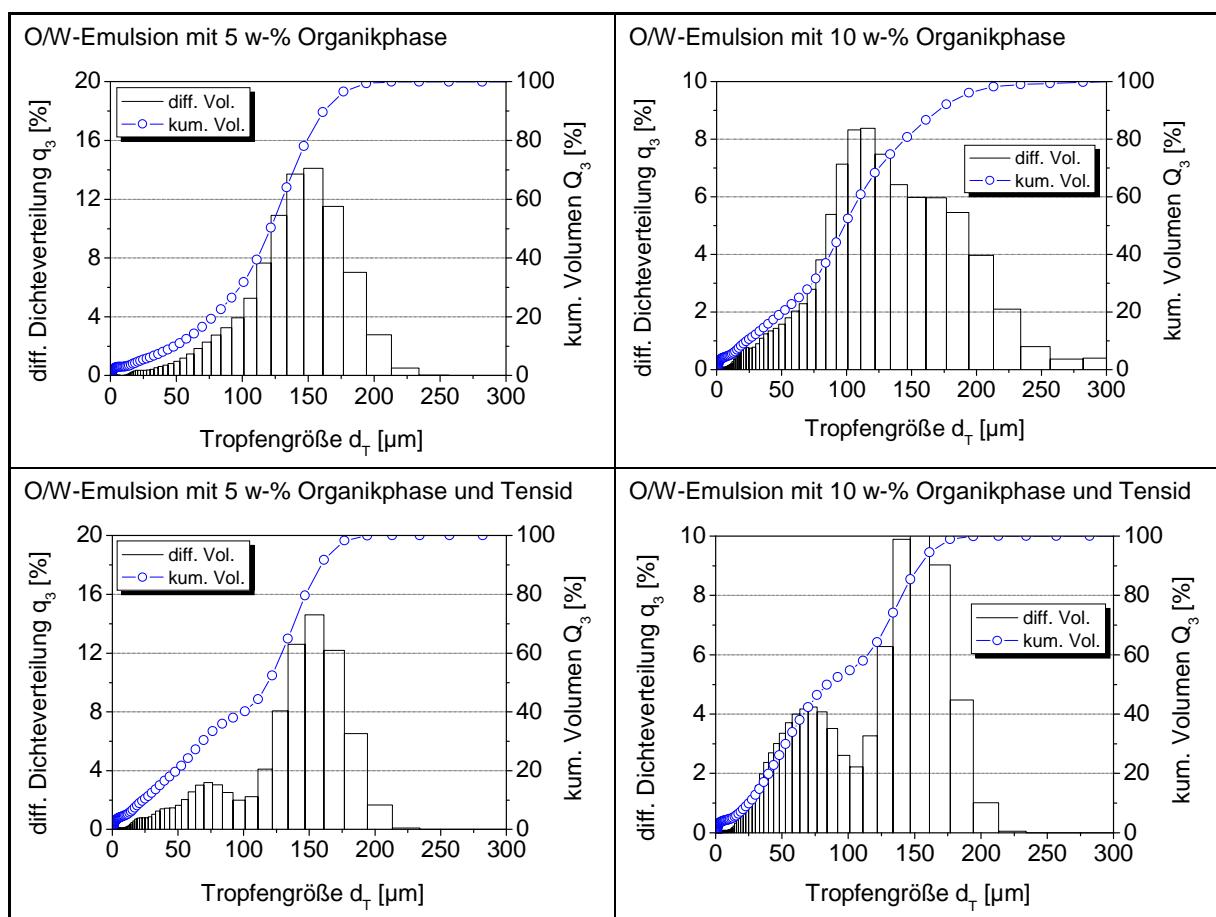


Bild 53: Tröpfchengrößeverteilungen einer Ethyoleat-in-Wasser Emulsion (eigene Mesg.). Es wird davon ausgegangen, dass die Verteilungsdichte von w/o-Emulsionen analog ist.
Obere Reihe: Stabilisierung der Emulsion mit Triton X-100 (<0.05 g/L).
Untere Reihe: Emulsionen mit 0.5 g/L Triton X-100.

Für die folgenden Argumentationen wird davon ausgegangen, dass sich die Verteilungsdichten von w/o-Emulsionen analog zu denen der untersuchten o/w-Emulsionen verhalten. Dies trifft in der Regel auch dann zu, wenn sich die Viskositäten der beiden Phasen nicht um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden [DÖFLER 2002]. Ein Analyse der Verteilungsdichte einer w/o-Emulsion ist aufgrund des Messprinzips mit einem Coulter-Counter (Abs. 3.2.4.4, S.62) nicht zugänglich.

Gemäß den aufgeführten Tropfen-Dichteverteilungen sollten sich hydrophobe mikroporöse Membran

mit nominellen Porengrößen kleiner 1 μm für den vollständigen Rückhalt der Wassertropfen eignen. Die Porenweite ist auf jeden Fall so zu wählen, dass die Penetration der in der Emulsion vorkommenden Wassertropfen in die Membran verhindert wird. Die Porenverteilung einer Membran muss dabei mit berücksichtigt werden. Sofern der Anteil größerer Poren im Vergleich zur nominellen Porenweite hoch ist, kann Wasser in ebendiese penetrieren. Vorteilhaft sind Membranen mit scharfen Porengrößenverteilungen (Abs. 4.3.1, S. 77).

Bei näherer Betrachtung der Verteilungsdichten (Bild 53) fällt auf, dass die kumulierten Volumen Q_3 bei Tropfengrößen unter 5 μm bereits bis ca. 5% Volumen einnehmen. Die mikroskopische Untersuchung einer 5 w-% Ethyloleat-Wasser Emulsion zeigt zudem, dass ein merklicher Anteil an Tropfen mit $d_T < 2 \mu\text{m}$ vorhanden sein muss (Bild 54).

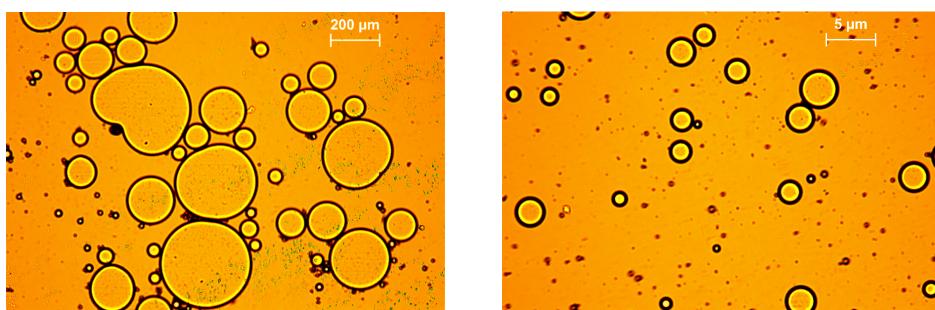


Bild 54: Mikroskopische Aufnahmen einer 10 w-% Ethyloleat-Wasser Emulsion. Die Stabilisierung erfolgte mit <0,05 g/L Triton X-100.

Deshalb ist exemplarisch für die beiden 10 w-% o/w-Emulsionen die absolute Dichteverteilung q_3 über der Tropfengröße d_T aufgetragen (siehe Bild 55). Die Auftragungen bestätigen die mikroskopischen Analysen und machen deutlich, dass in den Emulsionen mit Verteilungsdichten um 100-150 μm Tröpfchen kleiner als 5 μm in nennenswerten Volumenanteilen vorhanden sind. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommen auch RICHTER ET.AL. 2007, die o/w-Emulsionen mittels Dämpfungs-Ultraschall-Spektroskopie untersuchten und auch dort Tropfengrößen kleiner 5 μm ermittelten.

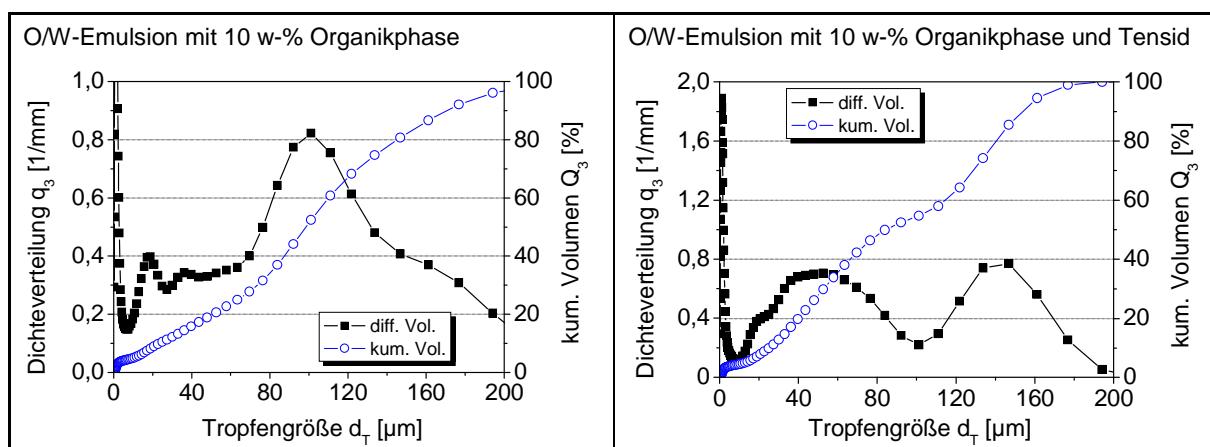


Bild 55: Absolute Verteilungsdichte der Ethyloleat-Wasser Emulsion (o/w-Emulsion) über der Tropfengröße (eigene Messungen).

4.4.2.2 Zusammenhang zwischen Fouling und Porengröße

Das elektrokinetische Potenzial beeinflusst das Foulingverhalten einer Membran über die effektive Oberflächenladungsdichte (Abs. 2.4.2, S.29). Letztere kann unter Berücksichtigung von Glg. 4.3 (S.74) in die dimensionslose Membranladung (DML) umgerechnet werden und als Funktion der Porengröße angegeben werden [WEBER 2001, modifiziert]:

$$DML = \frac{4 \cdot X}{d_{Pore} \cdot c_A} \quad 4.10$$

Für die Berechnung der DML wird nach Glg. 4.10 das Zetapotenzial der Membran (Glg. 4.2, S.74) und die Konzentration eines Adsorbens c_A benötigt. Die Adsorbenskonzentration wurde aus Messungen der Beladung mit einem anionischen ($M_{a.T.} = 348,5 \text{ g mol}^{-1}$) und nichtionischen ($M_{n.T.} = 710 \text{ g mol}^{-1}$) Tensid bestimmt. Dazu wurde eine definierte Probe einer PP-Membran mit $0.2 \mu\text{m}$ Porenweite für ca. 10 min in Lösungen mit dem anionischen und nichtionischen Tensid verbracht. Die Bestimmung der Beladung erfolgte anschließend durch Analyse der Konzentrationsdifferenz in der Tensidlösung (Abs. 3.2.4.3, S.62). Das Ergebnis der Untersuchung der Tensid-Beladung der PP-Membran ist in Bild 56 aufgetragen.

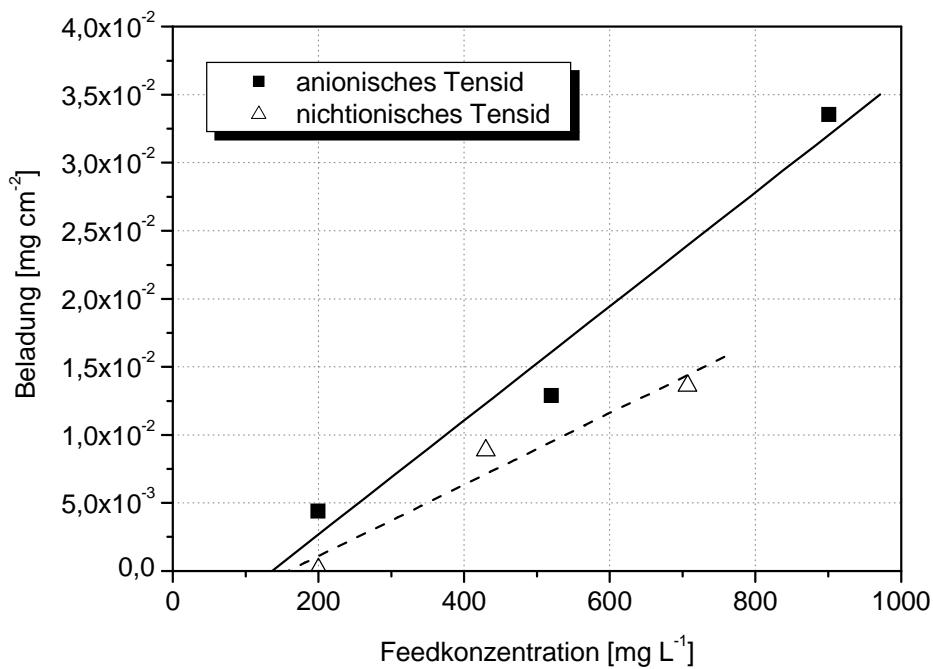


Bild 56: Beladung einer PP-Membran mit Tensiden in Abhängigkeit der Feedkonzentration (durchgeführte Messung von S. Kaufmann, siehe Details [KAUFMANN 2008]).

Aus der Untersuchungen der Membranbeladung mit den beiden Tensiden ist die Tendenz zu erkennen, dass die Adsorption von den Ladungseigenschaften und der Hydrophobizität abhängt. Für das anionische Tensid ist die Beladung im Vergleich zum nichtionischen Tensid im Mittel doppelt so groß.

Bild 57 links enthält Messungen des Zetapotenzials eines nichtporösen PP-Vollmaterials und der gleichen PP-Membran mit $0.2 \mu\text{m}$ Porenweite, die für die Beladungsuntersuchung herangezogen wurde. Der Unterschied im Zetapotenzial wird auf den Einfluss der Poren auf die Oberflächenladung der

Membranauswahl für die organophile Mikrofiltration

Membran zurückgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass sich die in den Poren gegenüberliegenden Ladungen aufsummieren. Für die Berechnungen der DML wurde in Bild 57 (rechts) mit einer mittleren Tensidkonzentration von 500 ppm gerechnet.

Die Auftragungen nach Bild 57 machen deutlich, dass das elektrokinetische Potenzial und, dadurch bedingt, die elektrokinetische Adsorption von der Porengröße einer Membran beeinflusst werden. Der Effekt ist umso stärker, je kleiner die Porengröße ist. Besonders deutlich wird dies bei den mikroporösen PP-Membranen mit Poredurchmessern $d_{\text{Pore}} \leq 0,01 \mu\text{m}$.

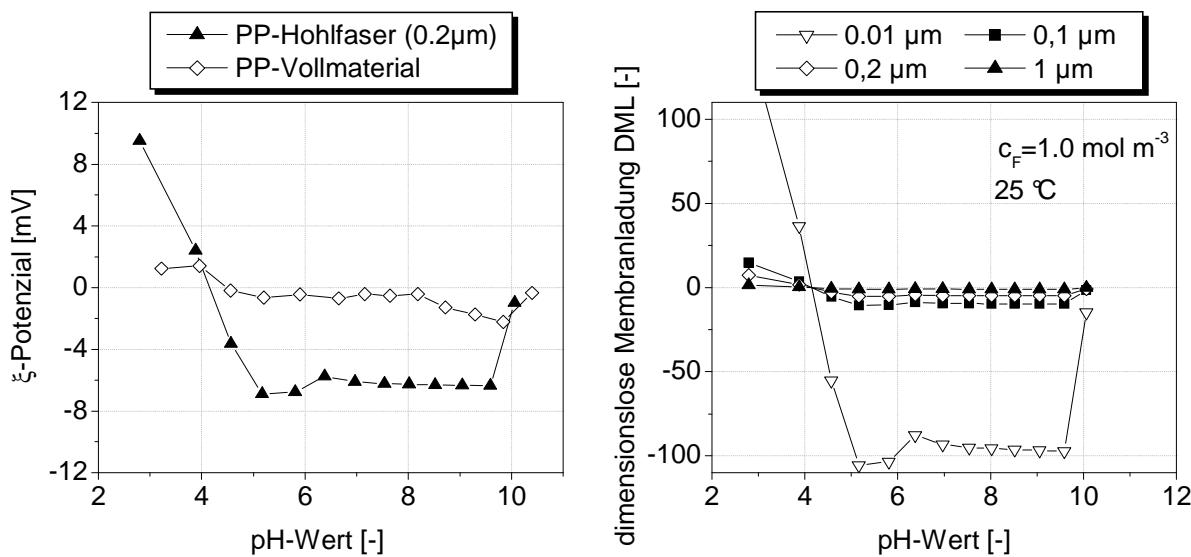


Bild 57: Dimensionslose Membranladung als Funktion des Poredurchmessers am Beispiel einer PP-Membran (eigene Messungen).

Da sich infolge des adsorptiven Fouling mit Tensiden die Oberflächeneigenschaften der hydrophoben Membran drastisch ändern (Abs. 2.4, S.27 und Abs. 4.2.2.2, S.72), führt dies zu einer Rückkopplung auf den Rückhalt und Fluss bei der organophilen Mikrofiltration. Die Messungen und Berechnungen für die PP-Membran lassen sich auf mikroporöse Membranen verallgemeinern. Insbesondere gilt dies für die Aufarbeitung von o/w-Emulsionen mittels Ultrafiltration. Sie ist von Fouling besonders betroffen, da die Porenweiten der UF-Membranen extrem klein sind und es dadurch zur Adsorption auf der Membranoberfläche kommt. Insofern sind viele Diskussionen des Fouling bei der Emulsionsspaltung mittels UF nicht nur Effekte der Hydrophilie oder Hydrophobizität, sondern auch Einflüsse der Porengröße. **Das Fouling wird durch Auswahl der Porengröße für ein Trennproblem mitbestimmt.**

4.4.2.3 Rückhalt und Porengrößenverteilung der Membran

Aus den Tropfen-Dichteveilungen (Abs. 4.4.2.1) sollte ein vollständiger Rückhalt des Wassers mittels hydrophober MF-Membran aus PP bei nominellen Porengrößen kleiner oder gleich $0.01 \mu\text{m}$ erzielbar sein. Beeinflusst wird der Rückhalt ferner noch über die Porengrößenverteilung einer Membran (Abs. 4.3.1). Wird eine nicht näher spezifizierte Porenverteilung einer Membran mit dem Rückhalt

korreliert, erhält man die folgende neue Definition für den Rückhalt bei der w/o-Trennung mittels organophiler Mikrofiltration:

$$R \stackrel{\text{def}}{=} \cos \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{d_T^{krit.}}{d_{Pore}} \right) \quad \text{es gilt: } d_{Pore} \leq d_T^{krit.} \quad 4.11$$

Bild 58 enthält die so berechneten Rückhaltekurven für den Membranwerkstoff PP und den berechneten kritischen Tropfengrößen (Tabelle 11). Wie bei der klassischen Membranfiltration bekannt [MOHR-DIECK ET.AL. 2007a], wird die Trenngrenze auch hier bei 90% des Rückhalts abgelesen.

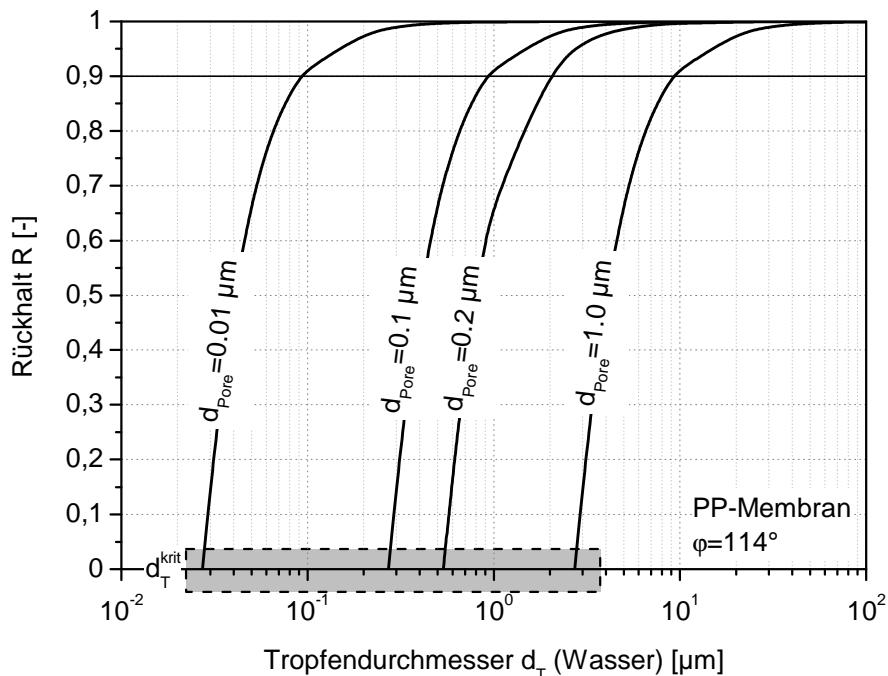


Bild 58: Berechneter Rückhalt einer PP-Membran mit unterschiedlichen nominellen Poren-durchmessern.

Die Trenngrenze einer organophilen PP-Membran mit der Porengröße von $d_{Pore}=0.01\text{ }\mu\text{m}$ liegt bei ca. $0.1\text{ }\mu\text{m}$, die jener mit $d_{Pore}=1.0\text{ }\mu\text{m}$ bei ca. $10\text{ }\mu\text{m}$. Letztere ist daher für die w/o-Separation im hier vorliegenden Fall nicht geeignet. Der Auswahl der Porengröße $0.01\text{ }\mu\text{m}$ stehen zwei grundlegende Schwierigkeiten gegenüber:

- Verstärkte Adsorption von Tensiden und foulingbildender Substanzen infolge des kleinen Poren-durchmessers und dadurch Veränderung der Benetzungseigenschaften
- Reduzierung des spezifischen Flusses für die Organik gegenüber Membranen mit Porenweiten um 0.1 bis $0.2\text{ }\mu\text{m}$

Der Verringerung des spezifischen Flusses kann bei der organophilen Mikrofiltration mit $0.01\text{ }\mu\text{m}$ Porenweite nur sehr begrenzt durch Erhöhung des transmembranen Druckes entgegengewirkt werden (es gilt: $d_{Pore}^2 \approx 1/\Delta p_{tm}$). Der bei engen MF-Membranen und UF-Membranen übliche TMP von 2-10 bar führt zu einer Penetration von Wasser in die hydrophobe Membran und infolge dessen zu einer Hydrophilisierung. Ursache ist die Abhängigkeit des Benetzungsdruckes vom Tropfen- bzw. Poren-

durchmesser (vgl. Bild 21 und Bild 22 auf S.43). Überdies ist für Wassertropfen kleiner 0.1 µm die Benetzungsbedingung (Glg. 2.43) immer erfüllt. Außerdem erhöht sich der spezifische Energieaufwand für das Verfahren durch Anheben der Pumpenleistung (Glg. 2.18).

Die zu wählende Porengröße beschränkt sich daher bei den PP-Hohlfasermembranen auf die nom. Porenweiten 0.1 µm und 0.2 µm, welche für Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit herangezogen wurden (Abs. 3.2.1.1, S.54). Nach *RIPPERGER 1992* weisen die AccurelTM PP-Membranen scharfkantige Porengeometrien auf, bei denen die Neigung zur Benetzung des Wasser in die Porenöffnung verringert ist. *PALZER 2000* spricht in diesem Zusammenhang von einer sterischen Benetzungshemmung.

Für die PP-Membran mit einer nominellen Porengröße von 0.2 µm, welche für die Technikumsversuche eingesetzt wurde, ist mittels Pore-Flow-Analyse eine Porengrößenverteilung nach Bild 59 bestimmt worden. Die Porengrößenverteilung der PP-Membran mit der Porenweite 0.1 µm ist vergleichbar jener aus Bild 59, da beide Membranen mit demselben Herstellungsverfahren produziert wurden.

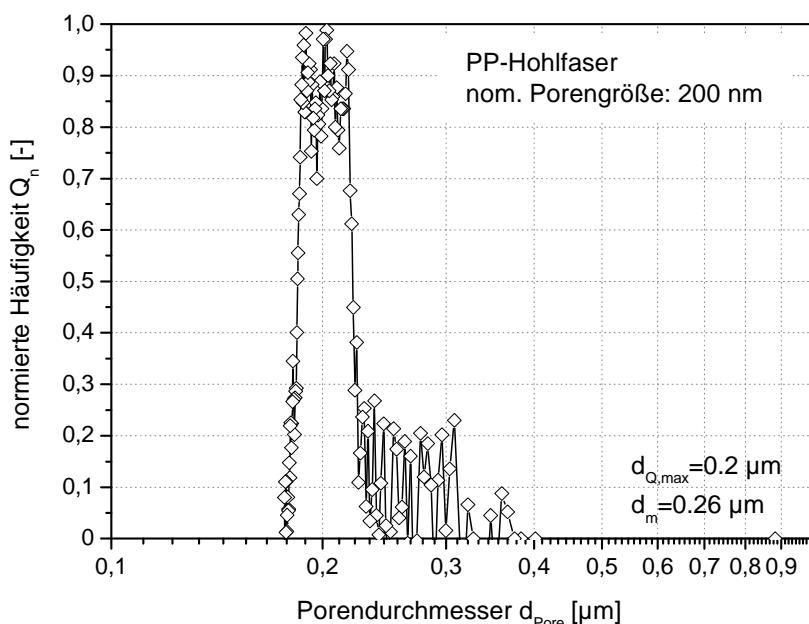


Bild 59: Normierte Porengrößenverteilung der verwendeten PP-Hohlfasermembran mit nomineller Porengröße 0.2 µm (eigene Messung).

Im Verlauf des Benetzungsvorgangs für die Wassertropfen ist bei den hier ausgewählten PP-Membranen zu beachten, dass das Volumen des eindringenden Tropfens abnimmt und der Krümmungsradius dadurch immer kleiner wird. Gegen Ende des Vorgangs nimmt der Krümmungsradius wieder zu (Abs. 2.7.3, Bild 19 sowie Anhang A-9). Die Kontinuitätsbedingung (Glg. 2.45) für die Penetration des Wassertropfens in die Membranpore lautet dann [nach *PALZER 2000*]:

$$6 \cdot d_T^3 = 6 \cdot D_T^3 - \frac{d_{pore}^2}{2} \cdot h(t, p) \quad [m^3] \quad 4.12$$

Die allmähliche Hydrophilisierung der PP-Membran, die als Fouling betrachtet wird, ist nach Glg. 2.47 (Abs. 2.7.4, S.44) primär zeitabhängig (für $p < 1$ bar). Zusätzlich kommt eine konvektive Hydrophilisie-

rung durch das organische Lösemittel hinzu. Diese führt infolge dazu, dass die Organikphase nicht mehr in die Membran penetriert. Das Trennverhalten der PP-Membran verändert sich. Die Zeit- und Druckabhängigkeit der Lucas-Washburn-Gleichung soll hier nicht genauer spezifiziert werden, vielmehr die Konsequenz für die organophile Mikrofiltration mit PP-Membranen der nominellen Porenweite 0.1 µm und 0.2 µm:

- **Konditionierung der Membran vor dem Einsatz mit dem permeierenden Lösemittel**
- **Regeneration der Membran durch regelmäßige Rückspülung mit wasserfreiem Permeat**

4.4.3 Lösemittelbeständigkeit

Als Konsequenz einer nicht ausreichenden Lösemittelbeständigkeit bei der organophilen Mikrofiltration ergibt sich im ungünstigsten Fall eine Quellung bis hin zur allmählichen chemischen Änderung des Membranwerkstoffs. Die Quellung bleibt auf die Polymermembranen beschränkt und führt dort zu einer Verringerung der nominellen Porengröße² (Bild 60).

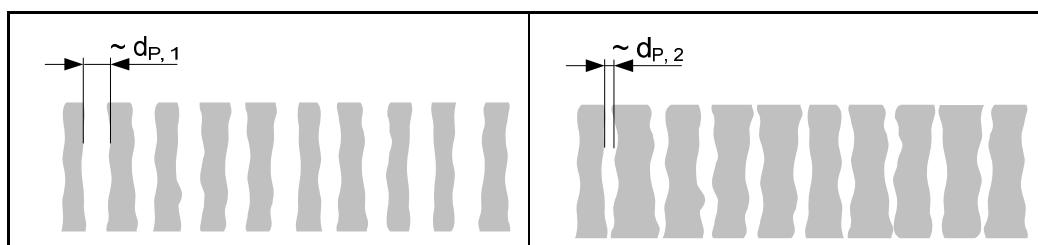


Bild 60: Reduzierung des effektiven Porendurchmessers von $d_{P,1}$ zu $d_{P,2}$ infolge einer Lösemittelsorption und der dadurch stattfindenden Polymerquellung.

Lösemitteln dringen in polymere Werkstoffe durch Sorption und anschließender Diffusion ein. Die Lösemittelsorption läuft im Gegensatz zur Diffusion mit erheblich größerer Geschwindigkeit ab [BAKER 2004, MULDER ET.AL. 1985, YAMPOLSKII ET.AL. 2006]. Die Sorption selbst wird beeinflusst durch die Polymermikrostruktur. Glasartige Polymere (PP, PTFE, Epoxy etc.) haben eine dichte und vernetzte Molekularstruktur und ein relativ geringes inneres Lückenvolumen (Free-Volume). Der diffusive Stofftransport in einer solchen Matrix ist gering. Der Volumenanteil eines Lösemittels in einem Polymer ist im speziellen dann hoch, wenn die Mischphasenthermodynamik zu Aktivitätskoeffizienten deutlich über eins führt (Glg. 2.31, Abs. 2.5.1). Bei der organophilen Mikrofiltration liegen die Lösemittel über der Membran in einem Molenbruch $x \approx 1$ vor, weshalb die Aktivitätskoeffizienten dann gegen $\gamma \approx 1$ streben.

Die Betrachtungen einer Lösemittelbeständigkeit dürfen nicht auf die Membran beschränkt bleiben, sondern müssen die Verklebungen und Dichtungen beinhalten. Dichtungen an einem Membransystem lassen sich mit lösemittelbeständigen Werkstoffen ausstatten (z.B. VitonTM, KalrezTM). Probleme bereiten die Membranverklebungen, die in der Regel aus Polyurethan (PU) und Epoxyharzen (EH) bestehen.

² Keramische Membranen sind davon nicht betroffen

Membranauswahl für die organophile Mikrofiltration

Die Lösemittelbeständigkeit wird im Folgenden über eine Abschätzung mittels Flory-Huggins-Sorption unter Berücksichtigung der Löslichkeitsparameter durchgeführt (Abs. 2.5, S.31). Die Löslichkeitsparameter für Polyurethan (PU) und Epoxyharz (EH) wurden MARK 1999 entnommen. Biodiesel besteht zu ca. 61 w-% aus Ölsäure-Ethylester und ca. 20 w-% aus Linolsäureester (vgl. Tabelle 7, S.60). Der Linolsäureester weist ähnliche Löslichkeitsparamater wie der Ölsäure-Ethylester auf [HANSEN 2000]. Die Berechnungen erfolgten daher am Beispiel des Ethylesters. Die Annahmen daraus sind auf den Biodiesel übertragbar. Mit diesen Annahmen und den Löslichkeitsparametern aus Tabelle 5 (S. 32) wurden die Wechselwirkungsparameter und der Volumenanteil im Polymer bei T=20 °C berechnet (Bild 61).

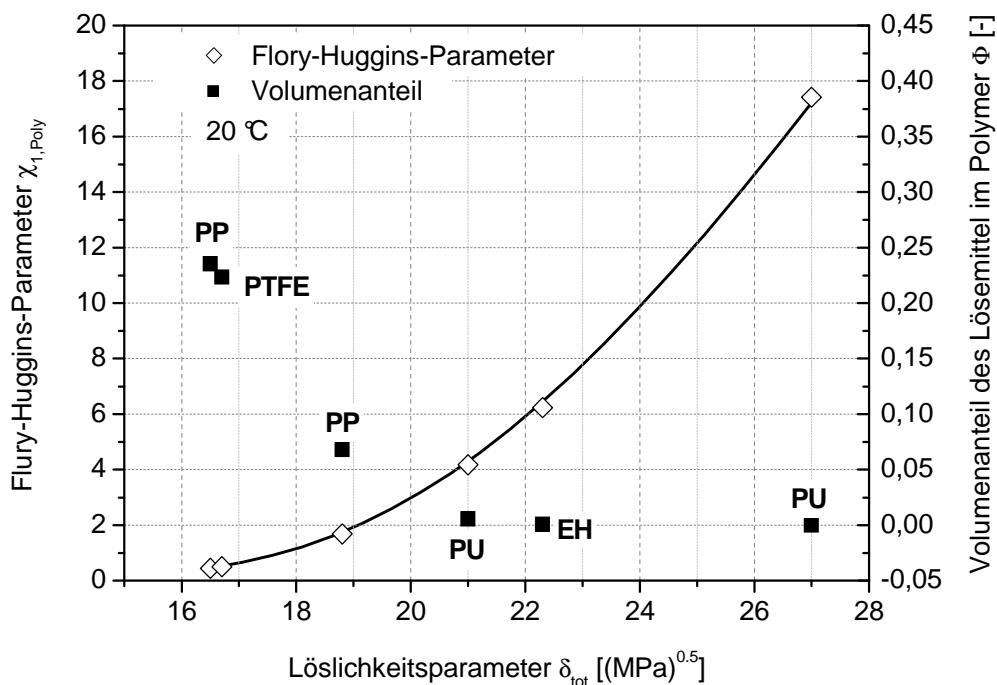


Bild 61: Abschätzungen nach Flory-Huggins zur Sorption von Ethyoleat (Ölsäure-Ethylester) in Membranpolymeren und gängigen Pottingwerkstoffen.

Aus der Auftragung in Bild 61 ergeben sich Hinweise darauf, dass das PP-Polymer und selbst ein PTFE-Polymer von einer Polymerquellung betroffen sein sollte. Die Löslichkeitstheorie beinhaltet jedoch keine Beschreibung zur Kinetik des Lösungsprozesses. Nach RIPPINGER 1992 ist sowohl PP als auch das PTFE in Estern ausreichend beständig. Wird dieser Hinweis als Basis für die Bewertung der Klebwerkstoffe (PU, EH) zugrundegelegt, sollte sich bei Einsatz von Ethylester oder Biodiesel keine Beständigkeitsprobleme mit PU oder dem Epoxyharz ergeben. Eine Polymerquellung beim PP kann bei längerem Kontakt mit dem Lösemittel aber nicht ausgeschlossen werden. Dies gilt insbesondere für höhere Prozesstemperaturen.

5 Charakterisierung der organophilen Mikrofiltration

Kapitel 5 beinhaltet Untersuchungen zur Reinstoffpermeabilität sowie Untersuchungen zur Emulsionsspaltung. Es folgen Betrachtungen zur Optimierung und der Betriebsweise der organophilen Mikrofiltration. Das Kapitel endet mit verfahrenstechnischen Ableitungen für die organophile Mikrofiltration.

5.1 Untersuchung der Reinstoffpermeabilität

Diese Untersuchungen geben Aufschluss über das Permeationsverhalten einer hydrophoben Mikrofiltrationsmembranen, außerdem lassen sich aus den Experimenten die Membranwiderstände ermitteln.

5.1.1 Charakterisierung der PPG-modifizierten Keramikmembran

5.1.1.1 Untersuchung der Wasserpermeabilität

Für die Untersuchung des Wasserflusses (Abs. 3.1.2, S.49) wurde ein mit PPG hydrophobisiertes Keramik-Filterelement mit 1 m^2 Membranfläche und der nominellen Porengröße $0.2 \mu\text{m}$ verwendet. Der transmembrane Druck wurde zwischen 1 bar und 2 bar variiert. Das Ergebnis zeigt Bild 62.

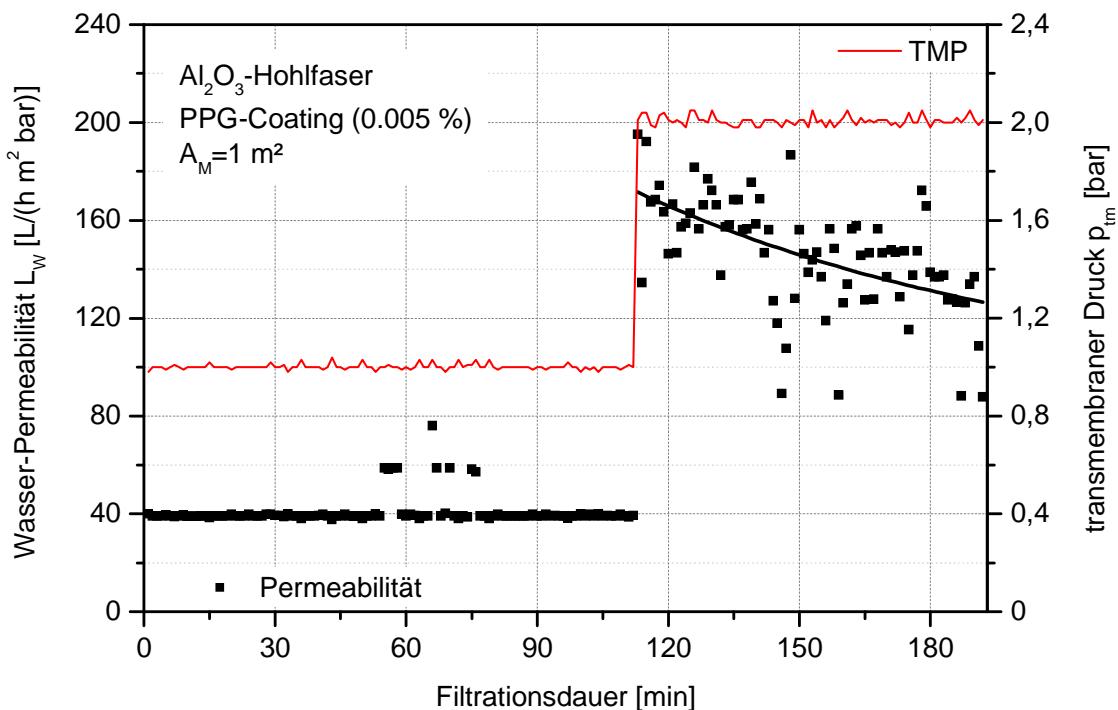


Bild 62: Untersuchung zur Wasserpermeabilität bei zwei unterschiedlichen transmembranen Drücken mit einer PPG-hydrophobisierten Al_2O_3 -Hohlfasermembran. Der Membranwiderstand R_M beträgt $9 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ für $\text{TMP}=1 \text{ bar}$.

Bei dieser eigenentwickelten hydrophobisierten Keramikmembran mit einem festgestellten mittleren Kontaktwinkel ϕ von ca. 92° permeiert das Wasser, weil nach RIPPINGER 1992 dies für Kontaktwinkel

Untersuchung der Reinstoffpermeabilität

um $\varphi \approx 90^\circ$ bei geringsten Druckdifferenz möglich ist (vgl. Bild 52, S.84).

Im Vergleich zur Wasserpermeabilität einer unbehandelten und damit hydrophilen Keramikmembran – $L_p \approx 1200-1400 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ – kann die Permeabilität mit der neuartigen Hydrophobisierung etwa um den Faktor 35 reduziert werden ($40 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ bei 1 bar TMP, $R_M = 9 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$). Die Wasser-Permeabilität ist bei den PPG-hydrophobisierten Keramikmembran jedoch abhängig vom transmembranen Druck und erhöht sich mit einer Verdoppelung des transmembranen Druckes etwa um den Faktor 3-4 (siehe Bild 62). Vermutlich werden die PPG-Moleküle unter der Wirkung einer hydrodynamischen Schubspannung von der Membranoberfläche abgesichert. Infolge dessen dringt Wasser leichter in die Porenmatrix ein und die Membran wird dehydrophobisiert. Der Betriebsdruck bei den PPG-modifizierten Keramikmembranen sollte daher 1 bar TMP nicht überschreiten.

Für Vergleichszwecke zeigt Bild 63 die Wasserflussmessung einer mit reaktiven Silanen hydrophobisierten ZrO_2 -Monokanalmembran bei 1 bar und 2 bar TMP. Die Monokanalmembran (AD: 10 mm, ID: 7 mm) wurde vom HITK e.V., Hermsdorf bezogen und besitzt eine äußerst scharfe Porengrößenverteilung mit einer gemessenen mittleren Porengröße von $0.12 \mu\text{m}$ (eigene Messung, siehe Anhang A-7). Die bei *VOIGT UND TUDYKA 2006* beschriebene Hydrophobisierung der Monokanalmembran eignet sich nicht für die keramischen Hohlfasermembranbündel, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden.

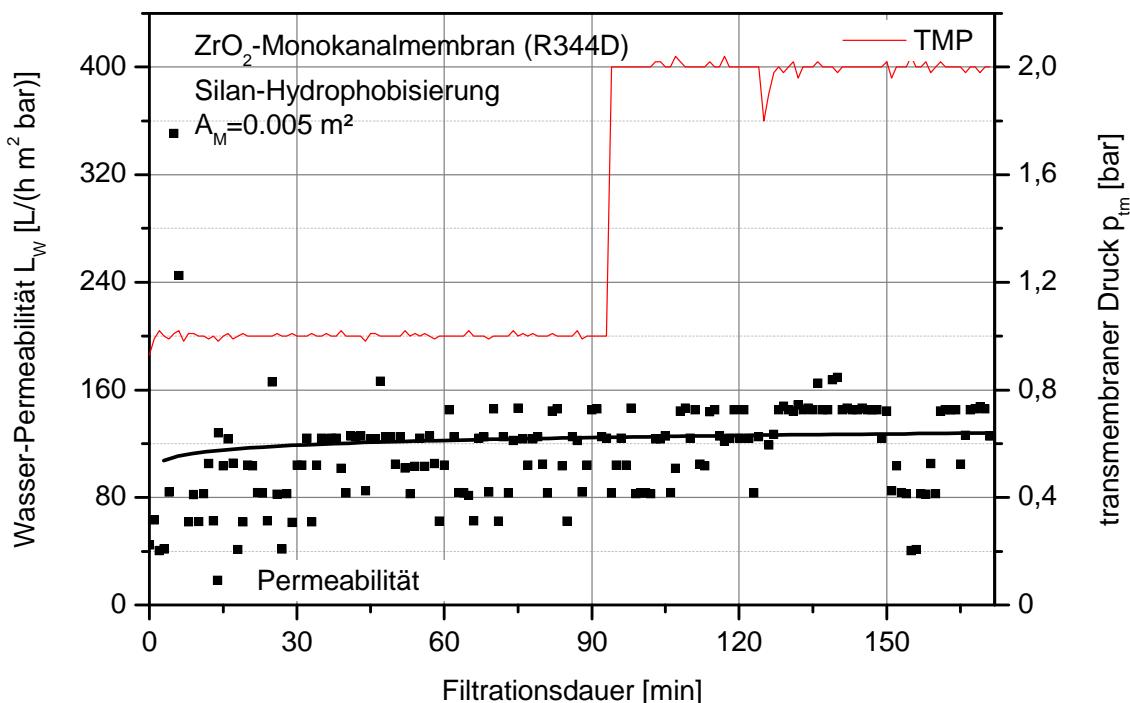


Bild 63: Wasserpermeabilität einer mit Silanen hydrophobisierten Keramik-Monokanalmembran des HITK e.V. (eigene Messung).

Der Membranwiderstand R_M beträgt $2.8 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ für $\text{TMP}=1 \text{ bar}$.

Der Fluss beträgt hier im Mittel ca. $130 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$. Der Membranwiderstand berechnet sich zu $R_M = 2.8 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Aus dem Vergleich der Membranen (Bild 62 mit Bild 63) bei $\text{TMP}=1 \text{ bar}$ zeigt sich, dass die PPG-Modifizierung zu einer im Schnitt 2.5-fachen niedrigeren Wasser-Permeabilität führt.

5.1.1.2 Untersuchungen der Organikpermeabilität

Alle Experimente erfolgten thermostatisiert bei 25 °C mit der in Abs. 3.1.1.1 beschriebenen Laborversuchsanlage in der Dead-End Betriebsweise. Der transmembrane Druck wurde schrittweise, beginnend von Drücken <0.5 bar, bis auf 3 bar variiert.

Um den Wirkung der Hydrophobisierung mit dem PPG-Polymer auf die Keramikmembran und den Fluss von organischen Lösemitteln genauer zu studieren, erfolgten Experimente mit hydrophilen Keramikmembranen und dem Ethylester. Die hydrophile Membran wurde zunächst ohne Vorbenetzung (\square) auf ihr Permeationsverhalten untersucht. Für die gleiche Membran – nun durch das voran gegangene Experiment vorbenetzt (\blacktriangle) – wurde die Abhängigkeit des Flusses vom Druck erneut bestimmt. Bild 64 enthält den spezifischen Fluss von Ethyloleat ($\eta \approx 6,5 \text{ mPas}$) als Funktion des transmembranen Druckes der beiden Messreihen. Abhängig von der Vorbehandlung der Membran wurde erst oberhalb eines transmembranen Drucks von ca. 0.6 bar bzw. 2 bar eine Permeation des organischen Lösemittels festgestellt.

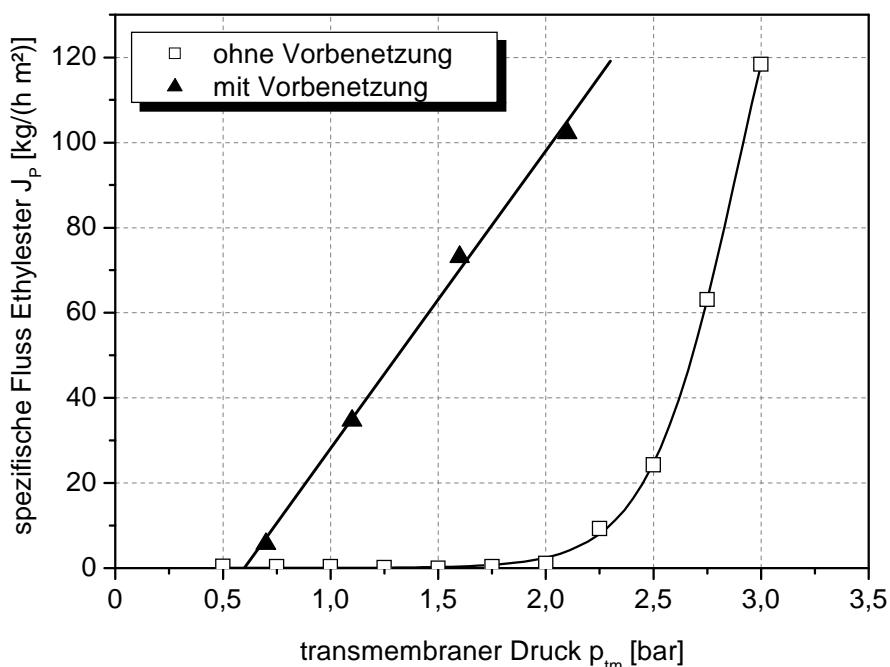


Bild 64: Spezifischer Fluss von Ethylester einer nicht vorbenetzten (\square) und vorbenetzten (\blacktriangle) hydrophilen Al_2O_3 -Keramikmembran der nom. Porenweite 0.2 μm (eigene Messungen).

Bei der unvorbehandelten Membran (\square) korrespondiert der als Durchbruchsdruck aufgefasste Druck mit den Daten für die Oberflächenspannung (Abs. 3.2.3.1, S.59) und dem Kontaktwinkel ($\varphi_{EO} \approx 65\text{-}70^\circ$, vgl. hierzu Abs. 2.7.3, Glg.2.39 (S.40)). Für den Ethylester besteht eine nichtlineare - exponentielle - Abhängigkeit zwischen Fluss und Druck.

Fluss und Druck sind bei der vorbenetzten (\blacktriangle) hydrophilen Keramikmembran linear voneinander abhängig. Eine Beschreibung mit dem Gesetz von Darcy (Glg. 2.8, S.16) ist unter Berücksichtigung eines Offsets für den transmembranen Druck möglich. Der Durchbruchsdruck beträgt etwa 0.6 bar. Filtrationsanwendungen sind mit der hydrophilen Keramikmembran und dem Ester möglich, da die hyd-

Untersuchung der Reinstoffpermeabilität

rophile Keramikmembran mit dem Ethylester einer Initial-Hydrophobisierung unterzogen werden kann (vergl. Initial-Hydrophilisierung einer PP-Membran bei [BRITZ 2004]). Allerdings ist der spezifische Energiebedarf für derartige Filtrationen mit einer hydrophilen MF-Membran vergleichsweise hoch, denn es gilt näherungsweise $E(J_p) \sim \Delta p_{tm}$.

Im Zuge der weiteren Membrancharakterisierung wurde bei drei PPG-modifizierten Keramikmembranen der Lösemittelfluss in Abhängigkeit des TMP experimentell bestimmt. Die drei Membranen der nom. Porenweite 0.2 µm unterschieden sich in ihrem jeweiligen spezifischen Wasserfluss (L_w : 40-185 L/(m²hbar)), der nach der Oberflächenfunktionalisierung bestimmt wurde (siehe Bild 47, S.75). Die Membranen wurden vor diesem Experimenten nicht mit dem Ethylester vorbehandelt.

Die Hydrophobisierung mit dem PPG-Polymer bei einer Keramikmembran wird durch Vergleich der Auftragungen in Bild 64 mit Bild 65 sowie Bild 66 deutlich. Der Ethylester permeiert mit weitgehend linearen Abhängigkeiten durch die hydrophobisierte Keramikmembran.

Wird der spezifische Fluss J_p des Esters bei der PPG-modifizierten Keramikmembran (Bild 65) auf einen transmembranen Druck von null bar extrapoliert, liegt sogar eine Kapillaraszension vor (Abs. 2.7.3). Für den Ethylester geht hier jedoch die lineare Flussabhängigkeit oberhalb ca. 0.75 bar TMP in einen Grenzwert für den spezifischen Fluss von etwas über 80 kg/(m²h) über. Es wird davon ausgegangen, dass der vergleichsweise hohe Anteil an hydrophiler Oberfläche im Inneren dieser Membran zu einer sterischen Behinderung der Ethylesterkonvektion führt³. Die mittlere Permeabilität für den Ethylester beträgt ca. 100 kg/(m² h bar) mit einem Offset von ca. 7 kg/(m² h bar). Der Membranwiderstand berechnet im linearen Intervall zu $R_M = 4.6 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$.

In Bild 66 sind die Flüsse für den Ethylester von zwei „ideal“ hydrophobisierten Keramikmembranen aufgetragen, die unterschiedliche Wasserpermeabilitäten aufwiesen ($L_w = 40 \text{ L/(m}^2\text{hbar)}$ und $110 \text{ L/(m}^2\text{hbar)}$). Auch bei diesen Membranen liegt eine Kapillaraszension vor (ähnliche Größenordnung wie in Untersuchung nach Bild 65). Die mittlere Permeabilität für den Ethylester beträgt 170-180 kg/(m² h bar) mit einem Offset von ca. 10 kg/(m² h bar). Der Membranwiderstand für die Permeation des Ethylesters berechnet sich daraus zu $R_M = (2.6-2.7) \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$.

Zum Vergleich erfolgte eine Messung des Flusses über dem TMP für den Ethylester durch die HITK-Membran (Bild 63, S.94). Es wurde eine mittlere Permeabilität von ca. 80 kg/(m² h bar) für den Ethylester bestimmt. Der Membranwiderstand beträgt bei dieser Membran somit $R_M = 5.8 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$.

Die Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die Wasserpermeabilität durch die poröse Keramikmembran als vergleichendes Kriterium für die Organikpermeabilität herangezogen werden kann. Die hier durchgeführten Experimente zeigen, dass die Wasserpermeabilität in jedem Fall unter 200 L/(m²hbar) liegen muss, für ein über weite Grenzen lineares Permeationsverhalten sollte L_w zwischen 40 und 110 L/(m²hbar) betragen.

³ Dann sollte dem spezifischen Fluss bei einer Initialhydrophobisierung Grenzen gesetzt sein, die hier jedoch nicht untersucht wurden.

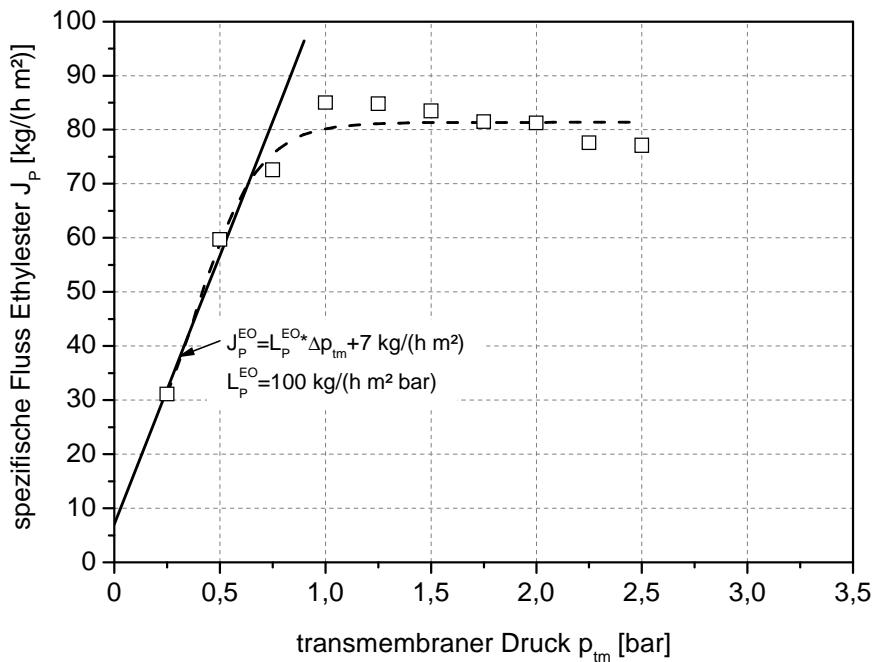


Bild 65: Spezifischer Fluss von Ethylester (□) mit einer hydrophobisierten Keramikmembran ($L_{P,Wasser}=185$ L/(m²hbar)) der Porenweite 0.2 µm (eigene Messungen). Der Membranwiderstand R_M beträgt 4.6×10^{11} m⁻¹ für $TMP_{max}=0.75$ bar

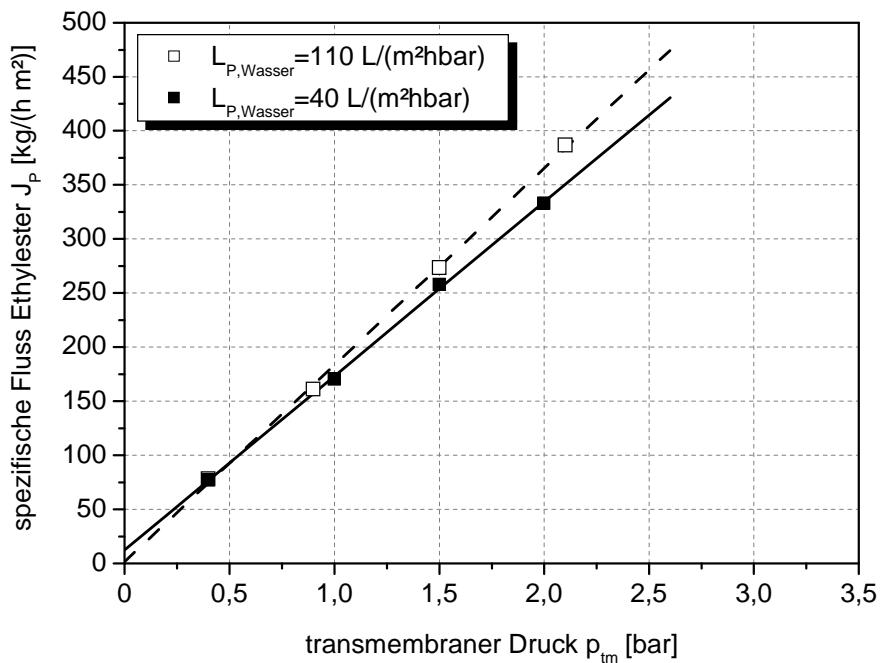


Bild 66: Spezifischer Fluss von Ethylester (□, ■) in Abhängigkeit des Transmembrandruck für zwei mit PPG hydrophobisierte Keramikmembranen der Porenweite 0.2 µm mit unterschiedlichen Wasserpermeabilitäten (eigene Messungen). Der Membranwiderstand R_M beträgt $(2.6-2.7) \times 10^{11}$ m⁻¹.

5.1.2 Charakterisierung der ausgewählten PP Membranen

5.1.2.1 Untersuchung der Wasserpermeabilität

Die für die Emulsionsspaltung vorgesehene PP-Hohlfasermembran mit der Porenweite 0.2 µm (Abs. 4.4, S.79ff) wurde auf ihren Wasserfluss bzw. auf ihre dauerhafte Wasserabweisung hin untersucht. Die experimentelle Methode zur Bestimmung des Wasserflusses wird in Abschnitt 3.1.2 (S.49) näher beschrieben. Für die Untersuchung der Wasserpermeabilität wurde der transmembrane Druck während des Charakterisierungsstufenweise erhöht.

Die Membran wurde für $t \approx 1080\text{ min}$ in einem Dauerversuch untersucht. In den ersten ca. 660 min wurde der Druck in Stufen von 0.1 bar von TMP 1.0 bar bis auf TMP 1.5 bar erhöht. Es wurde kein Wasserfluss festgestellt (keine Auftragung). Die Untersuchung wurde kurz unterbrochen und dann bis $> 1080\text{ min}$ fortgeführt, wobei der TMP bis auf 2 bar stufenweise erhöht wurde (siehe Bild 67).

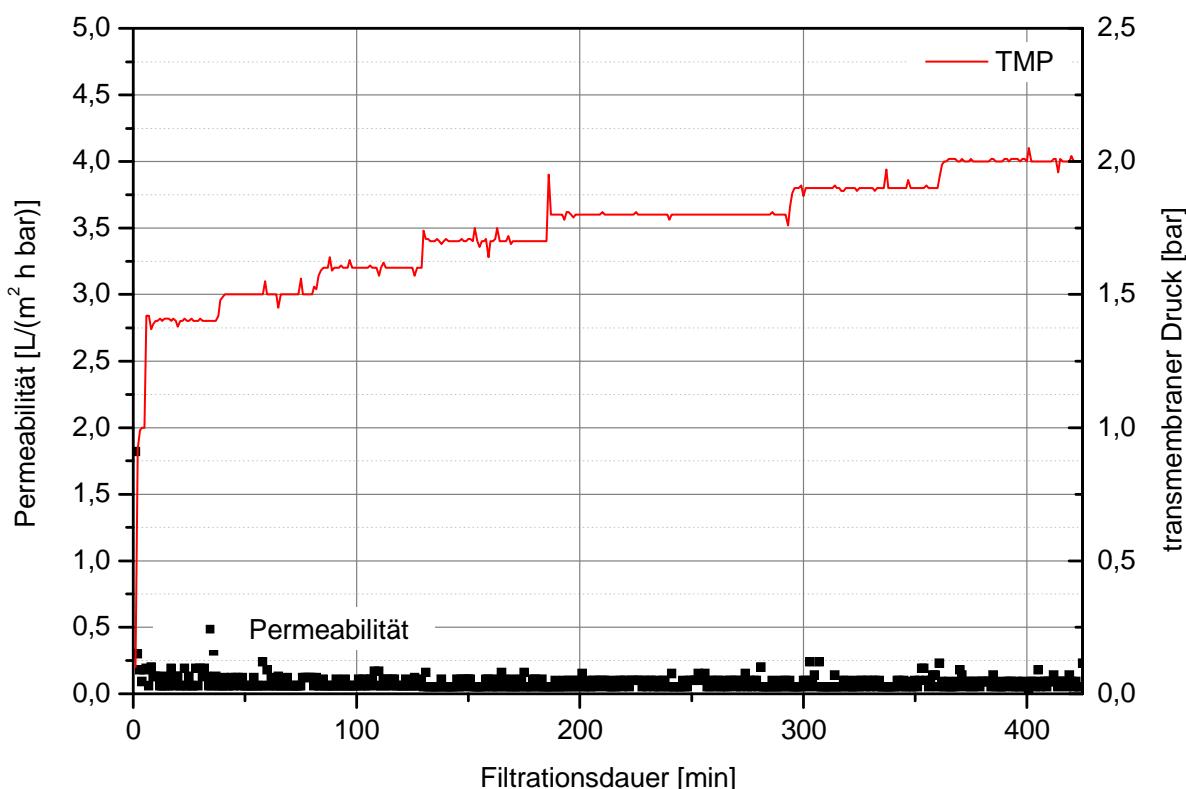


Bild 67: Wasserpermeabilität der PP-Hohlfasermembran. Untersucht wurde die Membran MD 070 FP 2N mit 1.1 m^2 und 0.2 µm Porenweite. Die Membran war zuvor bereits 660 min bei $\text{TMP}=1.0\text{-}1.5\text{ bar}$ unter ständigen Wasserkontakt (hier nicht aufgetragen).

Die Charakterisierung wurde schließlich nach ca. 1080 min (18 h !) und 2 bar TMP abgebrochen. Der hydrophobe Kunststoff Polypropylen wird durch das Wasser nicht benetzt, weder Solvatation noch Quellung treten auf, so dass für dieses System eindeutig eine Grenzfläche vorliegt. Die PP-Membran ist somit als vollständig hydrophob zu bezeichnen und es kommt insbesondere zu keiner schleichenenden Hydrophilisierung. Der Membranwiderstand R_M geht gegen unendlich.

Nach der Versuchsreihe wurde das PP-Membranbündel (1.1 m^2) im Vakuumtrockenschrank bei ca. 10 mbar und 40 °C für ca. 480 min getrocknet. Nach der Trocknung erfolgte zusätzlich eine Stickstoffspülung mit trockenen Stickstoff für ca. 120 min.

5.1.2.2 Untersuchung der Organikpermeabilität

Alle Experimente erfolgten thermostasiert bei 25 °C in der Dead-End Betriebsweise. Der transmembrane Druck wurde schrittweise, beginnend von Drücken <0.5 bar, bis auf 3 bar variiert. Die PP-Membranen wurden vor den Experimenten nicht vorbenetzt.

Für die Untersuchungen wurden zwei Membranen mit unterschiedlichen Porengrößen herangezogen (Labormodul mit $d_{\text{Pore}}=0.1 \mu\text{m}$ und Technikumsmodul mit $d_{\text{Pore}}=0.2 \mu\text{m}$). Die Porengrößenverteilungen beider Membranen sind vergleichbar (Bild 59, S.90). Die Untersuchungsergebnisse geben Aufschluss über die Organikpermeabilität als Funktion der nominellen Porengröße.

Die experimentellen Studien mit dem Technikumsmodul mussten mit der Technikumsanlage (Abs. 3.1.3, S.51) durchgeführt werden, die dazu - durch Schließen der retentatseitigen Ventile (V-14 oder V-15) - im Dead-End Modus betrieben wurde. Die beiden Messreihen mit dem spezifischen Organikfluss über dem transmembranen Druck bei 25 °C enthält Bild 68.

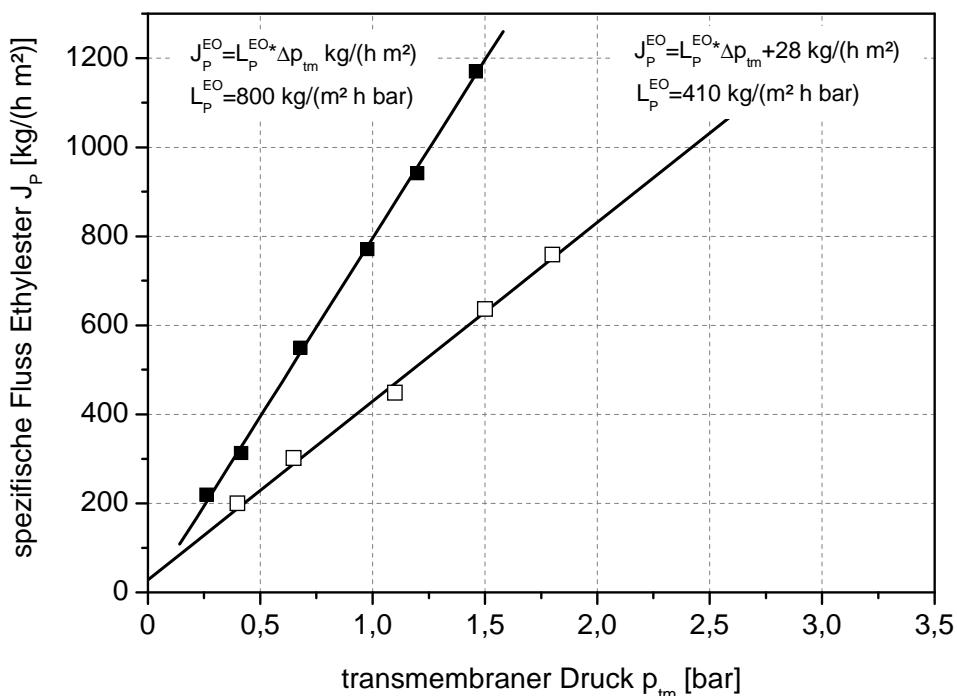


Bild 68: Spezifischer Fluss des Ethylester der PP-Membran mit nom. Porenweite $0.1 \mu\text{m}$ (□) und $0.2 \mu\text{m}$ (■) bei 25 °C (eigene Messungen). Der Membranwiderstand R_M beträgt $1.1 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ (□) bzw. $5.8 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ (■).

Für das Ethyoleat liegt bei einer Porenweite von $0.1 \mu\text{m}$ (□) offensichtlich eine Kapillarasension vor; während der Experimente permeierte der Ester bereits ohne angelegte transmembrane Druckdifferenz. Dies manifestiert sich in einem Offset von $28 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{h})$ bei TMP null bar (siehe Flussgleichung

Untersuchung der Reinstoffpermeabilität

Bild 68). Die mittlere Permeabilität für den Ethylester beträgt $410 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ mit einem Offset von ca. $28 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$. Der Membranwiderstand berechnet sich daraus zu $R_M=1.1\times10^{11} \text{ m}^{-1}$.

Für den Ethylester wurde mit der PP-Membran der Porenweite $0.2 \mu\text{m}$ (■) im Vergleich zur Messung mit der PP-Membran der Porenweite $0.1 \mu\text{m}$ (□) näherungsweise der doppelte Fluss bzw. Permeabilität festgestellt. Eine Kapillaraszenz für den Ester wurde in den Technikumsexperimenten nicht festgestellt, daher weist die Flussfunktion keinen Offset auf. Die mittlere Permeabilität für den Ethylester beträgt $800 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$. Der Membranwiderstand berechnet sich daraus zu $R_M=5.8\times10^{10} \text{ m}^{-1}$.

5.1.2.3 Permeabilität als Funktion der Temperatur und der Versuchsdauer

Die Permeabilität durch eine Porenmembran ist gemäß den Gesetzmäßigkeiten zum Lösemitteltransport (Abs. 2.2.2) umgekehrt proportional zur temperaturabhängigen Lösemittelviskosität. Für das Lösemittel Wasser ist dies allgemein bekannt. Für die organophile Mikrofiltration wird dies mit dieser Untersuchung eruiert. Die Aussagen sollten auf alle ähnlichen, nichtflüchtigen Substanzen mit vergleichbaren Viskositäten übertragbar sein.

Ferner ergeben die Löslichkeitsberechnungen (Abs. 4.4.3, S.91), dass die PP-Membran bei längerem Kontakt mit dem Ethylester quellen kann und sich infolge dessen die Porengrößen verändern (siehe Bild 61, S.92). Die Polymerquellung wird durch eine höhere Temperatur beschleunigt. Der Versuch wird bei erreichen von 40°C thermostatisiert und einige Stunden unter konstanten Bedingungen betrieben um so eine mögliche langfristige Polymerquellung schneller zu simulieren.

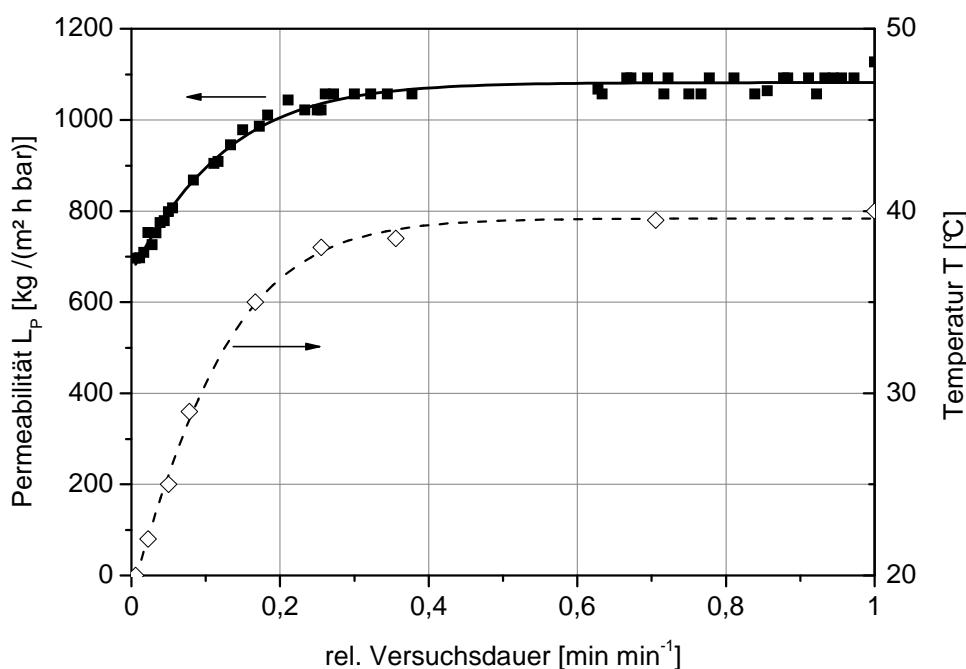


Bild 69: Permeabilität (■) von Ethylester als Funktion der Temperatur (◊) über der rel. Versuchsdauer (eigene Messungen). Membran: PP-Hohlfaser mit $d_{\text{Pore}} 0.2 \mu\text{m}$.

Die Aufnahme der Messreihe erfolgte mit einer PP-Membran der Porengröße 0.2 µm an der Technikumsanlage, die dazu kontinuierlich im Dead-End betrieben wurde (wie in Abs. 5.1.2.2). Für die Experimente wurde ein ungebrauchte Membran eingesetzt, die entsprechend Abs. 5.2.1 (S.103) konditioniert wurde. Wegen der hohen spezifischen Flüsse für den Ethylester und der langen Versuchsdauer wurde das Permeat direkt in die 20 L Vorlage zurückgeführt (Ventil V-32 offen). Die Bestimmung der Permeabilität erfolgte durch kurzzeitiges Umschalten der Ventile V-32 auf V-33 und Ausliterung des Permeats. Die Versuchsdauer betrug ca. 36 h, ohne Unterbrechung. Der transmembrane Druck wurde konstant auf ca. 0.5 bar eingestellt und die Temperatur in den ersten ca. 10-11 h von 20 °C bis auf 40 °C sukzessive erhöht. Bis zum Versuchsende wurde dann konstant auf 40 °C thermostatisiert. Das Ergebnis der Untersuchung zeigt Bild 69.

Die Permeabilität für den Ethylester korrespondiert mit der Temperaturabhängigkeit der Viskosität im Bereich von 20 °C bis 40 °C. Bis zum Versuchsende veränderte sich die Permeabilität dann nicht mehr. Eine Membranquellung mit signifikanter Veränderung der Porengrößenverteilung scheint für milde Filtrationsbedingungen (geringere Temperaturen) auch über einen deutlich längeren Versuchszeitraum somit unwahrscheinlich.

5.1.3 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Reinstoffpermeabilität

Die wichtigsten Charakterisierungsdaten (L_p , R_m) der organophilen MF-Membran werden in Tabelle 13 und Bild 70 zusammengefasst. Der gemessene Widerstand R_m der PP-Membran mit 0.2 µm Porenweite ist für den Ethylester um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als der typische Filtrationswiderstand für MF-Membranen und Wasser als permeierende Komponente [MOHRDIECK ET.AL. 2007a].

Tabelle 13: Gemessene Membranwiderstände R_m und Permeabilität L_p bei 25 °C für Wasser ($\eta \approx 1 \text{ mPas}$) und Ethyoleat ($\eta \approx 6,5 \text{ mPas}$).

	Membranwiderstand R_m	
	Wasser	Ethyoleat
PPG-modifizierte Al_2O_3-Membran Porenweite: 0,2 µm	$9 \cdot 10^{12} \frac{1}{m}$ Permeabilität L_p 40-160 L/(m²hbar) ⁴	$3 \cdot 10^{11} \frac{1}{m}$ 200-210 L/(m²hbar)
PP-Membran Labormodul Porenweite: 0,1 µm	k.M.d.	$1,1 \cdot 10^{11} \frac{1}{m}$ 477 L/(m²hbar)
PP-Membran Technikumsmodul Porenweite: 0,2 µm	$\infty \frac{1}{m}$ Permeabilität L_p 0 L/(m²hbar)	$5,8 \cdot 10^{10} \frac{1}{m}$ 930 L/(m²hbar)

⁴ Die Permeabilität ist abhängig vom transmembranen Druck (vgl. Bild 62)

Untersuchung der Reinstoffpermeabilität

Die Membranwiderstände für die PP-Membran mit 0.1 µm Porenweite und die PPG-modifizierte Keramikmembran stimmen näherungsweise mit den typischen Filtrationswiderständen für MF-Membranen überein, obwohl eine um den Faktor circa 6 höhere Viskosität für den Ethylester vorliegt. Dagegen ist der Membranwiderstand für das Wasser und die neuartige PPG-Membran um den Faktor circa 9 größer als die typischen Filtrationswiderstände von hydrophilen, keramischen MF-Membranen [MOHRDIECK ET.AL. 2007a].

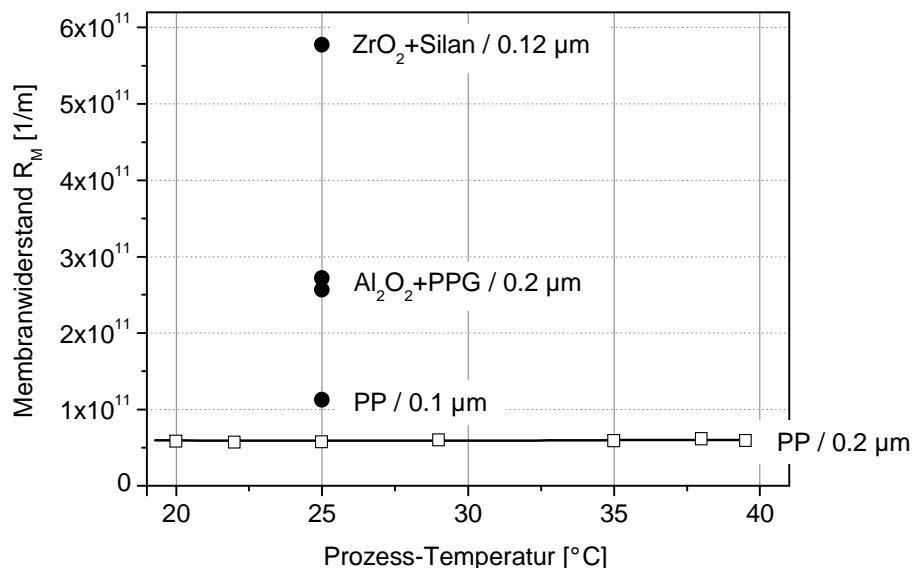


Bild 70: Vergleich des Membranwiderstand R_M für organophile MF-Membranen sowie für die PP-Membran mit $d_{\text{Pore}}=0.2 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Temperatur (eigene Messungen).

Vergleicht man die hier gemessenen Flüsse für den Ethylester mit theoretisch berechneten Flüssen nach Hagen-Pousieulle (Abs. 2.2.2, S.16), so sind die gemessenen Flüsse durchschnittlich um den Faktor 3-7 größer⁵. Der Grund ist, dass die Adhäsion (Haftkraft) sehr gut benetzender organischer Lösemittel auf hydrophoben Oberflächen sehr klein ist. DIMITROV ET.AL. 2007 konnten beispielsweise durch molekulardynamische Simulation - basierend auf der Gleichung von Lucas-Washburn - zeigen, dass organische Lösemittel deutlich schneller und leichter durch Kapillaren strömen als Wasser. Die Autoren begründen dies mit dem bevorzugten Gleiten benetzender langketiger Fluide durch die Kapillaren. Wie die Berechnungen nach Lucas-Washburn zeigen (siehe Abs. 2.7.4, S.44), verringert sich der Geschwindigkeitsgradient dh/dt bei kleinen Porendurchmessern und laminarer Strömung in den Kapillaren. Reduziert man den Porendurchmesser weiter oder überwiegt die Bremswirkung der Kapillarwand infolge schlechter Benetzungsbedingungen stehen die Moleküle an der Kapillarwand still und der Transport muss im inneren der Poren stattfinden. Der Filtrationswiderstand vergrößert sich. Je besser die Moleküle des Fluids an der Wand gleiten können, desto geringer die Bremswirkung der Wand.

⁵ Fehlstellen in den Membranen können ausgeschlossen werden, da Integritätstests nach den Experimenten durchgeführt wurden.

5.2 Organophile Mikrofiltration zur Emulsionsspaltung

Im Folgenden wird die organophile Mikrofiltration zur Trennung einer Ethylester-Wasser Emulsion erprobt. Zur Trennung der Emulsion mittels organophiler Mikrofiltration werden die nachfolgenden Hypothesen auf Basis der theoretischen Grundlagen (Abs. 2.7) und der Kriterien der Membranauswahl (Abs. 4.4) aufgestellt:

- Der Rückhalt kleinster Wassertropfen in der Emulsion ist wegen des hohen Benetzungsdrucks nicht möglich.
- Tenside adsorbieren auf Oberflächen und beeinflussen den Fluss und die Selektivität (Verschiebung der Tröpfchengröße, Verringerung der Oberflächenspannung).
- Der Pinch-Effekt (laminare Strömung) steht einer sinkenden Selektivität womöglich entgegen, da kleinste Tröpfchen nicht an die Membran gelangen.

Zur Verifizierung der Thesen wurde folgendes Versuchsprogramm durchgeführt:

- Untersuchung der Organik-Permeabilität als Funktion des Organikgehaltes im Feed bei konstanter Temperatur und konstanten transmembranen Druck
- Untersuchung bei erhöhten transmembranen Druck zur Identifizierung eines Phasendurchbruchs bei der oMF
- Untersuchung des Einflusses von Tensiden auf die Trennwirkung der oMF
- Untersuchung des Einflusses von Biomasse auf die Trennwirkung der oMF
- Untersuchung des Wasseranteils im Permeat als Funktion der Temperatur.

Der letzte Untersuchungspunkt wurde bei der Erprobung der organophilen Mikrofiltration bei einem Trennproblem der Biodieselherstellung untersucht (siehe Kapitel 6, S. 127ff).

Aufgrund der Tatsache, dass die PPG-modifizierte Keramikmembran im Vergleich zur PP-Membran einen nennenswerten Wasserfluss aufweist und ferner die Flüsse für Ethyloleat geringer sind (Abs. 5.1), ist die PP-Membran mit 0.2 µm Porenweite bevorzugt zur Emulsionsspaltung zu verwenden. Dies korrespondiert insbesondere mit den Betrachtungen zu den Benetzungseigenschaften aus Abs. 4.4 (S.79ff). Für das Prozessverständnis bei der organophilen Mikrofiltration wurde die mit PPG modifizierte Keramikmembran zur Emulsionsspaltung jedoch ebenfalls erprobt (siehe Abs. 5.2.4 und 5.2.6).

5.2.1 Konditionierung der organophilen Mikrofiltrationsmembranen

Um eine optimale Trennwirkung (Selektivität) der Membran zu erzielen, muss die hydrophobe mikroporöse Membran vor der Filtration mit der zu permeierenden organischen Phase konditioniert werden. Dies erfolgt durch **Lagerung der Membran in der Organikphase** (späteres Permeat). Ziel ist es, dass sich zwischen Membranwerkstoff und organischer Phase ein Grenzflächengleichgewicht einstellt und dadurch eine organophile Membran erhalten wird.

Der **Membrankonditionierung** wurde vor jeder Untersuchungen große Aufmerksamkeit gewidmet. Entsprechend den Zusammenhängen über die Lucas-Washburn-Gleichung (Abs. 2.7.4, S.44) wurden

die hydrophoben Membranen für längere Zeit mit dem permeierenden Lösemittel gelagert. Nach *FRIES und DREYER 2008* gibt es Hinweise darauf, dass die kapillare Steighöhe mit fortschreitender Zeit gemäß der Lucas-Washburn-Gleichung überbestimmt ist. Die Konditionierung der Membranen erfolgte daher meist über Nacht (> 8 h), indem die Membran vollständig in das Lösemittel eingelegt wurde. Von Fall zu Fall erfolgte die Konditionierung auch durch Filtration des reinem Lösemittel mit anschließender Einlagerung im Lösemittel für einige Stunden.

Sofern die Membranen bei den Untersuchungen einen Wasserdurchbruch aufwiesen, wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde die Membran mit N_2 für mindestens ein bis zwei Stunden gespült. Retentatseitig war das Membranmodul geschlossen, so dass der Gasvolumenstrom mit dem Wasser permeatseitig ausströmte. So wurde sichergestellt, dass sich kein Wasser mehr in den Kapillaren der Membran befindet hat. Darauf folgte meist noch eine mehrstündige Trocknung unter Vakuum (20 mbar) bei 30-40 °C. Die erneute Konditionierung erfolgte dann wie oben beschrieben.

5.2.2 Trennung einer w/o-Emulsion mittels organophiler Mikrofiltration

Für die Untersuchungen mit der Emulsion aus Ethylester-Wasser musste die Viskosität der Emulsion nach Pal-Rhodes (Abs. 2.6.2, S.35) modelliert werden. Die Bestimmung des Parameters ϕ^* erfolgte durch Anpassung an drei Messwerte. Die Viskositätsmessungen der Emulsion wurden mit der in Abs. 3.2.4.5 (S.63) beschriebenen Methode durchgeführt. Wie aus Bild 71 abzulesen, ändert sich die Viskosität in Abhängigkeit des Volumenanteils des Esters im Feed. Der Parameter ϕ^* wurde zu 0.7 bestimmt.

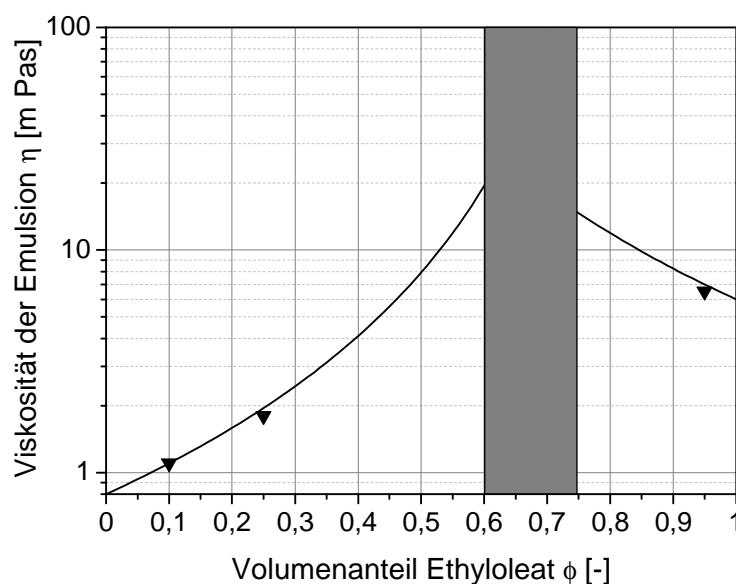


Bild 71: Viskosität der Ethylester-Wasser-Emulsion als Funktion des Volumenanteils des Ethylesters. Die Modellierung der Viskosität erfolgte nach Pal-Rhodes mit $\phi^*=0.7$ durch Anpassung an die drei Messwerte (▼).

5.2.2.1 Versuchsdurchführung

Die Experimente wurden mit der Technikumsanlage (Abs. 3.1.3) bei konstanter Temperatur von 25 °C durchgeführt. Die PP-Hohlfasermembran mit der Porenweite 0.2 µm und einer Membranfläche von 1.1 m² (Abs. 3.2.1.1) wurde entsprechend der in Abs. 5.2.1 beschriebenen Methode mit Ethylester konditioniert. Die Untersuchungen erfolgten in der Crossflow-Betriebsweise. Als Sollwert für den Prozess wurde ein konstanter Feeddruck von $p_F=0.6$ bar rel. vorgegeben. Die Überströmung betrug während des Versuchs im Mittel zwischen 400 kg/h bis 650 kg/h, was einer Überströmungsgeschwindigkeit von circa 0.2-0.3 m/s entspricht. Da die Reynoldszahl eine Funktion der Viskosität des Feeds ist und sich diese während des Prozesses ändert, werden lediglich Richtwerte für Re angegeben. Zu Beginn betrug die Re-Zahl etwa 6-8, zum Ende des Versuchs beträgt Re etwa 160-170.

Die 20 L-Vorlage wurde mit einer 60 Vol-% Ethylester / 40 Vol-% Wasser Emulsion gefüllt. Das Permeat wurde in einem separaten Behälter aufgefangen. Das Permeatventil war zu Beginn des Experiments geschlossen, mit Öffnen des Ventils startete der Versuch. Während des Versuchs erfolgten Probennahmen des Feeds (Ventil V-6) und des Permeats (V-33). Das Experiment wurde gestoppt, sobald im Permeatbehälter annähernd der gesamte Ethylester enthalten war. Beim Versuch handelte es sich somit um eine Batch-Aufkonzentrierung des Wassers durch Entzug der Organikfraktion. Mit Versuchsende betrug die Ethylesterkonzentration in der Vorlage lediglich noch circa 5 Vol-%.

Mit der Messdatenverarbeitung an der Technikumsanlage wurde der Feeddruck, der Retentatdruck, die Prozesstemperatur und die Masse in der Vorlage über der Prozessdauer aufgezeichnet. Aus diesen Prozessdaten wurde der TMP, der Fluss und die Permeabilität berechnet.

5.2.2.2 Ergebnisse der Untersuchungen

Bild 72 enthält die Prozessdrücke (p_F , p_R als Relativdruck, p_{tm} als Absolutdruck) über der relativen Versuchsdauer, in Bild 73 ist die Permeabilität für den Ethylester aufgetragen. Die Permeabilität reduziert sich sukzessive mit Verringerung des Volumenanteils des Ethylester im Feed. Eine Zusammensetzung bis maximal 80 Vol-% Wasser im Feed scheint für die organophile Mikrofiltration am geeignetsten zu sein, weil die hydrophobe Membranoberfläche unterhalb 20 Vol-% Ethylester nicht mehr komplett mit dem organischen Lösemittel bedeckt ist. Zu erkennen ist dies an dem Druckverlauf für den Retentatdruck ◇ (Bild 72), welcher sich sukzessive mit Verringerung der Ethylesterkonzentration im Feed anhebt.

Die maximale Ausbeute für die Emulsionsspaltung mittels oMF erzielt das Verfahren mit Zulauf-Zusammensetzungen oberhalb ca. 20 Vol-% Ethylester. Unter 20 Vol-% Ethylester und bis Versuchsende bricht die Ausbeute in der Crossflow-Betriebsweise zusammen, gleichbedeutend mit einem erhöhten spezifischen Energiebedarf zwischen 0.3-1.75 kWh/m³. Der Energiebedarf für die oMF ist jedoch immer noch deutlich geringer als für die klassische Crossflow-Filtration, die RIPPINGER 1992 mit 2 bis 20 kWh/m³ angibt. Zum Vergleich berechnet sich der spezifische Energiebedarf der oMF zwischen 60 Vol-% und 20 Vol-% Ethylester zu 0.04-0.3 kWh/m³ und ist somit außerordentlich niedrig.

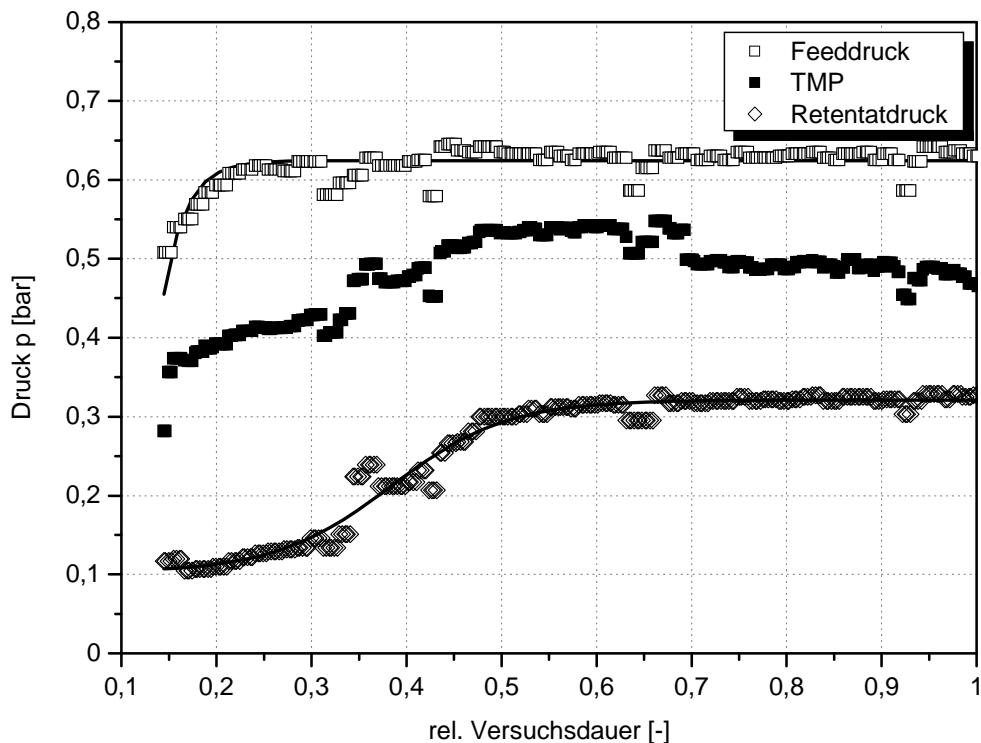


Bild 72: Prozessdrücke (Feed, Retentat, TMP) über der relativen Versuchsdauer bei einem Batch-Versuch zur Abreicherung von Ethylester (eigene Messungen).

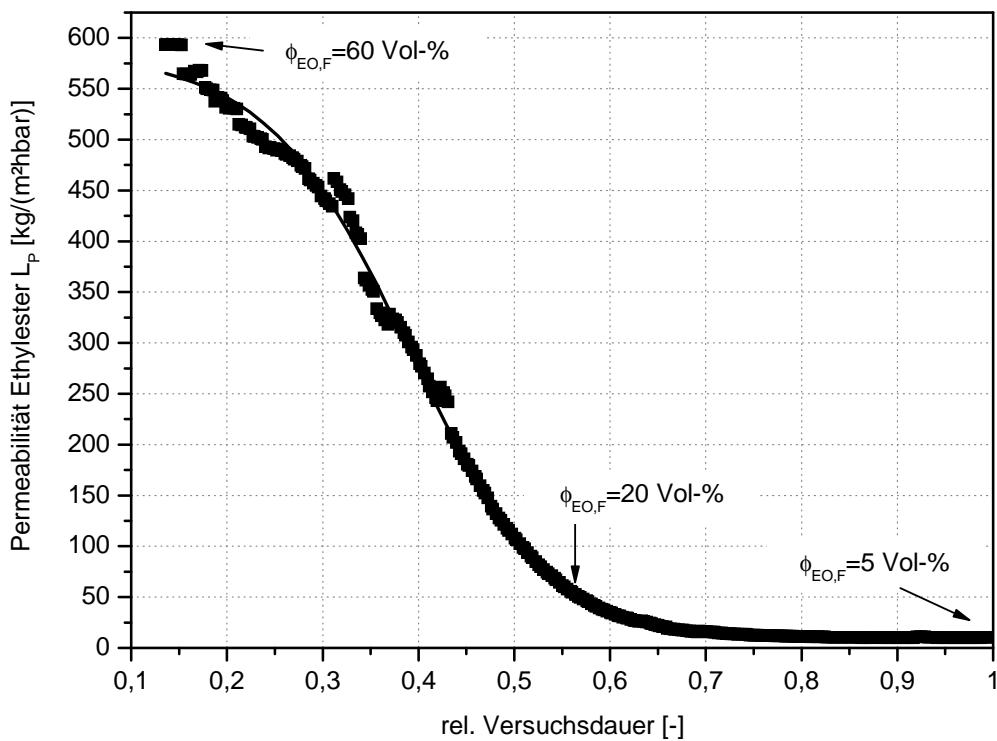


Bild 73: Permeabilität über der relativen Versuchsdauer bei einem Batch-Versuch zur Abreicherung von Ethylester (eigene Messungen).

In Bild 74 (nächste Seite) ist die Permeabilität sowie der Rückhalt über der Ethylesterkonzentration im Feed für dieses Experiment zusammengefasst. Die Permeabilität kann mit Bezug auf die Reinstoff-

permeabilität des Esters (Abs. 5.1.2.2, S.99) mit der folgenden Funktion (Boltzmann-Funktion) modelliert werden:

$$L_p(\phi_{EO,F}) = \frac{781}{1 + e^{\frac{(\phi-43)}{12}}} + 818 \quad \left[\frac{kg}{m^2 h bar} \right] \quad 5.1$$

Auffallend an der Auftragung nach Bild 74 ist, dass der Rückhalt mit steigendem Wasseranteil in der Emulsion (Feed) ansteigt. Entsprechend dem Zusammenhang von Tropfengrößenverteilungen und Emulsionszusammensetzung (Abs. 4.4.2.1, S.85) müsste der Rückhalt jedoch sinken, weil der Anteil kleinstter Wassertropfen mit steigendem Wasseranteil in der Emulsion zunimmt (vgl. Bild 53, S.85 und Bild 55, S.86 unter Beachtung der Argumentationen in dortigen Abschnitt). Da es sich um eine laminaire Strömung in den Hohlfasermembranen handelt ($Re \ll 2300$), werden kleinste Wassertropfen in der laminaren Grenzschicht von der Membran zurück in die Kernströmung transportiert. Zur Auflösung trägt gegebenenfalls der Tubular-Pinch Effekt bei (Abs. 2.3.2, S.24), entsprechende Berechnungen dazu erfolgen in Abschnitt 5.3.2 (S.122).

Der sinkende - aber immer noch ausgezeichnete - Rückhalt bei steigenden spezifischen Flüsse und hohen Ethylesterkonzentration wird vermutlich dadurch verursacht, dass die Wassermoleküle durch die Membran auf die Permeatseite mitgerissen werden. Dieser Sachverhalt wurde durch Langzeitversuche (Tabelle 14, oben) jedoch nicht bestätigt.

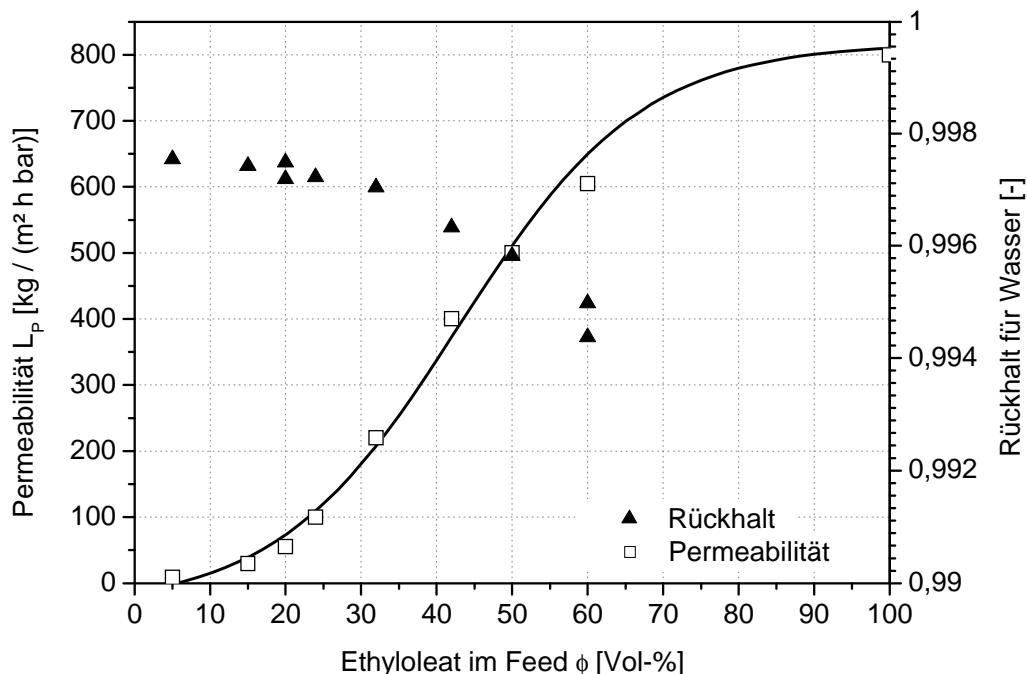


Bild 74: Permeabilität des Ethylesters und Rückhalt von Wasser (Permeatanalysen) als Funktion der Feedzusammensetzung der Emulsion (eigene Messungen).

Der Rückhalt der organophilen Mikrofiltrationsmembran gegenüber Wasser bewegte sich im Zuge des Experiments zwischen 99.4 % und 99.7 %. Das Verfahren unter Verwendung einer hydrophoben PP-Membran zeigt somit eine **ausgezeichnete Selektivität**. Hervorzuheben ist besonders, dass die hohe Selektivität bei zugleich **außerordentlich hohen Organikflüssen** erreicht wird.

Organophile Mikrofiltration zur Emulsionsspaltung

Im Anschluss an die Batch-Aufkonzentrierung erfolgte noch ein Versuch über einen längeren Zeitraum unter quasi stationären Bedingungen. Der Ethylester in der 20L-Vorlage wurde auf 60 Vol-% nachgeschräft und das Permeat wurde kontinuierlich in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Der spezifische Fluss wurde innerhalb der Versuchsdauer von ca. 96 h einige male per Ausliterung kontrolliert (1000 ml). Das ausgeliterte Filtrat kam zurück in die Vorlage. Am Ende des Versuchs wurde eine Permeatprobe (50 ml) entnommen. Gemäß Tabelle 14 verändert sich das Permeationsverhalten und der Rückhalt im Laufe dieses Langzeitversuchs nicht.

Tabelle 14: Permeabilität und Rückhalt des Langzeitversuch zur Trennung der Ethylester-Wasser Emulsion mittels organophiler Mikrofiltration (eigene Messungen).

Batch-Versuch	26 h	58 h	96 h
600 kg/(m ² hbar) R=99.4% (0.2 Vol-% H ₂ O im Permeat)	593 kg/(m ² hbar)	597 kg/(m ² hbar)	603 kg/(m ² hbar) R=99.8% (0.08 Vol-% H ₂ O im Permeat)

Zu Veranschaulichung der Leistungsfähigkeit der organophilen Mikrofiltration zur Trennung einer Emulsion aus Ethylester und Wasser enthält Bild 75 ein Foto der Proben des milchigen Feed und Retentat sowie des absolut klaren Permeats (Ethylester). Das Foto wurde mit Gemischen aus der Startphase der Untersuchungen aufgenommen (Feed: ca. 50 Vol-% Ethylester).

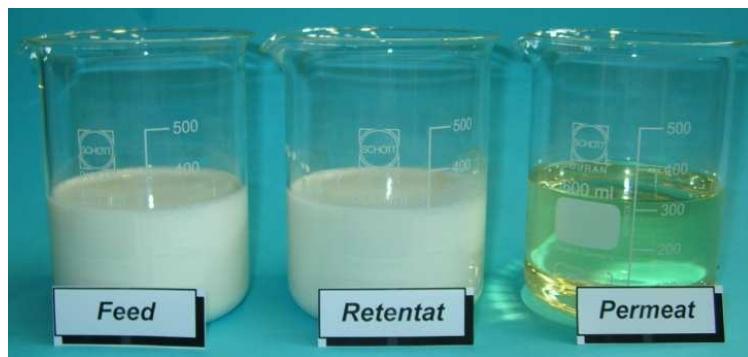


Bild 75: Foto der w/o-Emulsionen aus Ethylester und Wasser (Feed, Retentat) und des Permeats (reiner Ethylester).

5.2.3 Rückhalt in Abhängigkeit des transmembranen Druckes

Mit Erhöhung des transmembranen Druckes ist zu erwarten, dass es zu einem Phasendurchbruch von Wasser bzw. beider Phasen (Wasser / Ethylester) kommt. Weil über die Tröpfchengrößeverteilung keine Informationen vorliegen, soll dieses Experiment Klarheit über den Durchbruchsdruk geben. Von Interesse ist der Rückhalt von Wasser in Abhängigkeit des transmembranen Druckes.

Dazu wurde das in Abs. 5.2.2 durchgeführte Experiment wiederholt, jedoch nun mit stufenweiser Erhöhung des TMP und vollständiger Rückführung des Permeats. Die Feedzusammensetzung betrug im Mittel ca. 60 Vol-% Ethylester in 40 Vol-% Wasser (*Ausnahme: lokale Zusammensetzung über der*

Membran). Die Konditionierung der Membran wurde gemäß Abs. 5.2.1 durchgeführt. Die Bestimmung der Permeabilität wurde pro Druckstufe durch Ausliterung durchgeführt.

Das Ergebnis dieser Messreihe ist in Bild 76 zu sehen. Ein transmembraner Druck von circa 1.6 bar führt zu einem Phasendurchbruch von Wasser. Der Wasseranteil im Permeat beträgt dann 18.5 Vol-% und der Rückhalt fällt auf Werte von 54.8 %. Auffallend ist, dass sich mit Durchbruch der Wasserphase auch der Fluss bzw. die Permeabilität drastisch änderte. Die Permeabilität geht um annähernd den Faktor 10 zurück, sobald die Emulsion durch die hydrophobe Membran permeiert.

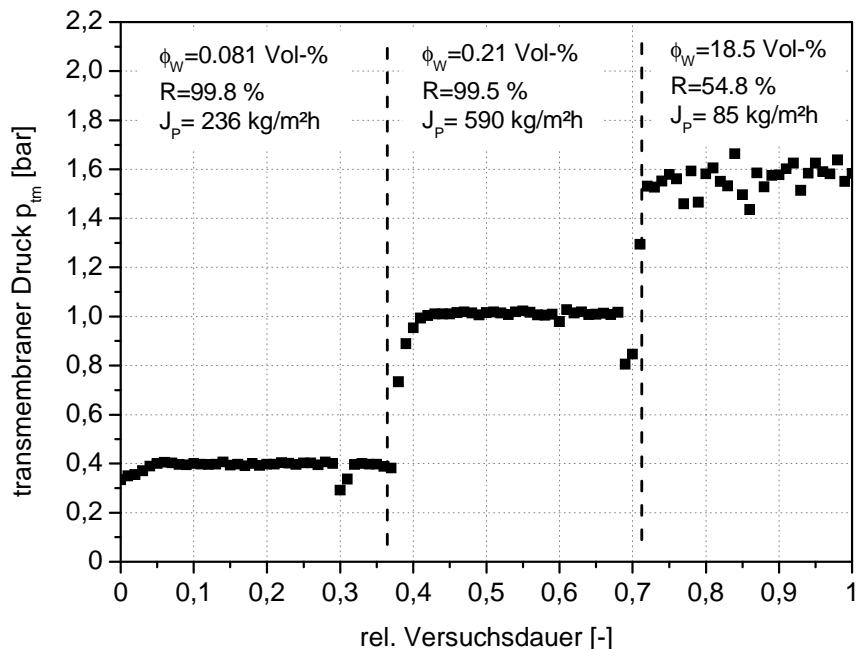


Bild 76: Untersuchung des Rückhalts von Wasser aus einer Ethylester-Wasser Emulsion mittels organophiler Mikrofiltration in Abhängigkeit des transmembranen Druckes über der relativen Versuchsdauer bei 25 °C (eigene Messungen). PP-Membran, 0.2 µm.

Der Grund ist, dass die Adhäsion (Haftung) in Anwesenheit von Wasser in den Membranporen um ein Vielfaches anwächst. Der Emulsion steht dadurch ein deutlich größerer Transportwiderstand gegenüber, weil die Wassermoleküle auf der hydrophoben inneren Oberfläche der PP-Membran schlechter gleiten als die Ethylestermoleküle.

Der transmembrane Druck bei der organophilen Mikrofiltration sollte 1 bar möglichst nicht überschreiten, das Verfahren ist somit ein Niederdruckverfahren. Sofern die Volumenanteile der lipophilen Phase 60 Vol-% und mehr betragen, sollten transmembrane Drücke über 1 bar möglich sein. Während mit Wasseranteilen von >20 Vol-% in der Emulsion der TMP gegebenenfalls deutlich unter 1 bar reduziert werden muss.

5.2.4 Emulsionsspaltung mit hydrophobisierter Keramikmembran

Die Untersuchung erfolgte in der Crossflow-Betriebsweise und die Prozessparameter wurden für Vergleichszwecke an die Experimente mit der PP-Membran angepasst (Abs. 5.2.2, Abs. 5.2.3). Als Sollwert für die Regelung des Versuchs wurde ein konstanter TMP vorgegeben. So betrug die Überströmungsgeschwindigkeit im Mittel zwischen 0.2-0.4 m/s. Das Feed setzte sich zu Beginn der Messreihe aus ca. 60 Vol-% Ethylester / 40 Vol-% Wasser zusammen, gegen Versuchsende betrug die Zusammensetzung ca. 50 Vol-% Ethylester / 50 Vol-% Wasser. Das Permeat wurde nicht in die Vorlage zurückgeführt, daher konnte der Fluss mittels Prozesswaagenauswertung (Technikumsanlage) berechnet werden. Bei der Membran handelte es sich um eine PPG-modifizierte Keramikmembran (Al_2O_3) mit $d_{\text{Pore}}=0.2 \mu\text{m}$ und $A_M=0.8 \text{ m}^2$. Der Wasserfluss der Membran wurde mit L_P ca. $40 \text{ L/m}^2\text{hbar}$ festgestellt. Die Membrankonditionierung erfolgte gemäß Abs. 5.2.1.

Das Ergebnis der Messreihe mit der PPG-modifizierten Membran ist in Bild 77 zu sehen. Aufgetragen ist der spezifische Fluss (\square) und der transmembrane Druck (\blacksquare) über der relativen Versuchsdauer. In unregelmäßigen Intervallen erfolgten Probennahmen des Permeats, mit den angegebenen Zusammensetzungen (Volumenbruch $\phi_{P,W}$ im Permeat). Der TMP wurde im Laufe des Experiments nahezu verdoppelt (ca. 0.7 bar \rightarrow ca. 1.4 bar) um den Flussrückgang entgegen zu wirken. Gegen Versuchsende wurde der TMP auf das Ausgangsniveau gesenkt, der Fluss pendelte sich auf ein konstantes Niveau ein (—).

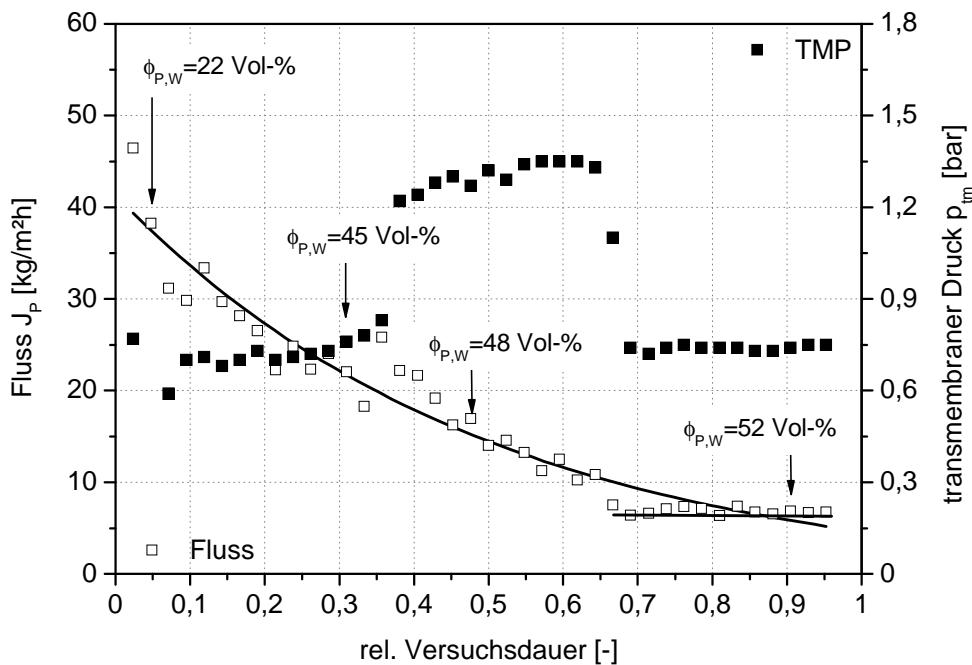


Bild 77: Untersuchung der Emulsionsspaltung einer Ethylester-Wasser Emulsion mit einer PPG-modifizierten Keramikmembran ($d_{\text{Pore}}=0.2 \mu\text{m}$) bei 25 °C (eigene Messungen).

Der Versuch zeigt deutlich, dass sich der Wassergehalt im Permeat und damit in der Membran sukzessive erhöht und der Fluss sich immer weiter reduziert. Wie bei der Untersuchung in Abs. 5.2.3 mit der PP-Membran ebenfalls festgestellt, liegen die Flüsse durch die Copermeation von Wasser und

Ethylester deutlich unter der jeweiligen Reinstoffpermeabilität (Bild 62, Bild 66). Der Wasseranteil im Permeat beträgt am Versuchsende in etwa dem Wasseranteil der Feedzusammensetzung 52 Vol-%. Die PPG-modifizierte Keramikmembran zeigt in diesem Experiment keinerlei Selektivität und eignet sich daher nicht für eine Emulsionsspaltung. Ein ergänzendes Experiment mit dieser Membran in Anwesenheit von Biomasse und Biotensid wird in Abs. 5.2.6 (Tabelle 15, S.118) dokumentiert.

5.2.5 Emulsionsspaltung in Anwesenheit von Tensiden

Ziel des Experiments ist die Untersuchung des Einflusses von Tensiden auf die Trennwirkung bei der Emulsionsspaltung mittels organophiler Mikrofiltration. Tenside nehmen in mancherlei Hinsicht Einfluss auf die Trennung einer Emulsion mittels Membranen. Zum einen adsorbieren sie auf der Membranoberfläche (Abs. 4.4.2.2, S.87) und verändern dadurch deren Oberflächeneigenschaften [KAUFMANN 2008] und zum anderen verschiebt sich die Tröpfchengrößeverteilung in einer Emulsion hin zu kleinen und kleinsten Wassertropfen (Abs. 4.4.2.1). Dem steht jedoch die kritische Tropfengröße gegenüber. Bei der PP-Membran mit 0.2 µm Porenweite beträgt $d_{T,krit.}=0.5$ µm (Tabelle 11, S.82), die sich in Anwesenheit von Tensiden weiter vergrößert.

Als Tensid wurde ein 20-25 %-iges Gemisch von Rhamnolipiden R1-R4 verwendet [JENEIL 2001]. Diese anionischen Biotenside (siehe Bild 78) sind vielversprechende Alternativen zu den petrochemisch gewonnenen Tensiden und werden auf Basis von NawaRo mittels mikrobieller Fermentation mit *Pseudomonas aeruginosa* herstellen [GRUBER ET.AL. 1993, WULLBRANDT 1997, LEITERMANN 2008].

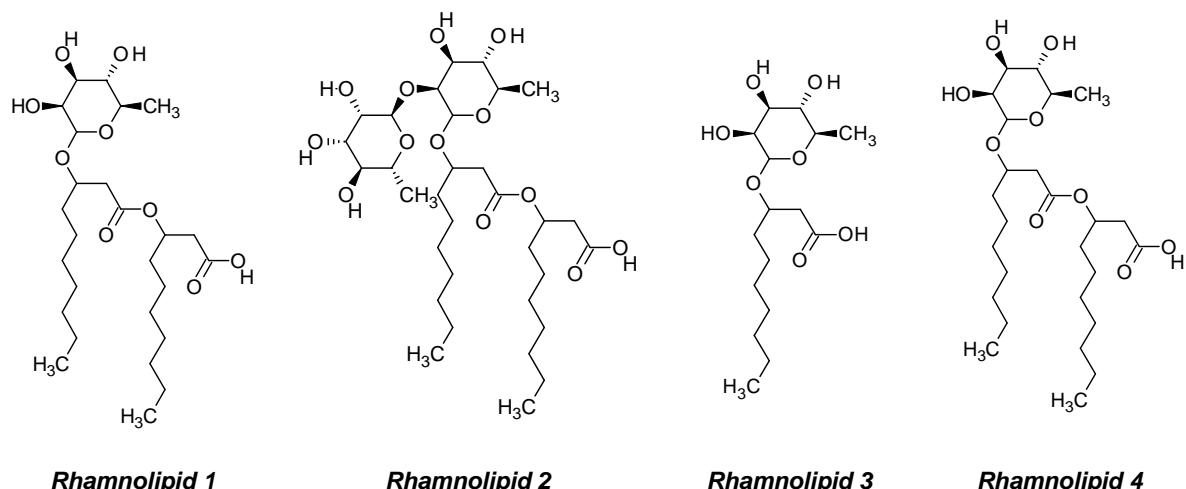


Bild 78: Strukturformal der Rhamnolipide die von dem Mikroorganismus *Pseudomonas aeruginosa* gebildet werden [LANG UND TROWITZSCH-KIENAST 2002].

Rhamnolipide gehören wegen der sehr kleinen CMC und der geringen Oberflächenspannung zu den effektivsten Tensiden. Die CMC bewegt sich abhängig vom Rhamnolipid, Ionenstärke und pH-Wert zwischen 2 und 200 mg l⁻¹ [ÖZDEMİR ET.AL. 2004, HELVACI ET.AL. 2004]. Die Oberflächenspannung wird dabei auf Werte zwischen 25 und 40 mN m⁻¹ verkleinert und die Grenzflächenspannung gemessen gegen Hexadecan auf Werte unter 1 mN m⁻¹ verringert. Zur Erreichung der minimalen Oberflächenspannung werden mitunter nur etwa 10 mg l⁻¹ benötigt. Der HLB-Wert der Rhamnolipide beträgt etwa

9.5 [KOSARIC 1996]. Eine weitere wichtige Eigenschaften der Rhamnolipide ist ihre Fähigkeit auch extrem hydrophobe Oberflächen wie die von PP oder PTFE soweit zu benetzen, dass der Randwinkel kleiner als 90° wird. Das Zetapotenzial der Rhamnolipide ist vom pH-Wert abhängig und beträgt etwa -50 mV bei pH 6-8 bzw. +25 mV bei 3-4 [SARTOR UND MOHRDIECK 2007].

5.2.5.1 Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen erfolgte in der Crossflow-Betriebsweise unter quasi stationären Bedingungen. Die Prozessparameter wurden an die Untersuchung aus Abs. 5.2.2 angepasst. Der Volumenanteil des Ethylesters betrug bei diesem Experiment ca. 60 Vol-% und wurde nicht verändert. Dazu wurde Permeat kontinuierlich in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Die Versuchsauswertung startete mit Zugabe des Rhamnolipids in die Vorlage der Technikumsanlage. Der pH-Wert wurde zu pH 6.6 bestimmt.

Der spezifische Fluss wurde regelmäßig via Ausliterung gemessen (1000 ml) und das ausgeliterte Filtrat anschließend zurück in die Vorlage verlegt. Der Rückhalt wurde mittels regelmäßiger Permeatproben (ca. 50 ml) ermittelt. Die Untersuchung wurde auf 25 °C thermostatisiert. Die Versuchsdauer betrug ohne Unterbrechung ca. 120 h. Es wurde die PP-Membran (0.2 µm) aus Ab. 5.2.3 eingesetzt, die vor dem Experiment neu konditioniert wurde. Als Sollwert für die Regelung der Überströmung wurde ein konstanter Massenstrom von 400 kg/h vorgegeben. Zwischendurch wurde dieser auf 600 kg/h erhöht. Die mittlere Überströmungsgeschwindigkeit betrug zwischen 0.2-0.3 m/s, was einer Re-Zahl von etwa 6 bis 8 entspricht (Bestimmung der Viskosität gemäß Auftragung in Bild 71, S.104).

5.2.5.2 Ergebnisse der Untersuchung

Das Biotensid muss die Ursache für den starken Flussrückgang sein (Bild 79, oben). Ausgehend von den Untersuchungen aus Abs. 4.4.2.2 adsorbieren die Rhamnolipide auf der PP-Oberfläche (Bild 56). Das Zetapotenzial der PP-Membran (Bild 57) ist bei dem neutralen pH negativ, die der Rhamnolipide ebenfalls. Nach dieser Maßgabe sollte keine Adsorption stattfinden, weil sich die elektrokinetischen Potenziale abstoßen. Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Membranoberfläche und Rhamnolipidschwanz müssen daher größer sein als die der elektrostatischen Abstoßung. Eine pH-Verschiebung verstärkt die Tensidadsorption aufgrund ungleichnamiger Potenziale noch weiter [KAUFMANN 2008]. Der Flussrückgang ist somit eine Folge der Hydrophilisierung der Membranoberfläche durch die Rhamnolipide.

Mit Erhöhung des transmembranen Drucks kann die Permeabilität geringfügig erhöht werden (Bild 79, unten)⁶. Die Rückspülung von frischem Ethylester führt zu einer relativen Zunahme von L_p von ca. 30-40%. Nach etwa 60 min fällt L_p auf einen nahezu stationären Wert ab (Bild 80, oben). Weder TMP-Erhöhung noch Rückspülung sind als Foulingkontrolle geeignet, da insbesondere die Rückspülung in einem Filtrationsprozess mit dem tensidhaltigen Permeat erfolgt.

⁶ Der transmembrane Druck wurde nicht weiter gesteigert, da dann mit einem Wasserdurchbruch gerechnet werden musste (siehe Untersuchung Abs. 5.2.3)

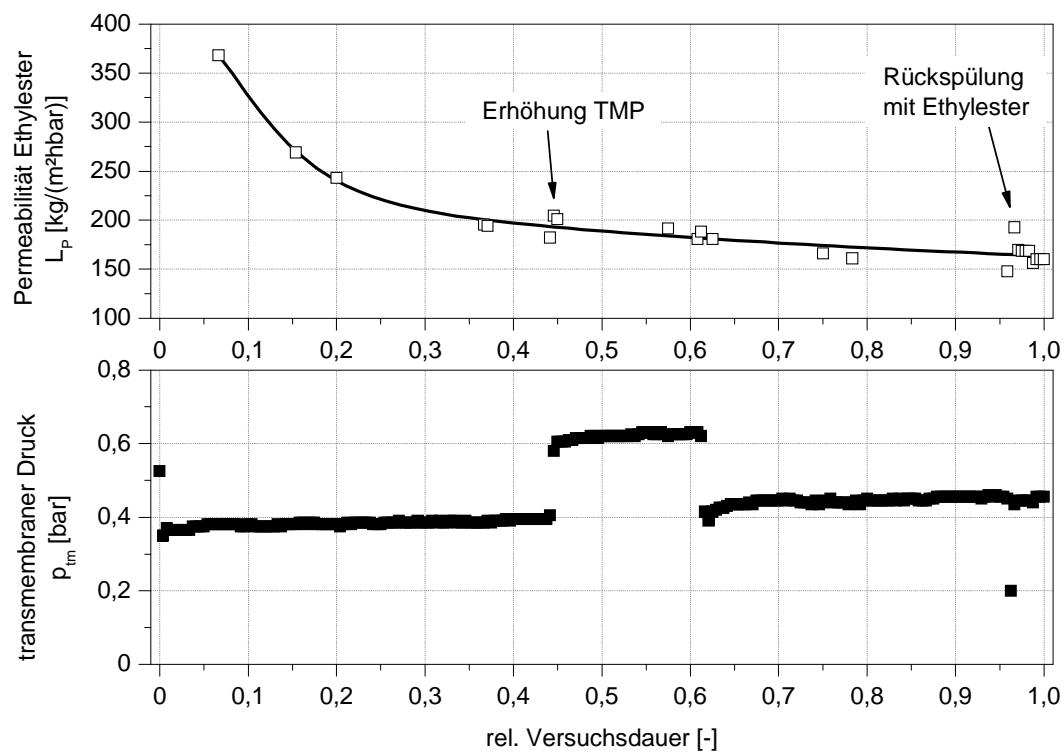


Bild 79: Permeabilität (□) und transmembraner Druck (■) bei der Emulsionsspaltung mittels oMF an Anwesenheit eines Tensids, aufgetragen über der relativen Versuchsdauer (eigene Messungen). Abschnitt 5.2.6 beinhaltet Versuche mit höherem TMP.

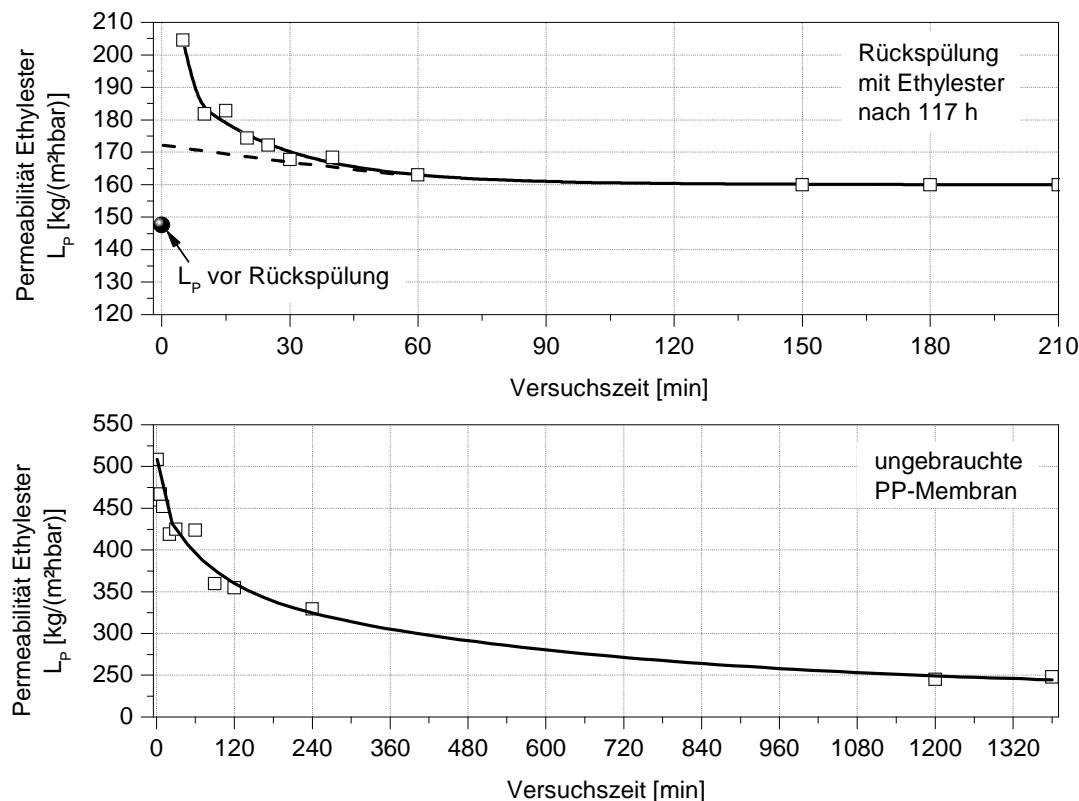


Bild 80: Permeabilität (□) über der Versuchsdauer. Oben: Verlauf von L_p nach der Rückspülung (117 h) entsprechend Bild 79. Unten: Permeabilitätsverlauf (□) einer neuen PP-Membran zur Messung der Foulingkinetik (eigene Messungen). $R_M + R_F(t) = 3.8 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$.

Organophile Mikrofiltration zur Emulsionsspaltung

Die Messung der Foulingkinetik mit dem Biotensid auf der PP-Membran wurde mit einer ungebrauchten Membran bestimmt (Bild 80, unten). Für L_P als Funktion der Zeit gilt folgende Beziehung:

$$L_{P,EO}(t) = 346 \frac{kg}{m^2 hbar} + 200 \frac{kg}{m^2 hbar} \cdot e^{(\frac{-t}{318min})} \quad [\frac{kg}{m^2 hbar}] \quad 5.2$$

Nach GADELLE ET.AL. 1996 führt die Anwesenheit von Lösungsmitteln bei Tensiden bereits unter der CMC zur Mizellbildung. Jedoch ist dieser Effekt nach KOSZWIG UND STACHE 1993 in Lösungsmitteln mit niedrigen Oberflächenspannungen (Alkohole, Amine, Ester etc.) nicht existent, außerdem erfolgt bei reinen Lösemitteln keine Grenzflächenadsorption. Das Biotensid sollte demnach in der w/o-Emulsion in monomerer Form im Ethylester und an der Grenzfläche Wasser/Ester vorliegen, sowie als RL-Mizelle im Wasser. Durch pH-Verschiebung ($pH 7 \rightarrow pH 4$) lassen sich die RL'e in ihre monomere Form in den Ethylester überführen. Der Effekt wird für die Tensidanalytik ausgenutzt (Abs. 3.2.4.3, S.62).

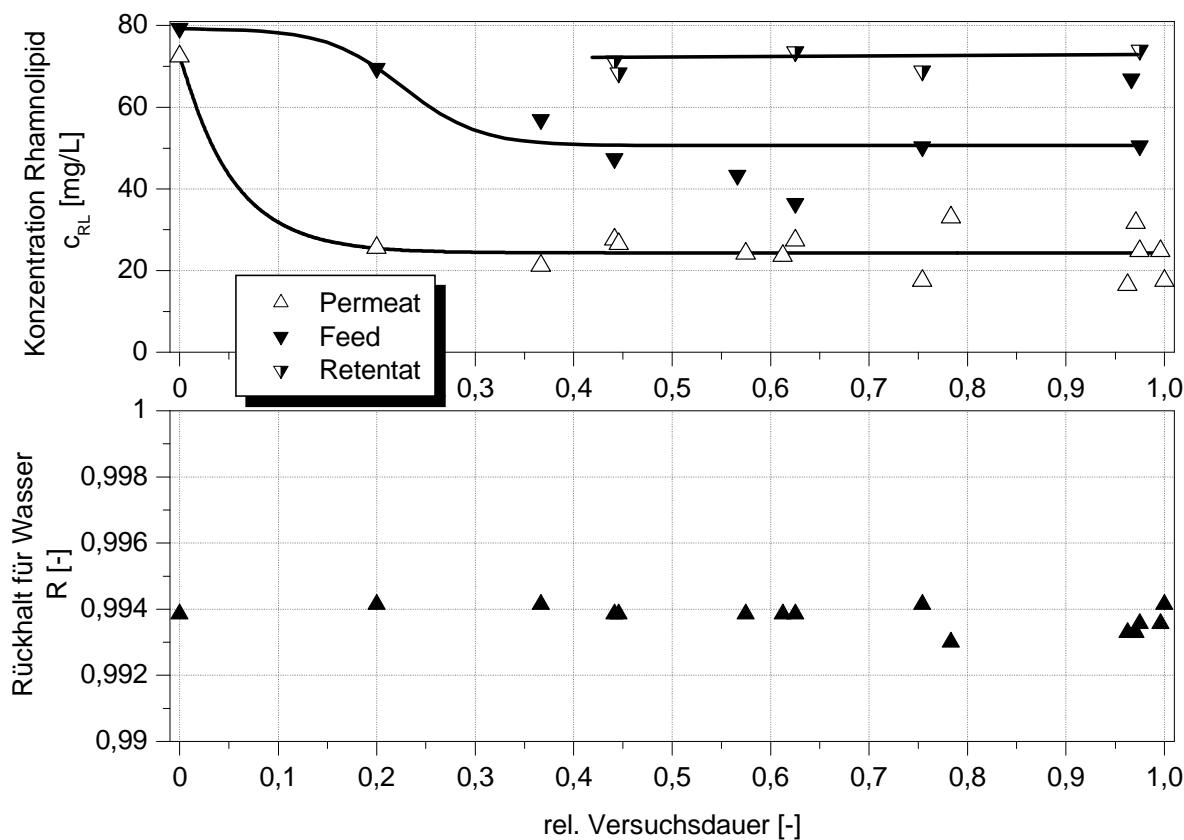


Bild 81: Rückhalt und Tensidkonzentration über der relativen Versuchsdauer der Untersuchungen nach Bild 87 (eigene Messungen).

Offen bleibt die Frage, weshalb sich zu Beginn der Untersuchung kein RL-Rückhalt feststellen lies. Die Konzentrationen in Feed und Permeat sind nahezu identisch ($c_F=80 \text{ mg/L}$, $c_P=73 \text{ mg/L}$), vgl. Bild 81, oben. Die Membranporen sind mit $0.2 \mu\text{m}$ für die Retention des Rhamnolipids und möglicher Mizellen deutlich zu groß. Der Rückhalt gegenüber dem Biotensid korreliert jedoch mit dem starken Flussrückgang für den Ethylester (Bild 79, oben). Da letzterer auf die Tensidadsorption zurückgeführt wird, besteht ein Zusammenhang zwischen Tensid-Adsorption und Tensid-Rückhalt. Dies wurde auch

von KAUFMANN 2008 in umfangreichen experimentellen Studien zur Membranfiltration nachgewiesen. Der Rückhalt des Biotensids nach Bild 81 (oben) ist darüber hinaus auf die pH-Wert abhängige Verteilung des Tensids in Wasser / Ethylester zurückzuführen.

Gemäß der Tropfengrößenverschiebung in einer Emulsion - infolge der Anwesenheit der Tenside - wurde erwartet (Abs. 4.4.2.1), dass das oMF-Verfahren eine geringere Selektivität im Vergleich zu den vorangegangenen Experimenten ohne Tensid aufweist. Die Tensidasorption vergrößert den kritischen Tropfendurchmesser der Membran (Hydrophilisierung, vgl. Tabelle 11, S.82) und reduziert infolge davon den Rückhalt gegenüber Wasser (Abs. 4.4.2.3, Glg. 4.11, S.89).

Der Wasserrückhalt mit der organophilen Mikrofiltration bei niedrigen TMP's ist von den Biotensiden unbeeinflusst und bewegt sich bei allen Experimenten um 99.4 % (siehe Bild 81, unten). Die Selektivität des organophilen Verfahrens bleibt selbst bei Anwesenheit von hocheffektiven Tensiden außerordentlich hoch. Die visuelle Kontrolle der Proben ist identisch mit jener aus Bild 75 (S.108).

5.2.6 Emulsionsspaltung in Anwesenheit von suspendierten Partikeln

Für die Untersuchung des Einflusses von suspendierten Partikeln auf die organophile Mikrofiltration wurde ein Modellorganismus benutzt. Die Wahl fiel auf Hefen, da diese Mikroorganismen detailliert beschrieben und leicht zu handhaben sind. Bei der Hefe handelte es sich um einfache im Handel beziehbare Frischbackhefe (*saccharomyces cerevisiae*), der Uniform GmbH, Werne. Die durchschnittliche Größe der Hefen beträgt 2 bis 15 µm [WEIGL 2004], das Maximum der Größenverteilungsdichte liegt bei 5 µm [SARTOR 2006]. Mit PP-Membranen der Porengröße 0.2 µm werden die Hefen daher vollständig zurückgehalten.

5.2.6.1 Versuchsdurchführung

Die Hefen wurden über Nacht in der 20 L-Vorlage mit 20 g/L LB-Medium unter ständigem Rühren vorkultiviert. Die Sauerstoffversorgung betrug ca. 0.2 vvm. Als Sollwert für die Biomassekonzentration in der Emulsion wurden ca. 30 g cdw/L gewählt (entspricht dem cdw in Hochzelldichtefermentationen). Mögliche Einflüsse auf die oMF sollten so leicht zu identifizieren sein.

Die Untersuchung erfolgte in der Crossflow-Betriebsweise unter quasi stationären Bedingungen. Der Volumenanteil des Ethylesters betrug ca. 60 Vol-% (Vorlage) und wurde nicht verändert (Permeat-rückführung). Der Emulsion wurden Rhamnolipide zugegeben ($c_{RL,F} \approx 55 \text{ g/L}$). Mit Beginn des Experiments wurde der pH-Wert auf pH 4.5 mittels 1 molarer HCl eingestellt. Der pH-Wert von 4 wurde vermieden, da bei der PP-Membran die Adsorption der Rhamnolipide in diesem Fall begünstigt ist (siehe Abs. 4.4.2.2, S.87).

Der spezifische Fluss wurde via Ausliterung gemessen (1000 ml), der Rückhalt über regelmäßige Permeatentnahme (ca. 50 ml). Die Untersuchung wurde auf 30 °C thermostatisiert. Die Untersuchungsdauer betrug ca. 16 h, ohne Unterbrechung. Als Membran wurde die PP-Membran der Porenweite 0.2 µm aus Abschnitt 5.2.5 eingesetzt und vor dem Experiment mit frischen Ethylester konditio-

niert. Als Sollwert für die Regelung der Überströmung wurde zu Beginn der Untersuchung ein konstanter Massenstrom von 400 kg/h vorgegeben ($w_{\text{mittel}}=0.2 \text{ m/s}$, $Re=6$). Der transmembrane Druck von ca. 0.9 bar wurde mit dem Drosselventil V-18 eingedrosselt (siehe Bild 28, S.51).

5.2.6.2 Ergebnisse der Untersuchung

Auf der Permeatseite konnten im Laufe des gesamten Experiments keine Hefen nachgewiesen werden. Bild 82 enthält den Verlauf der Permeabilität und des transmembranen Drucks über der relativen Versuchsdauer. Die Permeabilität pendelt sich auf einen konstanten Wert von ca. 140 kg/(m²hbar) recht schnell ein. Infolge der Vorgeschichte der PP-Membran (adsorptives Fouling) wurde dies so erwartet. Die Anwesenheit der Hefen hat scheinbar keinen weiteren Einfluss auf das Permeabilitätsverhalten. Ein zusätzliches Fouling durch die Hefen scheint zudem unwahrscheinlich, da im Falle der Hefen eine elektrokinetisch optimierte Membranauswahl gute Übereinstimmungen zum Fouling liefert [SARTOR ET.AL. 2008]. Im vorliegenden Fall besitzt die PP-Membran als auch die Hefen ein negatives Zetapotenzial. Der organophilen Mikrofiltration liegt außerdem die Modellvorstellung zugrunde, dass die suspendierten Hefen – oder allgemein Mikroorganismen - im Idealfall nicht an die Membran gelangen.

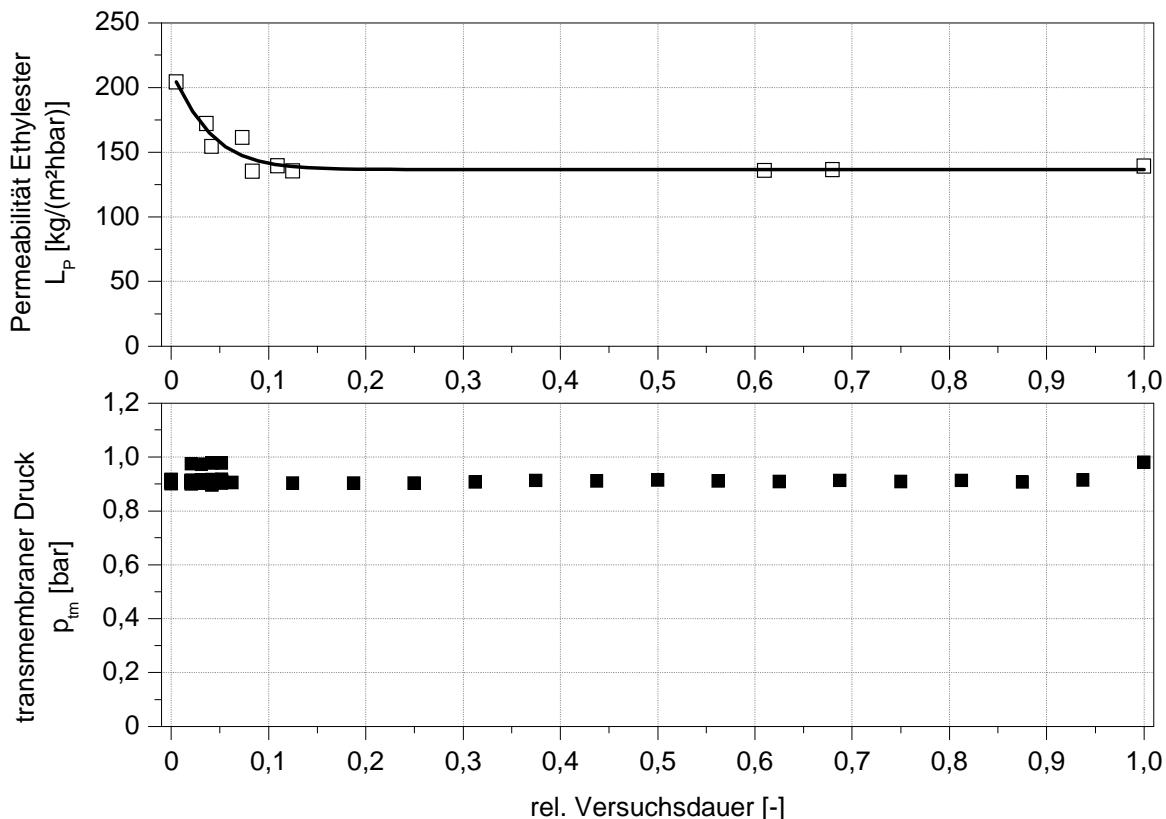


Bild 82: Permeabilität und transmembraner Druck über der relativen Versuchsdauer bei der Emulsionsspaltung in Anwesenheit von Biomasse (Hefen, ca. 30 g cdw/L). Eigene Messungen.

Bild 83 enthält die RL-Konzentration im Permeat (oben) und den Rückhalt von Wasser (unten) über der relativen Versuchsdauer. Aus den Auftragung des Rückhalts wird deutlich, dass die Hefen keinen Einfluss auf die Selektivität des Verfahrens haben. Das gewonnene Permeat in diesem Versuch war absolut klar.

Die Konzentration der Rhamnolipide im Feed ($c_{RL,F} \approx 55 \text{ g/L}$) veränderte sich über der Versuchsdauer nur unwesentlich. Durch die pH-Verschiebung ins Saure liegen die RL's in monomerer Form im Ethylester vor und werden mit dieser Phase durch die Membranporen transportiert. Dies ist deutlich an der mittleren RL-Konzentration im Permeat erkennbar ($c_{RL,P} \approx 50 \text{ g/L}$), siehe Bild 83, oben.

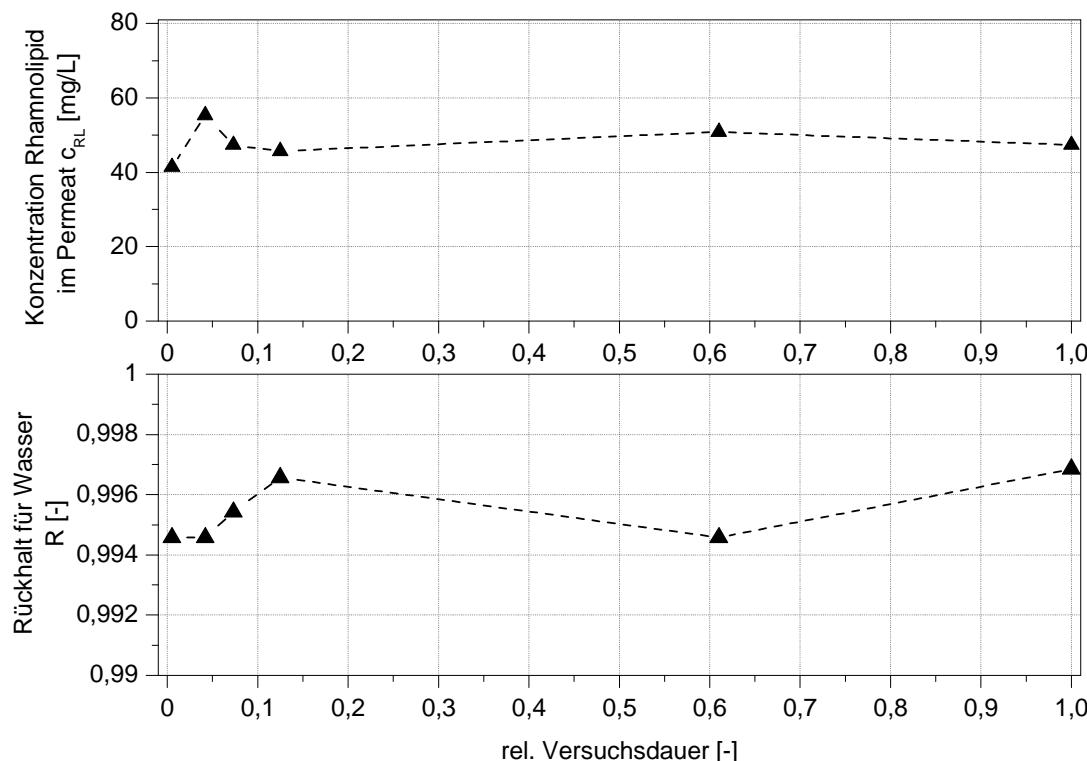


Bild 83: Tensidkonzentration (oben) und Rückhalt des Wassers (unten) über der relativen Versuchsdauer bei der Untersuchung der Emulsionsspaltung in Anwesenheit von Hefen (30 g cdw/L). Eigene Messungen.

Ein an das oben durchgeführte Experiment anschließender Test mit einer PPG-modifizierten Keramikmembran kam überraschend zu den in Tabelle 15 aufgeführten Ergebnissen. Während sich in Abs. 5.2.4 die hydrophobisierte Keramikmembran für die Emulsionsspaltung als nicht geeignet erwies, zeigte dieser abschließende Versuch ein vollkommen anderes Ergebnis. Im Vergleich zur PP-Membran ($L_p \approx 140 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{hbar})$) erreicht die hydrophobisierte Keramikmembran bei weitem nicht deren Fluss, jedoch vergleichbare Selektivitäten und vergleichbares Permeationsverhalten für das Biotensid.

Tabelle 15: Ergebnisse der Emulsionstrennung bei T=30 °C mit einer hydrophobisierten Keramikmembran (Abs. 4.2.2.2, S.72). Stoffsystem: Ethylester/Wasser + 55 g/L Rhamnolipid + Hefen (30 g cdw /L). TMP=0.9 bar. Eigene Messungen.

Versuchsdauer [min]	Permeabilität [kg/(m²hbar)]	Wassergehalt des Permeats [Vol-%]	RL-Konz. Permeat [mg/L]	Rückhalt R [-]
5	12,7	0,15	46,1	0,996
30	12,5	0,28	44,8	0,992
40	11,7	0,13	37,9	0,996
55	12,3	0,16	43,4	0,995
180	8,5	0,28	47,8	0,992

Eine mögliche Erklärung können nur die Biotenside liefern, die auf der Keramikoberfläche adsorbieren und diese neben den PPG-Molekülen fortschreitend hydrophobisieren. Zu Vergleichszwecken wurde ein Versuch mit der silan-hydrophobisierten Monokanalmembran (vgl. Abs. 5.1.1.1) durchgeführt. Bei diesem Test konnte ein Ethylester-Fluss erst bei transmembranen Drücken oberhalb ca. 5 bar erzielt werden. Die Permeabilität beträgt dann um $200 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{hbar})$, die jedoch mit deutlich schlechteren Permeatqualitäten (ca. 5 Vol-% Wasser im Permeat) erkauft wird. Weitergehende Experimente zur Verifizierung wären hier notwendig.

5.2.6.3 Ausblick auf eine fermentative Biotensidproduktion

Die Trennung der Produktionsorganismen (z.B. *Pseudomonas aeruginosa*, Ø=0.6-0.8 µm, L=1.2-2.6 µm) von den Biotensiden - Rhamnolipiden (Stoke-Ø 1-1.5 nm) - mittels Größenausschluss (Oberflächenfiltration, Membranfiltration) ist sehr schwierig. In der von GRUBER ET.AL. 1993 untersuchten Membranfiltration wurden das Membranfouling durch Rückspülung mit einer Frequenz von 3 h^{-1} minimiert. Es wurde aufgezeigt, dass sich der Rückhalt der Rhamnolipide über den pH-Wert steuern lässt, so dass eine batchweise Aufarbeitung einer basischen Fermenterlösung prinzipiell möglich ist.

SARTOR UND MOHRDIECK 2007 untersuchten die elektrokinetisch optimierte Tiefenfiltration. Das Verfahren sollte als Vorfiltrationsstufe zur Abtrennung der Mikroorganismen eingesetzt werden. Aus der vorbereinigten Fermentationsbrühe kann in nachfolgenden Prozessstufen das Rhamnolipid isoliert werden. Infolge der Mobilitäten der *Pseudomoas aeruginosa* im Tiefenbettfilter, fanden sich im Filtrat nach einer Durchbruchszeit von ca. 30 min jedoch die Mikroorganismen und die Rhamnolipide. Zufriedenstellende verfahrenstechnische Lösungen für die kontinuierliche Produktisolierung konnten somit weder von SARTOR UND MOHRDIECK 2007 (Tiefenfilter) noch von GRUBER ET.AL. 1993 (Ultrafiltration) erarbeitet werden.

Die obigen Ergebnisse zeigen, dass die organophile Mikrofiltration eine neuartige und vielversprechende Alternative für die Produktabtrennung von Rhamnolipiden aus Fermenterbrühen ist. Besonders dann, wenn - wie von LEITERMANN 2008 beschrieben- in den Prozessen triglyceridhaltige und hochviskose Kohlenstoffquellen in der Fermenterbrühe eingesetzt werden. Durch pH-Wert Verschiebung können die Biotenside in monomere Form in ein Lösungsmittel überführt werden. So lässt sich

der Leichtsieder Hexan als Lösemittel einsetzen um damit die RL's aus der Fermenterbrühe zu extrahieren. In Laborversuchen wurde beispielsweise der Hexanfluss der eigens entwickelten keramischen Membran (Abs. 4.2.2.2, S.72) zu 470 kg/m²h bei TMP 0.2 bar bestimmt. Für die PP-Membran mit 0.1 µm (Abs. 3.2.1.1, S.54) wurde der Hexanfluss zu 385 kg/m²h bei TMP 0.55 bar bestimmt.

Im Hinblick auf den Einsatz der oMF in einer fermentativen Biotensidherstellung wäre zunächst zu prüfen, ob in der Emulsion eingeschlossene Gasblasen nicht zum Creaming („Aufweißeln“) der Fermenterbrühe führen. Unter Creaming versteht man das scherverdickende Verhalten von Emulsionen durch zunehmende Tropfenzerkleinerung. Hohe Scherkräfte unterstützen eine fortlaufende Dispergierung und die sich ergebende Vergrößerung der volumenspezifischen Oberfläche erhöht den Fließwiderstand. Außerdem reagiert insbesondere der Produktionsstamm *Pseudomonas aeruginosa* verstärkt mit der Bildung von Polysacchariden (Alginat) [CHMIEL und MOHRDIECK 2005]. Alginat trägt zur Viskositätsausbildung infolge der stattfindenden Gelierung bei, so dass sich die Scherbelastungen zusätzlich erhöhen. Für ein Crossflow-Betriebsweise sollte eine Membran mit einem Innendurchmesser von deutlich über d_i=1.0 mm gewählt werden. Aus vergleichenden Messungen mit Gasaus tauschmembranen liegt die obere Grenze für die Schubspannungsbelastung für einen Prozess mit *Pseudomonas aeruginosa* bei $\tau_W^{max} \approx 10-20$ Pa [MOHRDIECK ET.AL. 2007b]. Das Aufweißeln der Emulsionen wäre ein KO-Kriterium für den Einsatz der im Crossflow betriebenen oMF in der Biotensidproduktion. Ein quasi Dead-End Verfahren (Abs. 5.3.4, S.126) sollte sich hier als geeigneter erweisen, was sich jedoch nur durch entsprechende Untersuchungen nachweisen lässt.

5.3 Verfahrenstechnische Reflexion der organophilen Mikrofiltration

5.3.1 Lokale Drücke und lokale Lösemittelflüsse

Bereits die ersten Untersuchungen zur Emulsionstrennung in der Crossflow-Betriebsweise aus Abs. 5.2.2 deuteten darauf hin, dass für den TMP und den lokalen Fluss in der Hohlfaser, infolge der Viskosität der Emulsion und des geringen Membranwiderstandes, nichtlineare Verhältnisse vorliegen. Auf der Basis der Daten aus den durchgeführten Experimenten aus Abs. 5.2.2 und Abs. 5.2.5 zeigt Bild 84 die Berechnungen des lokalen transmembranen Druckes in der eingesetzten PP-Hohlfasermembran (vgl. dazu die eigens hergeleiteten Gleichungen für die CF-Betriebsweise in Abs. 2.2.3). Die Berechnungen berücksichtigen nicht, dass sich die Viskositäten in der Hohlfaser über die Verfahrensstrecke verändern (Lösemittelabzug). Sie stellen Idealfälle dar; die Nichtlinearitäten sind real noch ausgeprägter.

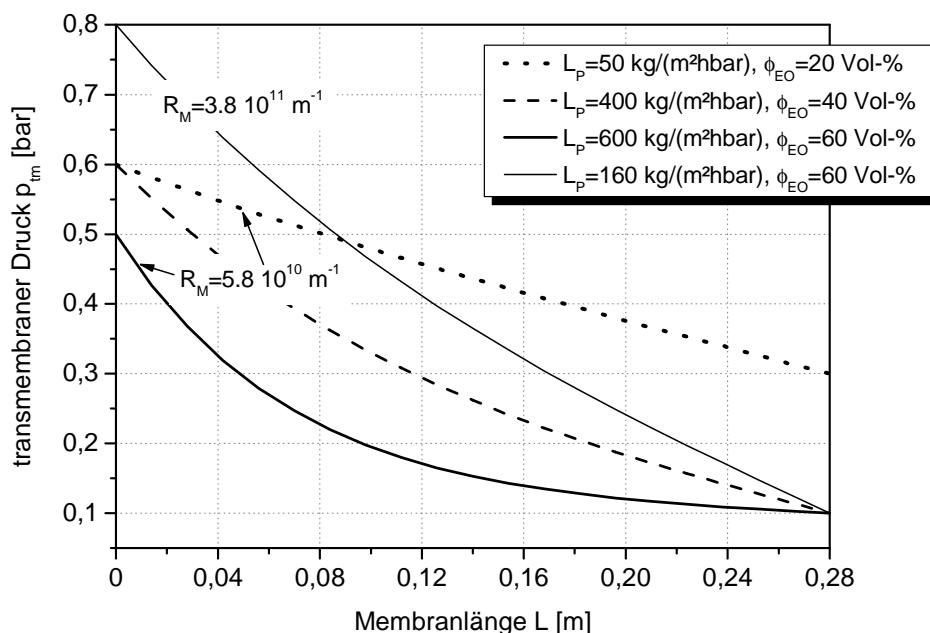


Bild 84: Berechnungen des lokalen transmembranen Druckes in der PP-Hohlfasermembran in Crossflow-Betriebsweise als Funktion der Permeabilität. Die Abschätzung der Viskositäten der Emulsion erfolgten wie in Abs. 5.2.2 beschrieben.

Der Druckverlust in der gegebenen PP-Hohlfaser ist nach Glg. 2.12 (S.17) abhängig von der Viskosität und dem Membranwiderstand. Bei den geringen Membranwiderständen der organophilen Mikrofiltration sind Nichtlinearitäten somit dominierend. Wie die Berechnungen mit variierenden Ethylesteranteilen besonders eindrücklich zeigen, tragen daneben hohe Viskositäten zu einem hohen Druckverlust in der Hohlfaser bei. Für Emulsionsspaltungen mit höher viskosen Gemischen muss in der Crossflow-Betriebsweise auf einen größeren Durchmesser der Hohlfaser zurückgegriffen werden oder das Zulaufgemisch wird von Außen zugeführt und die Permeation des Lösemittels erfolgt in die Hohlfaser.

Bild 85 enthält die Berechnungen der lokalen Flüsse J_p^{lokal} in der PP-Hohlfasermembran. Die Auftragungen zeigen, dass in der Crossflow-Betriebsweise der Fluss am Modulausgang zusammenbricht. Ein besonders drastischer Flussabfall über die Verfahrensstrecke der Membran liegt bei hohen Permeabilitäten vor (—). Wie bereits erwähnt, wird die Änderung der Viskosität nicht berücksichtigt, so dass die realen Verhältnisse noch ungünstiger sind.

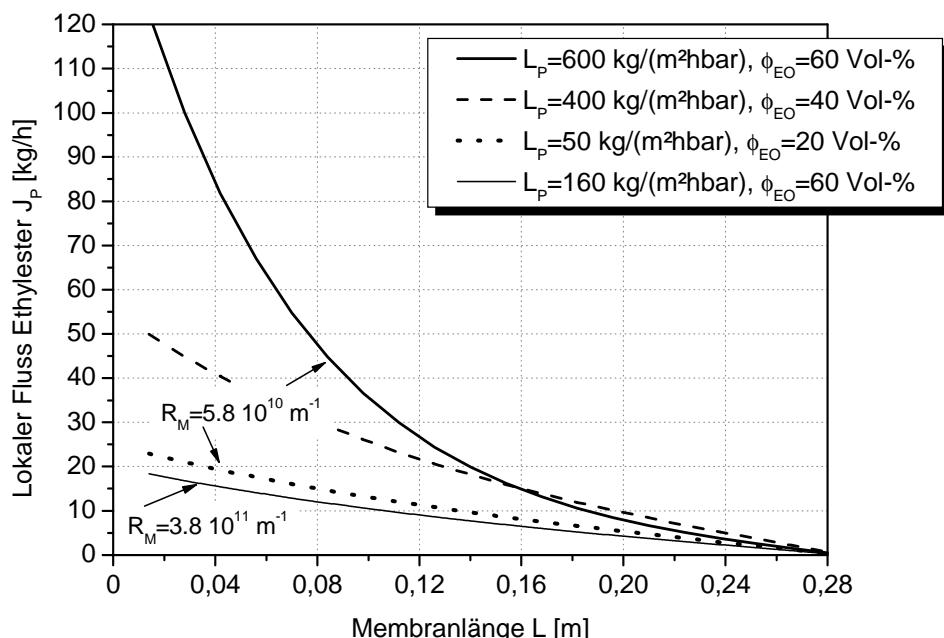


Bild 85: Berechnungen der lokalen Flüsse für den Ethylester in der PP-Hohlfasermembran in Crossflow-Betriebsweise als Funktion der Ethylesterkonzentration im Feed. Die Abschätzung der Viskositäten der Emulsion erfolgten wie in Abs. 5.2.2 beschrieben.

Am Verfahrensende (Modulausgang) nimmt der Wasseranteil in der Emulsion zu und es wird davon ausgegangen, dass sich die Größenverteilung der Wassertropfen verschiebt (koaleszieren). Das Wasser steht dann am Verfahrensende in unmittelbaren Kontakt mit der Membran. Daher darf retentatseitig der Druck nie den Durchbruchdruck für Wasser überschreiten. Die optimale Nutzung der organophilen Membran hängt von der Permeabilität und somit unmittelbar von der Emulsionszusammensetzung ab. Für geringe Organikanteile in einer Emulsion eignet sich die Crossflowfiltration, jedoch muss die Modullänge reduziert bzw. an das Trennproblem angepasst werden. Es stellt sich hier insbesondere die Frage, ob für die organophile Mikrofiltration zur Emulsionsspaltung mittels Crossflow-Betriebsweise nicht durch eine Dead-End-Betriebsweise ergänzt oder substituiert werden sollte.

5.3.2 Tubular-Pinch-Effekt und Koaleszenz

In Abs. 4.4.2.3 (S.88) wurde der theoretische Rückhalt auf Grundlage der Betrachtungen des kritischen Tropfendurchmessers abgeleitet (vgl. Bild 58). Aus allen Untersuchungen mit der Wasser/Ethylester-Emulsion geht hervor, dass der Rückhalt für die organophile Mikrofiltration in der Crossflow-Betriebsweise höher als der theoretische Rückhalt ist. Dem dahinterstehenden Effekt soll im Folgenden nachgegangen werden.

Berechnet man für zwei Ethylesteranteile (20 Vol-%, 60 Vol-%) den kritischen Filtratstrom und trägt diesen über dem Tropfendurchmesser der Emulsion auf, erhält man die Auftragung gemäß Bild 86. Für die Berechnungen von v_{krit} nach Glg. 2.26 wurde davon ausgegangen, dass kein Wasser im Permeat vorhanden ist ($c_{W,P} = 0$) und die KZP näherungsweise den Wert In (2) hat. Die Grenzschichtdicke wurde über die Leveque-Gleichung (Glg. 2.23) abgeschätzt.

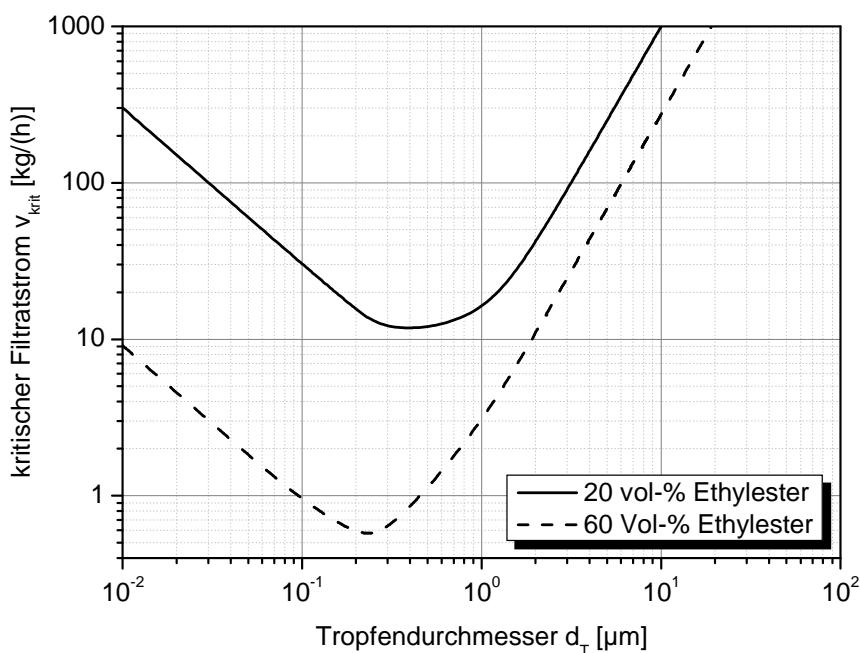


Bild 86: Kritischer Filtratstrom für die Crossflow-Betriebsweise der organophilen Mikrofiltration in Abhängigkeit der Tropfengröße des Wassers in der Emulsion.

Der kritische Filtratstrom für den Ethylester muss mit dem lokalen Fluss (siehe Bild 85) verglichen werden. Als kritischer Fall wird die Ethylesterkonzentration von 60 Vol-% in der Emulsion angesehen, weil dort kleinste Wassertröpfchen vorliegen. Der kritische Tropfendurchmesser der PP-Membran mit $d_{pore} = 0.2 \mu\text{m}$ beträgt $d_{krit}^T = 0.5 \mu\text{m}$ (Abs. 4.4.1). Bei bis zu 2/3 der Verfahrenslänge des Moduls ist der lokale Fluss hierzu größer als der kritische Filtratstrom. Sofern diese Tropfengrößen in der Emulsion existieren, werden diese zur Membranoberfläche transportiert und penetrieren durch die Membran. Wenn weiter davon ausgegangen wird, dass durch Entzug des Ethylesters die Wassertropfen über der Membranstrecke anwachsen, spielt der Tubular-Pinch Effekt für Tropfen mit $d_{krit}^T = 0.5 \mu\text{m}$ keine ausschlaggebende Rolle für den Rückhalt. Für die nicht retentierbaren Wassertropfen, d.h. $d_T < 0.2 \mu\text{m}$, kann der festgestellte Rückhalt jedoch sehr wohl auf den Tubular Pinch Effekt zurückge-

führt werden. Insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass $\nu_{krit.}$ steigt, wenn für die KZP höhere Werte angenommen werden. Mit In (2) wurde $\nu_{krit.}$ sehr konservativ abgeschätzt.

Der Tubular-Pinch Effekt erklärt nicht, weshalb der Organikfluss in Abhängigkeit des Wasseranteils in der Emulsion sinkt. Eine Erklärung der Trenneigenschaften und der Abhängigkeit des Flusses vom Wasseranteil in der Emulsion liefert jedoch die Makrokoaleszenz. Der Koaleszenzmechanismus von Tropfen in Emulsionen ist hochkomplex (vgl. Abs. 2.6), kann jedoch abgeschätzt werden. So wird das Verhältnis aus „deformierenden“ Spannungen zur „formerhaltenden“ Spannung in einer laminaren Scherströmung als Kapillarzahl (Ca-Zahl) bezeichnet und ist wie folgt definiert [nach TEIPEL 1999]:

$$Ca = \frac{\eta_k \cdot \bar{W}}{\sigma} \quad [-] \text{ Kapillarzahl} \quad 5.3$$

Aus der Theorie der Tropfendeformation wurde von Taylor eine Deformationsgleichung theoretisch abgeleitet, die TEIPEL 1999 wie folgt angibt:

$$D = Ca \cdot \frac{(19 \cdot \frac{\eta_d}{\eta_k} + 16)}{(16 \cdot \frac{\eta_d}{\eta_k} + 16)} \quad [-] \quad 5.4$$

Gemäß der Theorie erfolgt ein Tropfenaufbruch, wenn die „deformierenden“ die „formerhaltenden“ Kräfte überschreiten. Ein Tropfenaufbruch erfolgt in laminarer Scherströmung nach Überschreitung einer kritischen Deformation von $D_{krit.} = 0.5$. Bild 87 enthält Berechnungen der Deformationszahl. In den Untersuchungen bewegte sich w im Mittel zwischen 0.2-0.3 m/s. $D_{krit.}$ wird demnach nicht erreicht, so dass Koaleszenz in den Hohlfasern möglich ist. Zu vergleichbaren Befunden kommt man mit Betrachtungen der Weber-Zahl ($W_{krit.} = 1 - 2$), wie es KOCHERGINSKY ET.AL. 2003 vorschlägt.

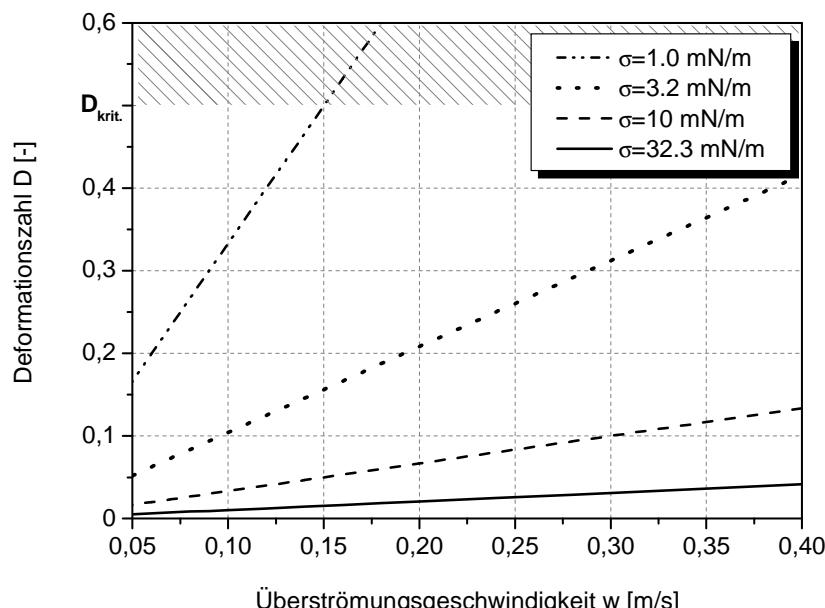


Bild 87: Deformationszahl in Abhängigkeit der Überströmungsgeschwindigkeit und als Funktion der Oberflächenspannung. Kleine Oberflächenspannungen berücksichtigen (simulieren) die Anwesenheit von Tensiden.

Das zugrundelegende Modell geht von einer Makrokoaleszenz in der Hohlfaser aus, wie sie bereits HOFFMANN 1999 im Zusammenhang mit der Membrankoaleszenz vorgeschlagen hat. Diese ist gekennzeichnet davon, dass es bei der Durchströmung zu wässrigen Einschlüssen in der Hohlfaser kommt. Die wässrigen Einschlüsse nehmen am Filtrationsprozess nicht teil und verringern den Organikfluss (siehe Bild 88). Der Effekt erklärt zudem auch, weshalb die experimentell bestimmten Rückhalte für Wasser besser sind als die theoretisch abgeleiteten. Grund ist, dass die Wassertropfen mit kritischen Durchmessern koaleszieren und die Tropfengrößenverschiebung sich begünstigend auf den Rückhalt auswirkt, weil sich der Binnendruck für das Wasser drastisch reduziert.

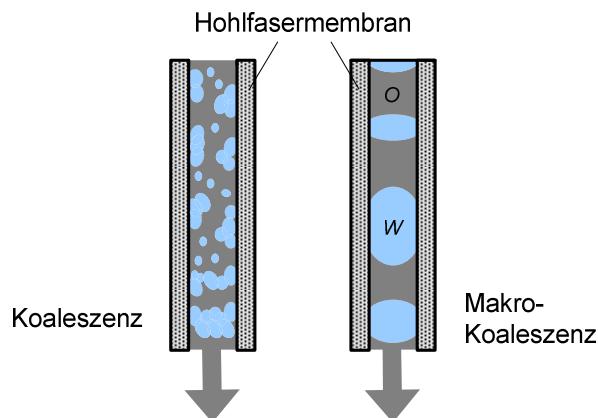


Bild 88: Modellvorstellung der Makrokoaleszenz in der Hohlfaser bei der Verwendung der organophilen Mikrofiltration zur Emulsionsspaltung.

5.3.3 Modellbildung zur Emulsionsspaltung

Die Berechnungen des lokalen Flusses (Bild 85) müssen mit einem Druckterm korrigiert werden. Abhängig von der Zusammensetzung der Emulsion wird der transmembrane Druck um den Korrekturdruck nach Bild 89 ergänzt und gemeinsam mit dem TMP als treibende Druckdifferenz aufgefasst.

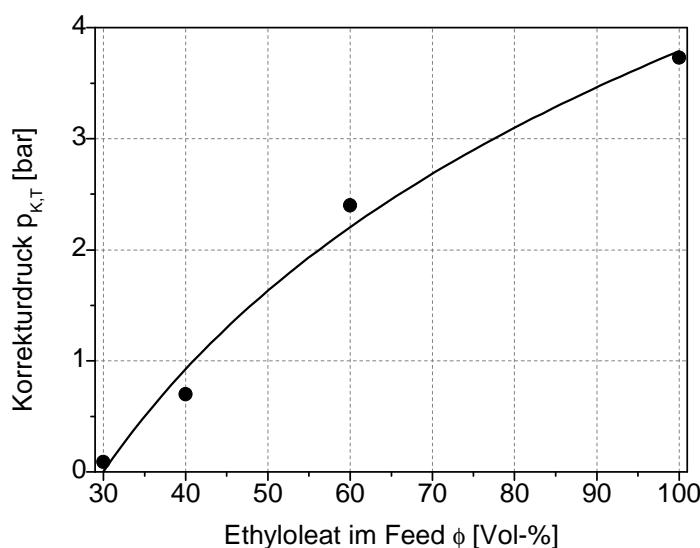


Bild 89: Korrekturdruck in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Emulsion. Die Funktionsbestimmung erfolgte mittels Regressionsanalyse.

Zur korrekten Beschreibung der lokalen Flüsse (Abs. 2.2.3, S.17) muss Δp_{tm} durch Δp_{TK} substituiert werden. Die treibende Druckdifferenz für die organophile Mikrofiltration wird dann wie folgt eingeführt:

$$\Delta p_{TK} = p_{K,T}(\phi_{EO}) + (p_i(x) - p_a) \quad 5.5$$

Der Korrekturdruck für den reinen Ethylester beträgt näherungsweise 4 bar. Durch Vergleich mit dem Kapillardruck (Tabelle 16) wird deutlich, dass der Korrekturdruck durchaus als der Kapillardruck erfasst werden kann, insbesondere wenn die Porengrößenverteilung der PP-Membran berücksichtigt wird (Bild 59, S.90)

Tabelle 16: Kapillardrücke in der PP-Membran für den Ethylester (Abs. 2.7.3, Glg. 2.39).

Poredurchmesser [μm]	Kapillardruck p_K [bar]
0,2	5,9
0,3	3,9
0,4	2,9
0,5	2,4

Das hier postulierte Modell der organophilen Mikrofiltration zur Emulsionsspaltung geht davon aus, dass das unterschiedliche Benetzungsverhalten der Komponenten eines Organik/Wasser-Gemisches zu deren Trennung genutzt werden kann (Abs. 4.4.1, S. 80). Die höchste Selektivität für das organische Fluid wird dann erreicht, wenn die Grenzflächenspannung zwischen den beiden minimal wird, d.h. vollständige Benetzung vorliegt (Bild 90, links). Als treibende Druckdifferenz kann der Kapillardruck des Fluids genutzt werden. Die hydrophobe Membranoberfläche maximiert die Grenzflächenspannung gegenüber dem Wasser, so dass dieses nicht in die Membranporen eindringt (Bild 90, rechts). Zur Retention von Wassertropfen mit $d_{T,krit}$ trägt in der Crossflow-Betriebsweise die Makrokoaleszenz und der Tubular-Pinch Effekt bei, so dass für das Verfahren eine hohe Selektivität vorliegt.

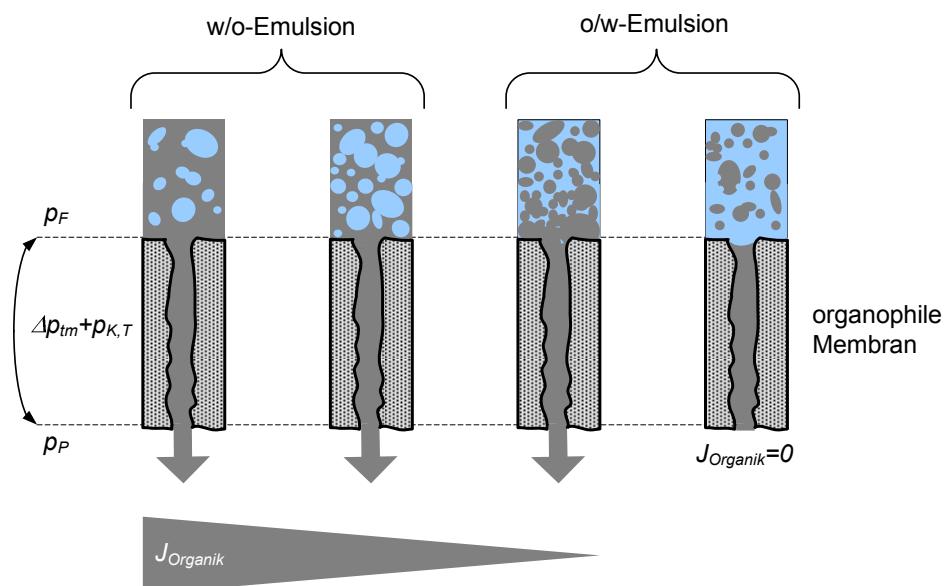


Bild 90: Vorgeschlagenes Modell der organophilen Mikrofiltration zur Emulsionsspaltung unter Berücksichtigung der Phaseninversion einer Emulsion.

5.3.4 Ableitung aus der verfahrenstechnischen Reflexion

Die Crossflow-Betriebsweise ist, infolge der nichtlinearen Zusammenhänge für den Druckabfall und den Fluss (siehe Abs. 5.3.1), nicht durchweg die universell geeignete Betriebsweise für das Verfahren. Bei näherer Betrachtung der Experimente zur Emulsionsspaltung (Abs. 5.2.2 und Abs. 5.2.3) lässt sich feststellen, dass die Betriebsweise eine Kombination aus Crossflow und Dead-End ist. Die optimale Betriebsweise für die oMF ist - besonders mit hohen Organikanteilen, geringen Feststoffgehalt und hoher Viskositäten - eine kombinierte statische und dynamische Filtration, wie sie von RIPPINGER 1992 vorgeschlagen wird. Die Betriebsweise wird als **dual filtration mode** (kurz DFM) eingeführt und hat bis heute noch keine Bedeutung in der Praxis erlangt, weil kein geeignetes Membranverfahren existierte. Ein Vorteil des DFM ist beispielsweise, dass sich der notwendige Energiebedarf gegenüber dem im Crossflow arbeitenden System um den wesentlichen Betrag $Z \cdot \Delta p_z$ reduziert (vgl. Glg. 2.18, S. 21). Ferner sollten sich die Görtler-Wirbel [RIPPINGER 1992], ähnlich wie die Makrokoaleszenz und der Tubular-Pinch Effekt, zur Steigerung der Trenneffektivität für die oMF ausnutzen lassen. Für die oMF wird ein Zyklonmodul gemäß Bild 91 vorgeschlagen.

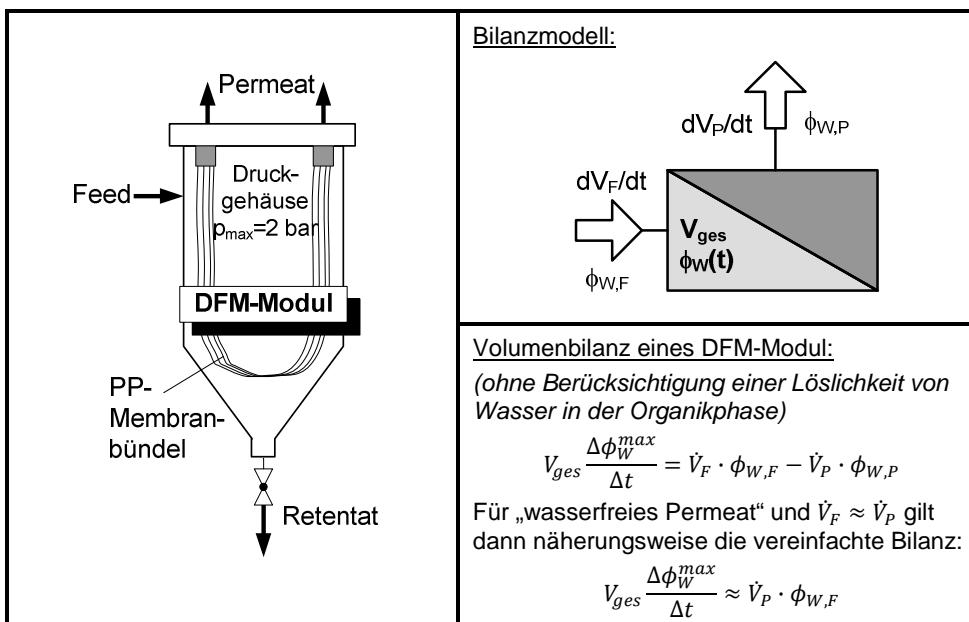


Bild 91: Vorschlag für ein Filtrationsmodul für die oMF, bestehend aus einer Kombination der Dead-End- und der Crossflow-Betriebsweise [nach CHMIEL 2008].

Die Membranen werden von außen angeströmt und die Wasserphase wird regelmäßig am Boden über ein Kugelventil abgelassen. Nach RIPPINGER 1992 ist damit meist auch eine Rückströmung von Filtrat, und im Falle der oMF eine Rekonditionierung der Membran, verbunden. Als Membranen können PP-Hohlfasermembranen eingesetzt werden [BRITZ 2004]. Vorteil der Apparatur ist, dass Zyklon-Strömungen ausgenutzt werden können. Diese Strömungen tragen dazu bei, dass Wassertropfen nicht an die Membran gelangen. Außerdem ist das Verfahren im DFM unabhängiger von der Viskosität der Zulaufmischung. Das Zeitintervall zum Ablassen der Wasserphase aus dem DFM-Modul wird mittels Massen- bzw. Volumenbilanz an das jeweilige Trennproblem angepasst (siehe Bild 91, rechts). Als Richtwert wird der maximale Wasseranteil ϕ_W^{max} aus Vorversuchen ermittelt.

6 Biodieseltrocknung mittels organophiler Mikrofiltration

Aus der industriellen Biodieselproduktion kommt die aktuell hochrelevante Fragestellung, ob sich die organophile Mikrofiltration – als neue Prozess- und Trenntechnologie - zur Trocknung von Biodiesel einsetzen lässt und welche verfahrenstechnischen Vorteile sich daraus ergeben. Dieser Fragestellung wird im folgenden Kapitel nachgegangen werden.

6.1 Einleitung

Die klassische Oleochemie verwendet seit Jahrhunderten Fette und Öle als NawaRo für unterschiedlichste Anwendungen. Dabei hat die Nutzung oleochemischer Rohstoffe zur Herstellung von Biokraftstoffen, wie etwa von Biodiesel, in jüngster Zeit infolge der Diskussion zur CO₂-Problematik stark an Bedeutung gewonnen⁷. Die europäische Biotreibstoffrichtlinie fordert beispielsweise einen Mindestanteil der alternativen Kraftstoffe von 5,75% im mineralischen Treibstoffen bis zum Jahr 2010 [VOGEL ET.AL. 2005]. Bei einem prognostizierten europaweiten Dieselverbrauch von ca. 165 Mio. t im Jahr 2010 entsteht ein Biodieselbedarf von ca. 10 Mio. t pro Jahr. Die deutsche Biodieselindustrie produziert seit 2007 über 5,0 Mio. t Biodiesel für den europäischen Markt und gehört weltweit bereits zu einer der größten Biodieselproduzenten [KOPF UND BERGJOHANN 2007, aktuelle Daten: www.ufop.de].

Zur Erreichung eines solch spürbaren Marktanteils des Biodiesels müssen die Kapazitäten der bestehenden Herstellungsprozesse für den Biodiesel erhöht und die energetische Effizienz der Prozesse verbessert werden. Zur Deckung der stark gestiegenen Nachfragen wurden allein in der Bundesrepublik Deutschland die Produktionskapazitäten zwischen 2001 und 2007 um den Faktor 10 erhöht, wobei auf bekannte Verfahren und Prozesse zurückgegriffen wurde. Eine Optimierung der Anlagen, besonders deren energetische Minimierung, stand bisher noch nicht im Fokus des Interesses der Biodieselherstellung.

6.2 Herstellung von Biodiesel

6.2.1 Umesterung von Pflanzenölen zu Biodiesel

Der Treibstoff Biodiesel ist in seinen Eigenschaften dem mineralischen Diesel sehr ähnlich, mit letztem ist er vollständig mischbar. Biodiesel wird aus pflanzlichen Fetten und Ölen (NawaRo) hergestellt. Als Rohstoffe kommen in Europa vor allem Raps, Sonnenblumenöl und vereinzelt auch Sojabohnen in Frage [nach KALTSCHMITT UND HARTMANN 2001]. Es lassen sich jedoch auch Speiseölabfälle einsetzen, wodurch die Konkurrenz zwischen Bioenergie und Nahrungsmittel entkoppelt wird [ZHANG EL. AL. 2003a und 2003b]. Biodiesel entsteht durch Umesterung von Pflanzenölen. Chemisch exakt ist Bio-

⁷ Es soll an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, dass die Biodieselherstellung aufgrund ungünstiger aktueller Besteuerung durch den Bund und temporäre Aussetzung der Biotreibstoffrichtlinie in ihrer Existenz stark bedroht ist.

Herstellung von Biodiesel

diesel ein Pflanzenölfettsäuremethylester (PME). Bild 92 zeigt das Schema der Herstellung von Biodiesel in einem kontinuierlichen Verfahren.

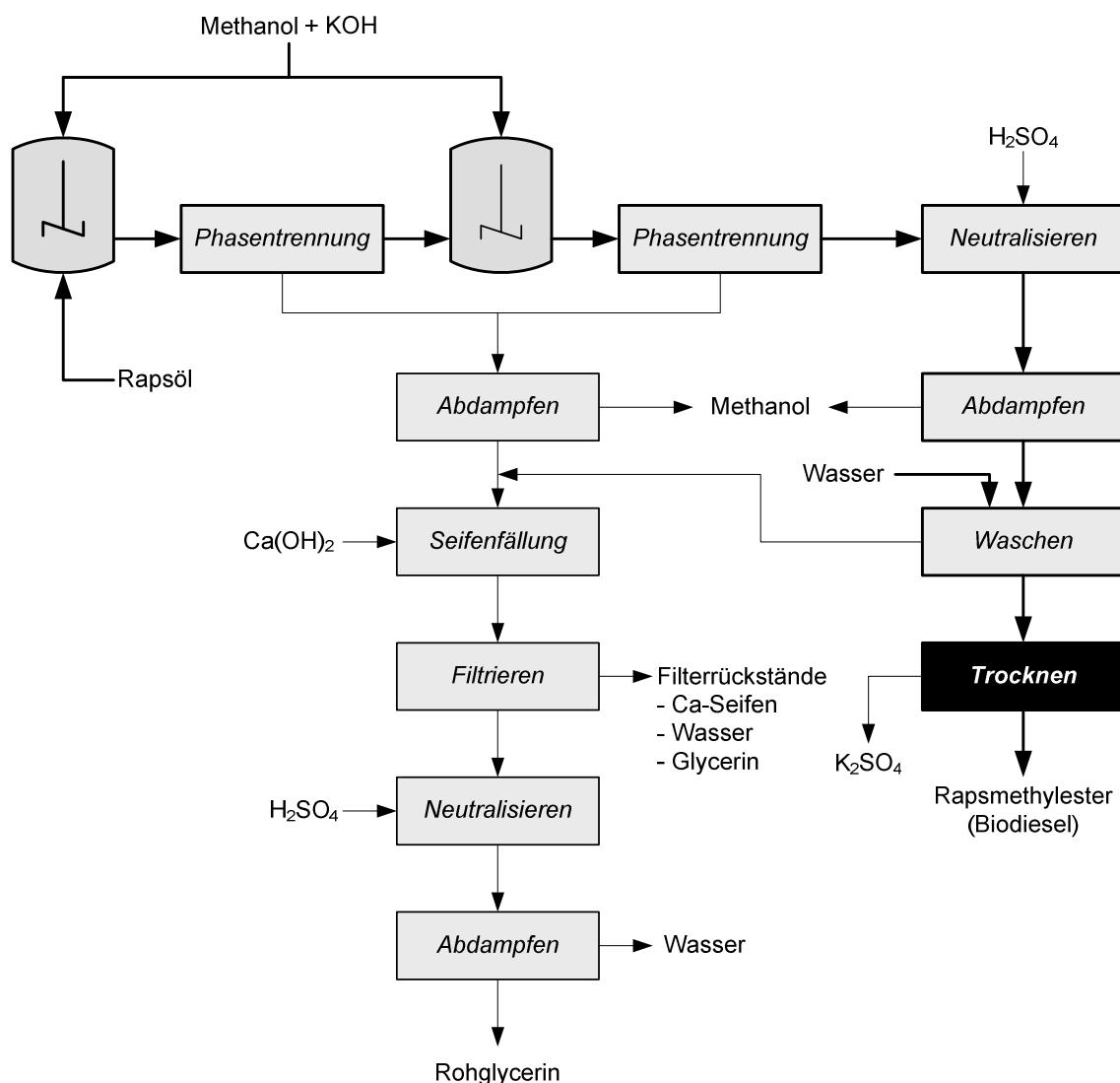
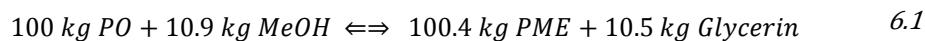


Bild 92: Herstellung von Biodiesel (PME) [KALTSCHMITT UND HARTMANN 2001].

Die Reaktion (Umesterung) erfolgt zweistufig z.B. in vertikalen Rohrreaktoren bei 60-70 °C. Dort wird das hochmolekulare Triglycerid (Pflanzenöl) in drei niedrigmolekulare PME gespalten. Der dreiwertige Alkohol des Pflanzenöls (Glycerin) wird dabei durch drei einwertige Alkohole aus der Esterbindung verdrängt. Als Alkohole kommen Methanol oder Ethanol in Frage, wobei aufgrund der kinetischen Hemmung beim Ethanol fast ausschließlich auf Methanol zurückgegriffen wird. Für die Umesterungsreaktion von Pflanzenöl (PO) zu Biodiesel (PME) gilt die folgende Summenformel [KALTSCHMITT UND HARTMANN 2001]:



Für die Reaktion ist anfangs eine sehr gute Vermischung der verschiedenen Komponenten erforderlich, da die Löslichkeit von Methanol in Öl gering ist [KALTSCHMITT UND HARTMANN 2001]. Als Katalysa-

toren für die Umesterung kommen Alkalimetalle, Alkali-Hydroxide und Alkali-Alkoholate in Massenkonzentration zwischen 0.01% bis 0.1% zum Einsatz. Die Neutralisation der Katalysatoren erfolgt in der Säurewäsche [PECH 2008].

Am Ende einer Reaktion wird die Glycerinphase, die sich aufgrund des Dichteunterschieds im Reaktor unten absetzt, abgetrennt. Die Abtrennung muss möglichst schnell und vollständig erfolgen, um Rückreaktionen zu verhindern, weshalb die Phasentrennung durch Zentrifugen (Tellerseparatoren) unterstützt wird [KOPF UND BERGJOHANN 2007].

Mit der Glycerinphase wird zugleich ein großer Teil des nicht reagierten Methanols abgetrennt. Das Nebenprodukt Glycerin wird anschließend einer weitergehenden Aufreinigung zugeführt, wobei technische Reinheiten in Pharma-Qualität erreicht werden. Hauptabnehmer des Glycerins ist die kosmetische und pharmazeutische Industrie aber auch die chemische Industrie [KALTSCHMITT UND HARTMANN 2001].

6.2.2 Waschung und thermische Trocknung von Biodiesel

Biodiesel muss einer bestimmten Norm – der EN-Norm 14214 – (siehe Anhang A-8) entsprechen, damit dieser in den Handel gebracht werden kann. Die letzten Reinigungsschritte der Biodieselherstellung dienen dazu, die Parameter dieser Norm sicherzustellen. Dazu wird der Biodiesel mit Säure und Waschwasser behandelt [KOPF UND BERGJOHANN 2007, PECH 2008]. Die mehrstufige Waschung stellt sicher, dass Schleimstoffe, Katalysatorgifte, anorganische Salze und grenzflächenaktive Substanzen weitgehend entfernt werden, damit diese später im Motor keine Schäden verursachen [KALTSCHMITT UND HARTMANN 2001].

Das 2-Phasengemisch aus Biodiesel und ca. 3-6 % (max. 10%) einer Wasser/Methanol-Phase wird nach der Waschung und einer Beruhigungsphase einer Trocknungsstufe (Verdampfer) mit ca. 2 w-% Wasser und 0.3 w-% Methanol zugeführt, um Wassergehalte von unter 500 ppm zu erhalten. Die Methanolphase wird soweit entfernt, dass sich ein Flammpunkt von >120 °C ergibt. Die Verdampfung ist sehr energieaufwendig. Problematisch erweist sich außerdem die Tatsache, dass schlechte Ölqualitäten (Rohstoff) auf den Durchsatz der gesamten Biodieselproduktion Einfluss nehmen. Enthält das Rohöl viele Schleimstoffe (z.B. Phospholipide), muss der Waschprozess mit höheren Waschwassermengen gefahren werden [KOPF UND BERGJOHANN 2007]. Dies erhöht die Energieaufwendungen für die Trocknung nochmals, da u.a. die Schleimstoffe zu einer Anhebung der Wasserlöslichkeit im Biodiesel führen.

Die Fallfilmverdampfer (Hauptverdampfer) zur Biodieseltrocknung werden in der Regel bei einem Unterdruck von ca. 250 mbar und Sumpftemperaturen von ca. 135 °C betrieben. Die dem Verdampfer folgende Flashstufe der Trocknung wird isotherm mit Vakua von ca. 25 mbar betrieben. Für die Vakuumerzeugung kommen Strahlpumpen zum Einsatz, die mit Sattdampf betrieben werden. Weitere Einzelheiten zur thermischen Trocknung von Biodiesel befinden sich in Abschnitt 6.5.2 (S. 144).

6.3 Problemstellung und Zielsetzung für die oMF

6.3.1 Problembeschreibung

Bei den kontinuierlichen Großverfahren (>100.000 jato) hängt die Wirtschaftlichkeit des Prozesses erheblich vom Aufwand für die Betriebsmittel ab. Der effiziente Einsatz von Energie innerhalb der Anlage ist von großer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Allein die Trocknung des Biodiesels auf Wassergehalte deutlich unter 500 ppm mittels Verdampfertechnologie erfordert sehr hohe Energieaufwendungen in Form vom Sattdampf (Abs. 6.2.2). Dies hat Auswirkungen auf den Herstellungspreis des Biodiesels, als auch auf die CO₂-Bilanz zu deren Herstellung. Des Weiteren können Biodiesel-Produktionsanlagen in der Regel nicht auf einen rekuperativen Wärmeverbund zurückgreifen, wie dies beispielsweise bei der chemischen Großindustrie (z.B. WACKER Chemie AG, BASF AG) der Fall ist. Der Energieverbrauch in den Produktionsstätten muss daher optimiert d.h. verfahrenstechnisch minimiert werden.

Nach der Umesterung (Abs. 6.2.1) muss der Biodiesel gewaschen werden, um unerwünschte Störsubstanzen zu entfernen. Diese sind je nach Rohstoffquelle in unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden, was eine Anpassung des Waschprozesses notwendig macht. Die anschließende Trocknung von Biodiesel auf Wassergehalte von ca. 500 ppm (DIN 14214) ist aus mehreren Gründen wichtig. Einerseits erhöht sich dadurch die Oxidationsstabilität des Biodiesels, der Biodiesel ist länger lagerrbar, andererseits werden Korrosionsprobleme im Motorraum vermieden. Der Grenzwert von 500 ppm nach DIN 14214 wird durch eine Selbstverpflichtung der Biodieselindustrie noch weiter gesenkt (ca. 300 ppm Sollwert), wobei z.B. Campa ca. 100 ppm Wassergehalt im Biodiesel anstrebt.

In Wintermonaten muss das Zulaufgemisch vor der Trocknung mit Produkt im Gegenstrom vorgewärmt werden. Die dazu eingesetzten (Platten)Wärmetauscher belegen sich rasch mit anorganischen Salzen, vor allem K₂SO₄. Folge sind foulingbedingte Druckanstiege auf > 5-8 bar bei der Durchströmung des Wärmetauschers. Bedingt dadurch steigen die Pumpenleistungen stark an. Für die Reinigung sind spezielle Reinigungsschemikalien nötig. Unter technologischen Gesichtspunkten ist der Trocknungsschritt auch insgesamt nicht optimal, da alle Restverunreinigungen im PME verbleiben. Daher muss der Trocknung eine Polier-Zentrifuge nachgeschaltet werden, welche die anorganischen Salze ausschleust [KOPF UND BERGJOHANN 2007] (siehe Bild 93, links).

Der Hauptverdampfer der thermischen Trocknung ist auf einen definierten Durchsatz ausgelegt (Abs. 6.5.2), bei dem die Qualität des Produktes sichergestellt wird. Größere Waschwassermengen bedeuten zudem einen höheren Energieaufwand für dessen Entfernung. Da der Energieaufwand jedoch nicht beliebig gesteigert werden kann, muss die Kapazität einer Produktionsanlage reduziert werden. Dieser Sachverhalt kann über die Wärmebilanz eines Verdampfers nachvollzogen werden:

$$\dot{Q}_V = \dot{m}_F \cdot \bar{c}_{P,F} \cdot \Delta T + \dot{m}_D \cdot \Delta h_V(T_S) \quad 6.2$$

Mit erhöhtem Wasseranteil im Zulaufstrom des Verdampfers steigt dessen Wärmekapazität, folglich muss die Zulaufmenge reduziert werden, damit die Wärmebilanz erhalten bleibt.

6.3.2 Zielsetzung für die Untersuchungen mit der organophilen Mikrofiltration

Nach dem Waschprozess enthält der PME noch einen Wasseranteil von 3-6 w% (10 w-%). Durch Settling in großen Absetztanks reduziert sich dieser Wert auf ca. 1-2 w-% Wasser und 0.3-0.9 w-% Methanol. Standardverfahren zur Entfernung des Wassers auf Werte unter 300 ppm ist die thermische Trocknung, bestehend aus dem Hauptverdampfer und einem Flashverdampfer (siehe Bild 93, links).

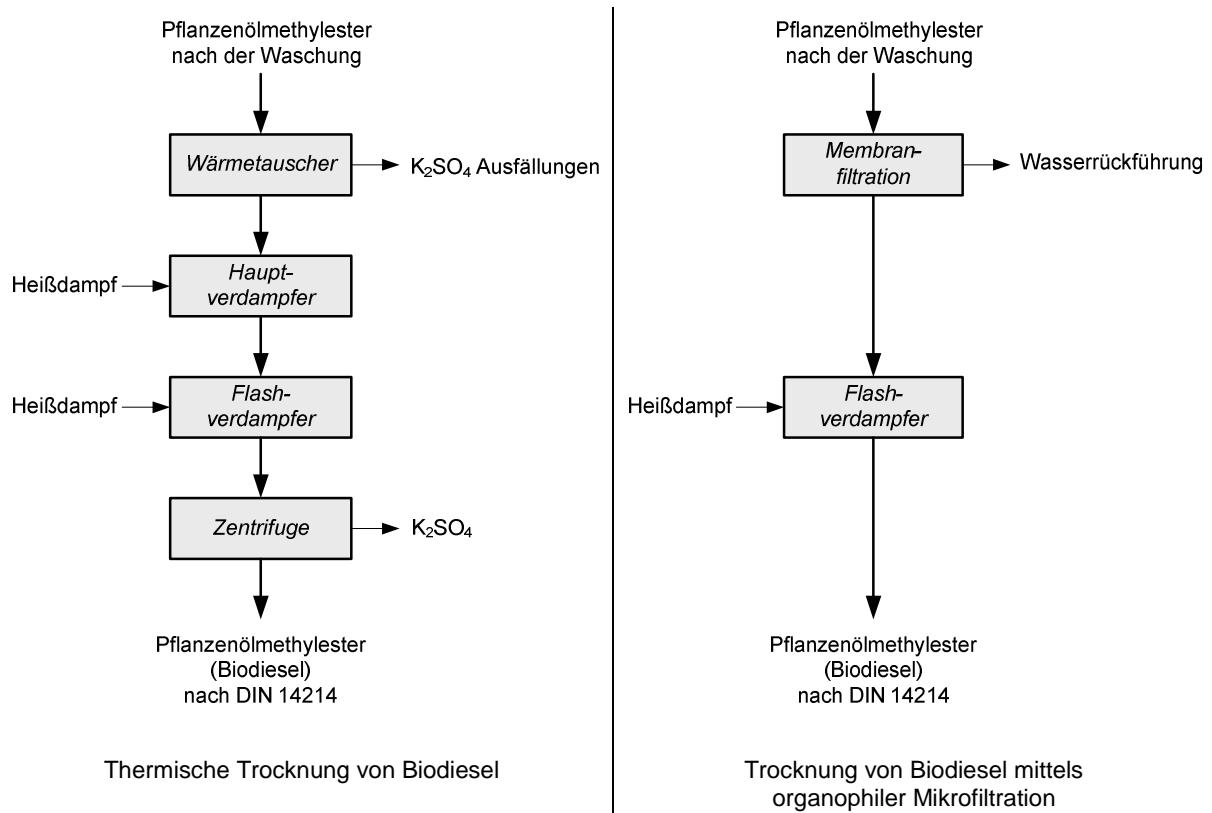


Bild 93: Gegenüberstellung der thermischen Trocknung von Biodiesel (links) mit der neuartigen membrangestützten Verfahrensweise mittels oMF (rechts).

Ziel ist es, den sehr energieintensiven Prozessschritt der thermischen Trocknung (Fallfilmverdampfung) bei der Pflanzenölmesterung durch das organoselektive Membranverfahren zu ersetzen oder zu ergänzen und somit die PME Herstellung energetisch zu optimieren. Bedingt durch die vorausgegangenen Reinigungsschritte (Phasentrennung, Neutralisieren, Waschung) sollte das Foulingpotenzial des PME an der Membran gering sein. Der Wasserrückhalt lässt sich über die Prozessparameter (Druck, eventuell Temperatur) steuern. Weiterer Vorteil des Verfahrens wäre, dass restliche Verunreinigungen, die im Wasser gelöst sind, auch dort verbleiben und so dem PME entzogen werden. Technologisch sollte daher keine Zentrifuge zur K_2SO_4 Ausschleuflung notwendig sein (Bild 93, rechts). Letzterer Punkt wurde im Zusammenhang mit dieser Arbeit nicht untersucht. Für eine derartige Bilanzierung ist ein mehrmonatiger Versuchsbetrieb in einer Biodieselproduktion notwendig [CHMIEL ET.AL. 2009].

Die Untersuchungen sollen jedoch zeigen, ob sich mittels organophiler Mikrofiltration der Wassergehalt von ca. 1.0 w-% (max. 10 w-%) auf deutlich unter 0.1 w-% reduzieren lässt. Aus den Ergebnissen soll eine erste Abschätzung der Eignung des Verfahrens für eine Biodieselproduktion abgeleitet wer-

den. Mittels energetischer Bilanzierung des neuen Verfahrens soll der Nachweis erbracht werden, dass der notwendige Energieeinsatz deutlich geringer ist, als bei dem herkömmlichen thermischen Verfahren.

6.4 Technikumsuntersuchungen

Für die Experimente wurde auf einen Originalschnitt aus einer laufenden Biodieselproduktion zurückgegriffen. Der zur Verfügung gestellte PME wurde einer Produktionsanlage als Teilstrom entnommen. Der mittlere Wassergehalt dieses Biodiesels betrug ca. 0.7-1.1 w-%. Für die Experimente mit höherem Wassergehalt wurde die entsprechende Menge an VE-Wasser dem Gemisch hinzu dosiert.

6.4.1 Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen erfolgten mit der in Abs. 3.1.3 (S.51) beschriebenen Technikumsanlage. Als Betriebsweise wurde – wie in Abs. 5.2.2ff - die Crossflow-Betriebsweise gewählt. Das Permeat wurde kontinuierlich dem Vorlagebehälter zurückgeführt (Drossel V-32, offen). Dadurch konnten die Versuche auch über einen längeren Versuchszeitraum durchgeführt werden. Zur Messung der spezifischen Flüsse wurde V-32 kurzfristig geschlossen und der Teilstrom an der Drossel V-33 entnommen. (Auslierung von $V=1000$ ml). Dieses Filtrat – abzüglich der Permeatprobe ($V=50$ ml) - wurde anschließend wieder in die Vorlage verlegt. Für die Untersuchungen kann von konstanten Verhältnissen über der Membran ausgegangen werden, vergleichbar mit einem Betrieb in der Biodieselproduktion.

Die Versuche wurde auf die jeweilige Prozesstemperatur 20 °C oder 30 °C thermostatisiert. Die Vorlagen wurden vollständig mit Biodiesel befüllt (ca. 20 L + 3.5 L Totvolumen). Die Untersuchungen wurden über den Massenstrom eingeregelt; die Überströmungsgeschwindigkeit betrug im Mittel zwischen 0.3 m/s, wobei $Re \approx 18$ (Membran, siehe Abs. 6.4.2).

Erwähnt sei hier noch, dass die Technikumsanlage vor den experimentellen Untersuchungen mit dem Biodiesel einer gründlichen Reinigung unterzogen wurde. Begonnen wurde mit einer Heißwasserspülung über mehrere Stunden, wobei das Volumen so oft ausgetauscht wurde, bis keine Organikspuren mehr erkennbar waren. Anschließend erfolgte eine Spülung mit Hexan (10 L), gefolgt von einer Spülung mit technischen Ethanol (20 L). Der Ethanol wurde schließlich mit VE-Wasser verdrängt. Über die Drossel V-6 wurde die Anlage komplett entleert. Die Entfernung des Restwassers (Trocknung) erfolgte mit technischen N_2 , der über das Ventil V-5 in die Verrohrung geblasen wurde.

6.4.2 Membranauswahl

Die Benetzungseigenschaften des Ethylesters und des Biodiesels auf PP sind näherungsweise identisch (Abs. 4.4.1, Bild 50, S.80), ebenfalls die Viskositäten der beiden Fluide (Anhang A-5). Die PP-Membran lieferte in den Untersuchungen mit dem Ethylester bereits exzellente Ergebnisse (Abs. 5.2), so dass mit dem Biodiesel vergleichbare Ergebnisse wie beim Ethylester erwartet werden konnten.

Bezugnehmend auf die Ableitung eines DFM-Moduls - Abs. 5.3.4, S. 126 – liefern die Untersuchungsergebnisse mit einer PP-Membran die Basis für dessen Entwicklung [CHMIEL 2008] und spätere Erprobung [CHMIEL ET.AL. 2009]. Für jede Untersuchungsreihe wurde eine neue PP-Hohlfasermembran mit einer Porenweite von 0.2 µm und einer Membranfläche von $A_M=1.1\text{ m}^2$ eingesetzt (siehe Abs. 3.2.1.1, S. 54).

6.4.3 Charakterisierung des Biodiesel (PME)

Das Reaktionsgemisch aus der Biodieselanlage wurde auf den Gehalt an Phospholipiden hin analysiert. Phospholipide (Hauptbestandteile von Zellmembranen) sind phosphorhaltige, amphiphile Lipide. Sie sind grenzflächenaktiv und bilden in Wasser eine Doppelschicht (Liposom). Das mittlere Molekulargewicht der Phospholipidmoleküle beträgt 700-800 Dalton, bei einer Größe von 1.2-1.4 nm. Entstehende Mizellen in der wässrigen Phase weisen ein Molekulargewicht von 20.000 Dalton und damit eine Größe von 18-20 nm auf. Die Bestimmung der Phospholipide erfolgte mittels Analyse des Phosphorgehalts (Tabelle 17).

Phospholipide sind insofern problematische Störstoffe, da die vielen Phospholipide in der Natur teils sehr unterschiedliche physiko-chemischen Eigenschaften aufweisen. Die Verschiedenartigkeit der Phospholipide beruht auf den Unterschieden in den beiden hydrophoben Fettsäureschwänzen, sowie in den chemischen Gruppen, die an die Phosphatgruppe des hydrophilen Kopfes gebunden sind. Lipidgemische im Biodiesel sind daher in der Lage sich teilweise in der wässrigen Lösung und im Biodiesel zu lösen. Das könnte der Grund sein, weshalb sich mittels Biodieselwaschung der Phosphatgehalt nur teilweise entfernen lässt und der Wert infolge der Rohölqualität Schwankungen unterliegt.

Ein Analysenauszug des Biodiesels enthält Tabelle 17; Werte zur Viskosität finden sich in Anhang A-5. In Abhängigkeit der Rohölqualität variieren die Konzentrationen an Mono- und Diglyceriden oder den Phospholipiden. Letztere erhöhen die Wasserlöslichkeit weiter. So kann die Wasserlöslichkeit mitunter bei vergleichbarer Temperatur bis zu 50% ansteigen [KALPEN 2007].

Tabelle 17: Analysenauszug des eingesetzten Biodiesel (eigene Messungen).

	Wassergehalt [w-%]	MeOH [w-%]	Glycerin [w-%]	Phosphat [mg/kg]
Biodiesel vor Waschung	0,2	2,1	0,74	82
Biodiesel nach Waschung	0,9	0,4	0,26	54

Die Wasserlöslichkeit von Biodiesel ist temperaturabhängig. Zur Löslichkeit lagen jedoch keine Literaturdaten oder experimentellen Studien vor, so dass nur eine eingehende Analyse der Wasserlöslichkeit als Funktion der Temperatur und der Rohstoffqualität zu weiterem Aufschluss führt.

Die Löslichkeitsdaten in Abhängigkeit der Temperatur (Bild 94) machen deutlich, dass eine vollständige Trocknung von Biodiesel entsprechend der Normvorgabe (300-500 ppm Wasser) mit der organophilen Mikrofiltration nicht möglich ist. Der im Biodiesel gelöste Anteil des Wassers kann mit dem Ver-

fahren nicht zurückgehalten werden, so dass das Verfahrenskonzept mit einer organophilen Mikrofiltration eine angepasste Verdampferanlage benötigt.

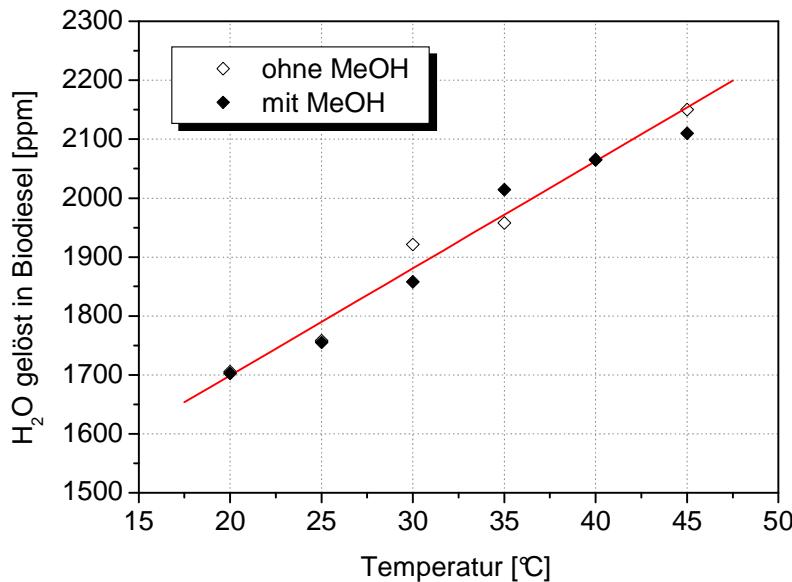


Bild 94: Löslichkeit des Wassers im Biodiesel in Abhängigkeit der Temperatur [PECH 2008]. Methanol ist gemäß dieser Untersuchung kein Löslichkeitsvermittler.

6.4.4 Ergebnisse der Technikumsuntersuchungen bei T=30 °C

Der gewaschene Biodiesel verlässt den Absetzbehälter mit ca. 25-30 °C und mit ca. 0.9 w-% Wasser (90.000 ppm) – siehe Tabelle 17. Diese realen Bedingungen galten als Vorgabe für diese erste Untersuchung mit dem organophilen Membranverfahren. Es wurde hier über eine Dauer von etwa 4 h bei 30 °C filtriert; der mittlere TMP betrug ca. 0.3 bar. Das Ergebnis zeigt Bild 95.

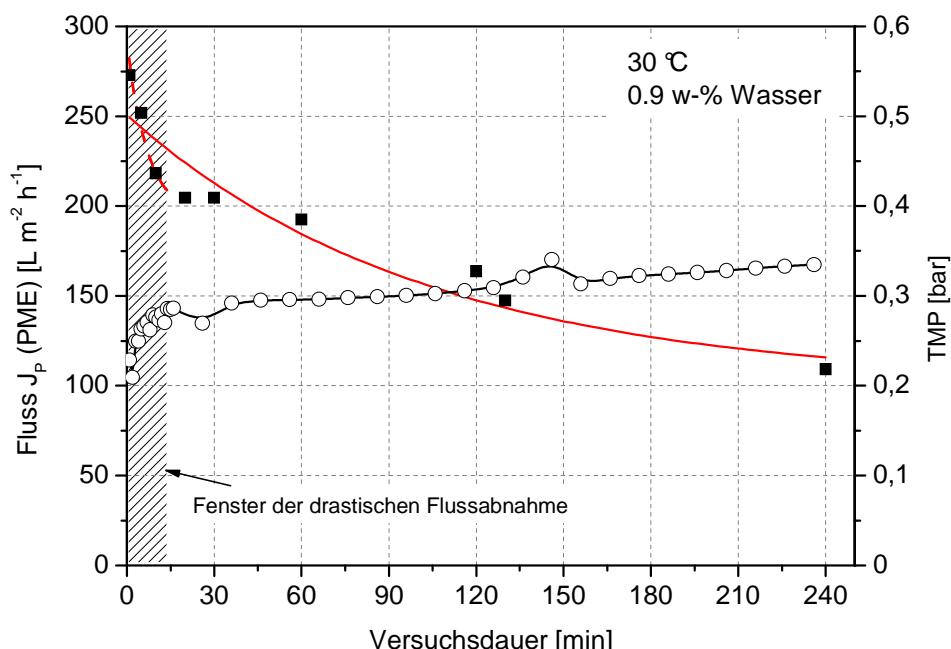


Bild 95: Spezifischer Fluss des Biodiesels (■) und transmembraner Druck (○) über der Versuchsdauer bei 30 °C und ca. 0.9 w-% Wasser im Biodiesel-Feed (eigene Messungen).

Es ist deutlich eine foulingbedingte Flussabnahme zu erkennen (■), die in Bild 95 mit einer Regressionsanalyse als exponentielle Funktion modelliert wurde. Die Flussabnahme deutete sich bereits in den ersten Minuten des Experiments an. Die PP-Membran war vor Aufnahme der ersten Flussdaten via Ausliteration schon für einige Minuten mit dem Biodiesel in Kontakt bzw. das Filtrat wurde mit der Permeatrückführung in die Vorlage zurückgeführt. Innerhalb der ersten 15 min des Experiments verringerte sich der Permeatfluss drastisch, angedeutet durch die gestrichelte Kurve (---) in Bild 95. Dass es zu einer drastischen Flussabnahme gekommen ist, zeigt auch der Verlauf des transmembranen Drucks (○), der mit dem Retentatdruck gekoppelt ist. Wie beim Experiment mit dem Ethylester-Biotensid System (Abs. 5.2.5, S.111ff) scheint auch hier eine grenzflächenaktive Substanz auf der Membran zu adsorbieren. Im Falle des Biodiesels wird dies auf die Phospholipide zurückgeführt. Der stationäre Fluss wird aus diesem Versuch mit ca. $J_p=100 \text{ L/(m}^2 \text{ h)}$ bei $\text{TMP}=0.3 \text{ bar}$ abgeschätzt. Daraus berechnet sich eine Permeabilität von $L_p \approx 333 \text{ L/(m}^2 \text{ h bar)}$ und der spezifische Energiebedarf zu circa $0.04 \text{ kWh/m}^3 \text{ PME}$. Letzterer ist somit außerordentlich niedrig. Infolge der relativ kurzen Versuchsdauer ist jedoch damit zu rechnen, dass die Permeabilität weiter sinkt.

Bild 96 enthält die zur Auftragung nach Bild 95 korrespondierenden Filtratqualitäten des Biodiesels. Der Wasseranteil im Biodiesel (■) beträgt im Mittel etwa 2000 ppm (—), das entspricht im Zusammenhang mit dem Wasseranteil im Feed einem mittleren Rückhalt von 97.8 %. Wird die Wasserlöslichkeit bei 30°C subtrahiert erhält man einen Rückhalt von 99.8 %. Das im Biodiesel gelöste Wasser kann mit der oMF nicht zurückgehalten werden, so dass aus dieser Untersuchung abgeleitet werden muss, dass eine vollständige Substitution der thermischen Trocknung mit der organophilen Mikrofiltration nicht möglich ist. Der Sollwert für den trockenen Biodiesel beträgt 300-500 ppm.

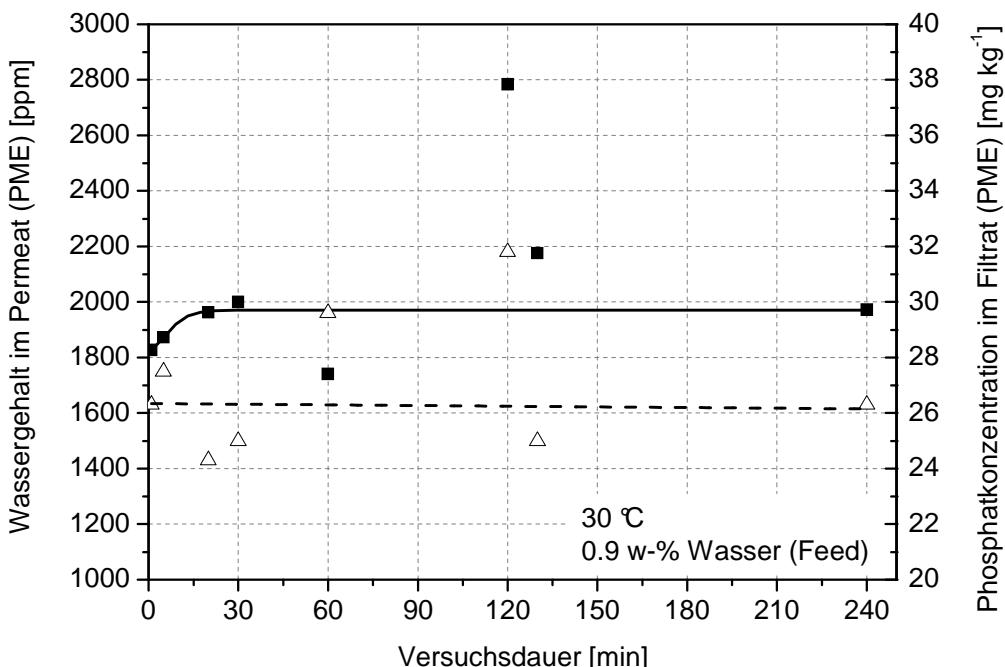


Bild 96: Filtratqualität des Biodiesel über der Versuchsdauer bei $T=30^\circ\text{C}$ (eigene Messungen).
Wassergehalt im PME (■), Phosphatkonzentration im PME (△).

Vergleicht man den Phosphatgehalt (Kriterium für die Phospholipide) nach Tabelle 17 mit den erzielten Biodieselqualitäten, zeigt sich ein erfreulicher Nebeneffekt der Biodieselfiltration. Nicht nur das Wasser wird zurückgehalten, sondern der Phosphatgehalt (\triangle) wird von ca. 54 mg/kg auf im Mittel 26 mg/kg gesenkt. Das entspricht einer Reduzierung der Phospholipide im PME um circa 48 %.

6.4.5 Ergebnisse der Technikumsuntersuchungen bei T=20 °C

Die Untersuchung bei 20 °C wurden über einen längeren Versuchszeitraum durchgeführt, damit über das Foulingverhalten des Systems PME/PP-Membran hinreichend genaue Daten eruiert werden konnten (es wurde eine neue Membran eingesetzt). Aus dem Versuch bei 30 °C zeigte sich (Abs. 6.4.4), dass sich die Phospholipide partiell zurückhalten lassen. Dies kann auf die Anwesenheit von ungelösten Wasser und dessen Retention zurückgeführt werden. Zur Verifizierung ist im folgenden Experiment der Wasseranteil im Feed auf ca. 5 w-% (ca. 500.000 ppm) erhöht worden. Der PME-Fluss bleibt bei diesem Wasseranteil unbeeinflusst.

Es wurde über eine Dauer von etwa 14 h bei 20 °C ohne Unterbrechung filtriert; der mittlere TMP betrug ca. 0.4 bar. Das Ergebnis zeigt Bild 97. Bei etwa 14 h Versuchsdauer ist ein stationärer Fluss erreicht und dieser beträgt $J_p \approx 16 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ bei $\text{TMP} = 0.4 \text{ bar}$. Daraus berechnet sich eine Permeabilität von $L_p \approx 40 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ und der spezifische Energiebedarf beträgt circa 0.32 kWh/m³ PME.

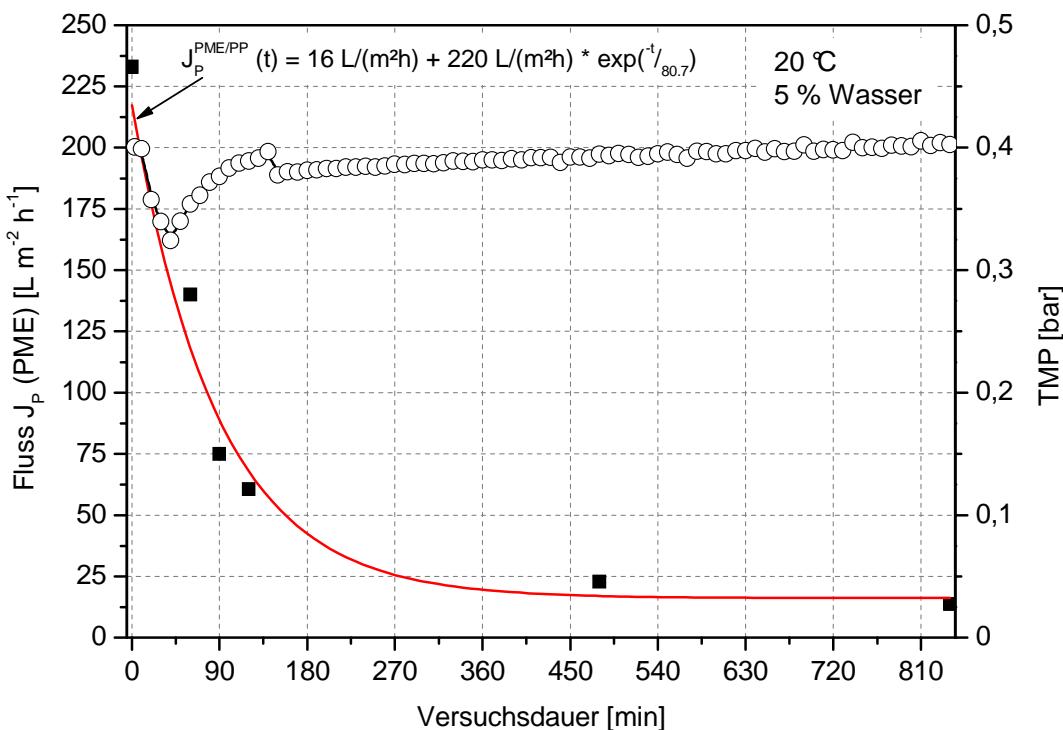


Bild 97: Spezifischer Fluss des Biodiesel (■) und transmembraner Druck (○) über der Versuchsdauer bei 20 °C und 5 w-% Wasser im Biodiesel-Feed (eigene Messungen).

Aus der Untersuchung nach Bild 97 wurde die folgende Beziehung zur Beschreibung des Anstiegs des Foulingwiderstand R_F bei der Filtration von PME mit einer PP-Membran abgeleitet (vgl. Glg. 2.28, S.29):

$$R_F(t) = 1.4 \cdot 10^{14} \cdot \frac{1}{m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{4.34 \cdot 10^{-3} \text{ min}}{t[\text{min}]}}\right)^{1.6} \quad [\frac{1}{m}] \quad 6.3$$

In Bild 98 ist die Filtratqualität über der Versuchsdauer aufgetragen (korrespondierend zu Bild 97). Das Ergebnis der Untersuchung zeigt einen unerwartet guten Wasserrückhalt (■), besonders zu Beginn des Experiments. Vergleicht man die vorliegenden Ergebnisse mit der Wasserlöslichkeit in Biodiesel (1700 ppm bei 20 °C, siehe Bild 94), so scheint es, dass auch ein Teil des gelösten Wassers im Biodiesel mit der organophilen Mikrofiltration zurückgehalten wird. Der integrale Rückhalt ist außerordentlich gut und beträgt in dieser Untersuchung zwischen 99.6-99.8 %, trotz 5 w-% Wasser im Feed.

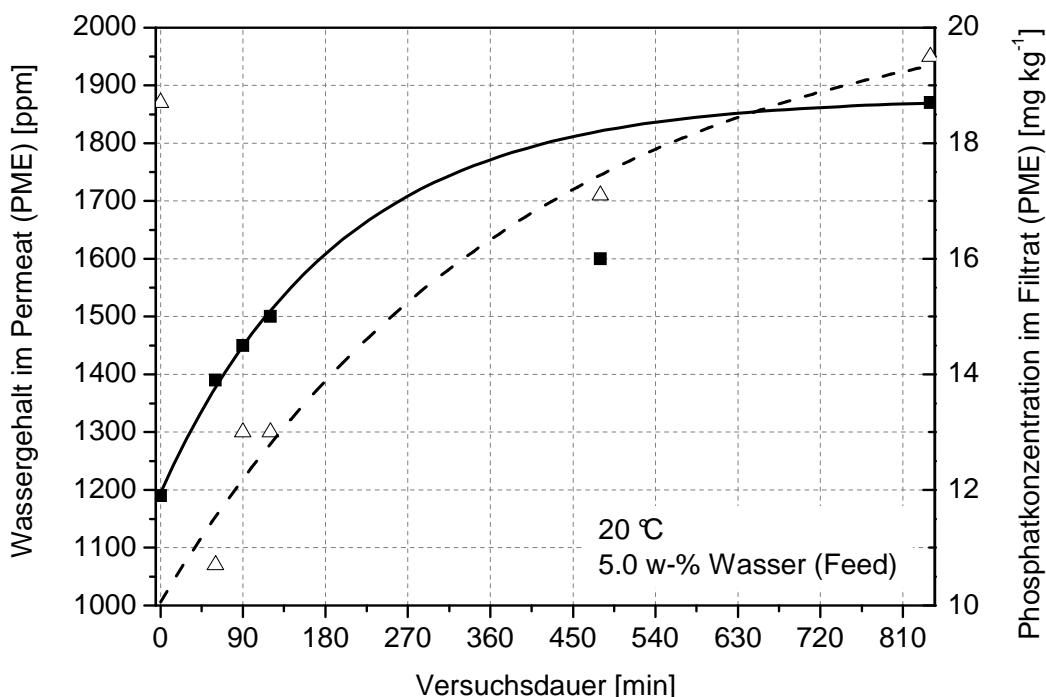


Bild 98: Filtratqualität des Biodiesel über der Versuchsdauer bei T=20 °C (eigene Messungen).
Wassergehalt im PME (■), Phosphatkonzentration im PME (△).

Die Analysen des Phosphats (△) zeigen, dass die Anwesenheit von 5 w-% Wasser im PME-Feed (ca. 54 mg Phosphat / kg PME) dazu beitragen, dass dessen Konzentration im PME-Filtrat gesenkt werden kann. Zu Beginn des Experiments konnten die Phosphatkonzentrationen im Biodiesel (ca. 10.5 mg/kg) um ca. 80 % gesenkt werden. Bei Versuchsende betrug der Reduzierung noch 65 % (ca. 19 mg/kg). Ein außerordentlich positives Ergebnis.

Auf den zeitlichen Verlauf des Wasserkonzentration (—) und des Phosphatrückhalts (---) in Bild 98 soll nun näher eingegangen werden. Wenn man die Auftragung des Flusses (Bild 97) und der Filtratqualität (Bild 98) miteinander vergleicht, so ist auffallend, dass der Rückhalt von Wasser und Phosphat mit

der Flussabnahme gekoppelt ist. Letztere wird auf die Adsorption der Phospholipide auf der Membranoberfläche zurückgeführt (siehe dazu Abs. 4.4.2.2, S.87). Wie die Untersuchungen in Abs. 6.4.4 zeigen, muss die Adsorption des Phospholipids auf dem PP unmittelbar bei Kontakt mit PME erfolgen. Die unterschiedlichen Phospholipide im Biodiesel adsorbieren einerseits auf der Membranoberfläche und binden andererseits einen Teil des gelösten Wassers an der Membranoberfläche über Wassersstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die Natur der Phospholipide ermöglicht dies ohnehin für die Vitalität von Zellmembranen.

Da die innere Oberfläche von Membranen denen von Adsorbermaterialien entspricht (vgl. Bild 49, S. 76), ist die Aufnahmekapazität für die Phospholipide und das im PME gelöste Wasser entsprechend hoch. Ist diese erschöpft, kommt es zu einem Durchbruch der Phospholipide. Selbstverständlich kann dann auch das gelöste Wasser nicht mehr zurückgehalten werden. Das erklärt, weshalb hier nur anfangs ein Teil des gelösten Wassers zurückgehalten werden kann. Dies ist auf eine Adsorption von Phospholipid und dessen Bindung von Wasser zurückzuführen die sich allmählich erschöpft. Erstaunlich ist lediglich, dass dieses Phänomen bei 30 °C nicht bereits entdeckt werden konnte. Entweder war dort die Versuchsdauer zu gering, oder – und das wird hier postuliert – die Adsorption auf PP ist temperaturabhängig und die Adsorptionskinetik steigt mit sinkender Temperatur.

Das Foto (Bild 99) des Roh-Biodiesels (Feed) und des mit der oMF filtrierten Biodiesels (Permeat) zeigt eindrucksvoll die Leistung des Verfahrens. Es kann ein absolut klares Biodieselfiltrat gewonnen werden, mit einem Wassergehalt von circa 1800 ppm und einer Phosphatkonzentration unter 20 mg/kg PME.



Bild 99: Gegenüberstellung der Leistungsfähigkeit der oMF bei 20 °C zur Trocknung von Roh-Biodiesel (Feed). Deutlich erkennbar ist der nahezu wasserfreie Biodiesel (Permeat).

6.4.6 Ergebnisse einer Langzeituntersuchung im Technikumsmaßstab

Die Daten der Langzeituntersuchung sollen als Basis für den energetischen Vergleich mit der thermischen Trocknung dienen. Für den Betrieb einer Membranfiltration in einer Produktionsanlage ist es ferner erforderlich, dass verlässliche Daten eines längeren Betriebs unter konstanten und verlässlichen Leistungen vorliegen. Der an das Experiment aus Abs. 6.4.5 angepasste Langzeitversuch soll auch Aufschluss darüber geben, inwieweit der transmembrane Druck zur Leistungssteigerung des Verfahrens herangezogen werden kann. Eine Permeatrückspülung wurde gegen Versuchsende vorgesehen, wobei deren Effektivität als gering eingeschätzt wird (vgl. dazu Abs. 5.2.5, S.111ff). Der Langzeitversuch soll auch der weiteren Aufklärung des Rückhalts von gelöstem Wasser dienen.

Der TMP wurde in diesem Experiment sukzessive von 0.3 bar auf max. 1.6 bar erhöht. In Bezug auf den Versuch in Abs. 5.2.3 (S.108) wurde der TMP nicht über 1.6 bar erhöht (Verfahrensgrenze). Die Versuchsdauer betrug ohne Unterbrechung ca. 38 h bei konstanter Temperatur von 20 °C und 5 w-% Wasser im Biodiesel.

In Bild 100 ist die PME-Permeabilität über der Versuchsdauer und in Bild 101 die korrespondierenden transmembranen Drücke über der Versuchsdauer aufgetragen (S. 140). Zur Berechnung der integralen Permeabilität wurde folgender Zusammenhang herangezogen (integraler Energiebedarf entsprechend):

$$L_{P,tot} = \frac{\int_0^{t_F} L_P \cdot p_{tm} \cdot dt}{t_F \cdot \bar{p}_{tm}} \quad \left[\frac{L}{m^2 h bar} \right] \quad 6.4$$

Die integrale Permeabilität beträgt bei diesem Versuch ca. 60 L/(m² h bar), die infolge der Erhöhung des TMP mit einer höheren integralen spezifischen Energie von ca. 0.4 kWh/m³ erkauft wird.

Bild 102 (S.141) zeigt die Filtratqualität über der Versuchsdauer. Der gute Wasserrückhalt zu Beginn der Untersuchung ist Folge des Einsatzes einer neuen PP-Membran. Der Wassergehalt im PME (■) nähert sich asymptotisch einem Grenzwert von etwa 1850 ppm (vgl. hierzu Bild 94, S. 134). Der integrale Rückhalt über die gesamte Versuchsdauer von ca. 38 h ist mit 99.6-99.8 % trotz 5 w-% Wasser im Feed außerordentlich gut und demonstriert eindrucksvoll die hohe Leistungsfähigkeit des neuen organophilen Membranverfahrens.

Die Analysen des Phosphats (△) im PME decken sich mit vorheriger Untersuchungen (Abs. 6.4.5, S. 136ff) und sind an den Wassergehalt gekoppelt. Die Langzeituntersuchung bestätigt, dass die Hypothese einer Adsorption der Phospholipide auf der PP-Membran gerechtfertigt ist. Der Phosphatgehalt im PME (△) kann durchschnittlich um ca. 50 % (integral um über 70 %) reduziert werden, bei ca. 54 mg Phosphat / kg PME im Roh-Biodiesel.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass die organophile Mikrofiltration zur vollständigen Trocknung von Biodiesel auf die Spezifikation 300-500 ppm allein nicht ausreicht. Das gelöste Wasser im Biodiesel kann auf Dauer nicht zurückgehalten werden. Durch die Entkopplung der Waschwassermenge von der Verdampfungsmenge beim thermischen Trocknen entsteht für die oMF ein verfahrenstechnischer Vorteil: Mit ihr lassen sich große Teile der Phospholipide entfernen.

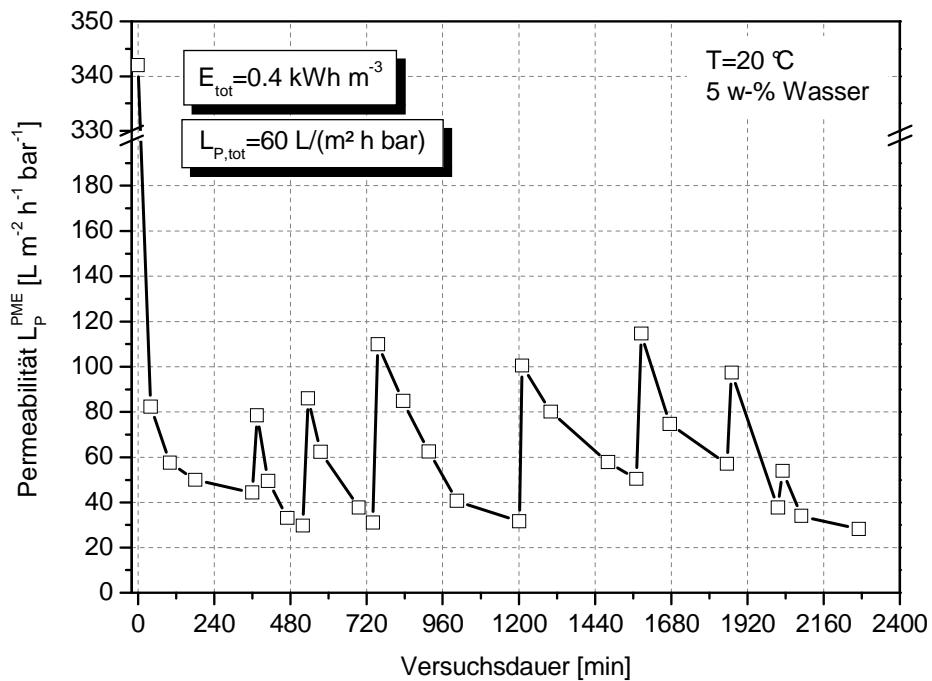


Bild 100: Permeabilität über der Versuchsdauer bei $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ (eigene Messungen).

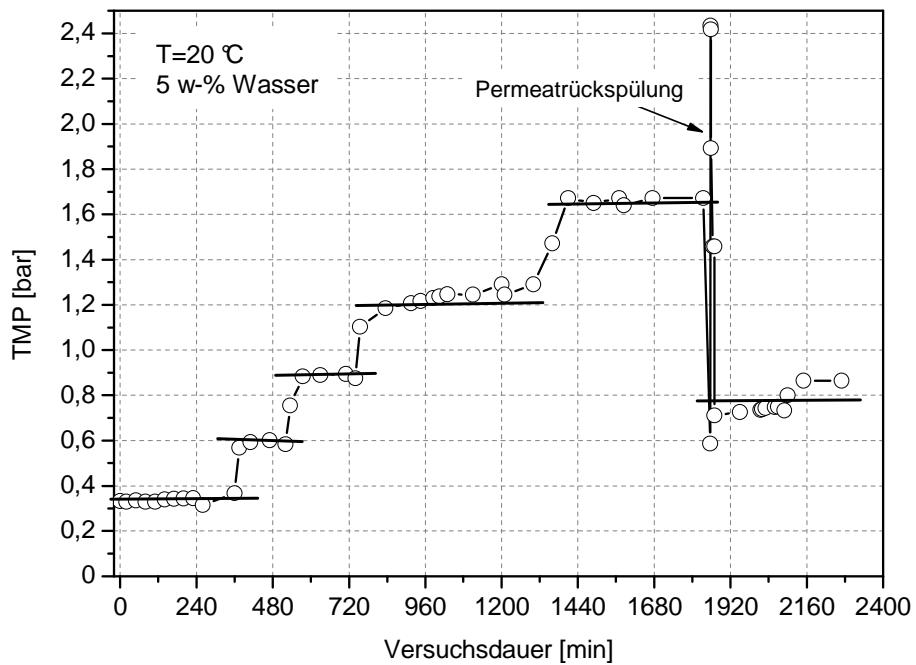


Bild 101: Transmembraner Druck über der Versuchsdauer bei $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ (eigene Messungen).

Als Empfehlung aus den hier durchgeföhrten Experimenten sollte die organophile Mikrofiltration zur Trocknung von Biodiesel bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis max. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Wassergehalt im PME von 1 w-% bis 5 w-% betrieben werden. Auf den Rückhalt von Methanol und Glycerin wurde hier noch nicht eingegangen. Aufgrund der Chemie der beiden Substanzen kann davon ausgegangen werden, dass das Verteilungsgleichgewicht auf Seiten des Wassers liegt. Daher werden die Substanzen mit dem Wasser retentiert.

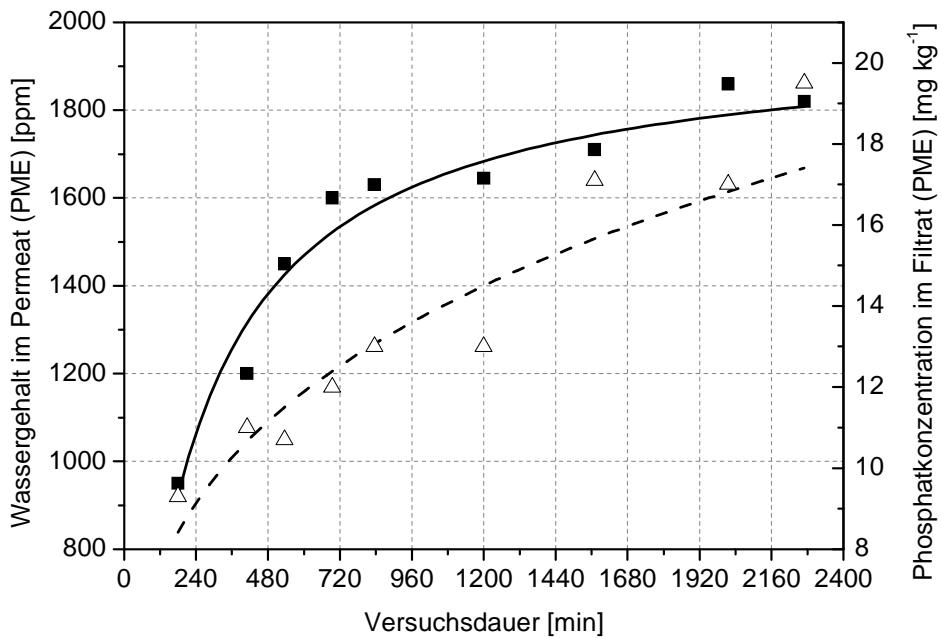


Bild 102: Filtratqualität über der Versuchsdauer beim Langzeitversuch bei $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (eigene Messungen). Wassergehalt im PME (■), Phosphatkonzentration im PME (△).

6.5 Ergebnisbewertung für einen Verfahrensvergleich

6.5.1 Energiebetrachtungen zur membrangestützten Trocknung

Die Energiebetrachtung der membrangestützten Trocknung beinhaltet ein vorgeschlagenes Verfahrenskonzept, welches im Wesentlichen aus einer Substitution des Hauptverdampfers durch das organoselektive Membranverfahren besteht (siehe Bild 103). Die Löslichkeit des Wassers im Biodiesel (siehe Bild 94, S. 134) bedarf jedoch eines Polishing mit thermischer Trenntechnik. Daher muss das Konzept mit dem Membranverfahren einen nachgeschalteten Flashverdampfer beinhalten. Ein solcher Flashverdampfer dient ausschließlich dazu, das im PME gelöste Wasser zu entfernen. Die Energieabschätzung für das Membranverfahren soll bewusst konservativ erfolgen.

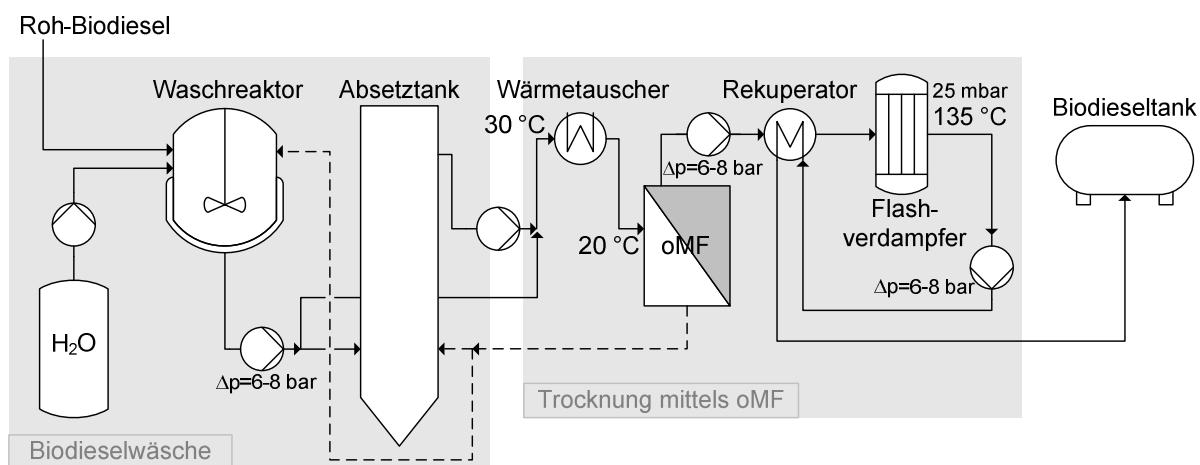


Bild 103: Verfahrenskonzept der Biodieseltrocknung mittels organoselektiver Mikrofiltration.

Zur Trocknung des Biodiesels mittels oMF kann entsprechend Bild 103 der nasse Biodiesel mit ca. 5 w-% Wasser direkt nach dem Waschreaktor oder als Teilstrom mit ca. 1 w-% Wasser eingesetzt werden. Wie die Untersuchungen zeigten, ist die Selektivität des Verfahrens unabhängig vom ungelösten Wasseranteil. Ein erhöhter Wasseranteil im Feed wirkt sich positiv auf den Phospholipidgehalt aus, weshalb die Rechnung von einer Entnahme direkt aus dem Reaktor ausgeht. Für die Rezyklierung des wasserreichen Retentats der oMF wird vorgeschlagen, dass dieses wieder in den Reaktor zurückgeführt wird oder in den wasserreichen Teil des Absetztanks.

Der Trocknung mit der organoselektiven Mikrofiltration soll bei ca. 20 °C betrieben werden. Der feuchte Biodiesel wird daher von 30 °C auf 20 °C über einen Wärmetauscher gekühlt. Nach der Trocknung muss der Biodiesel mit trockenem Biodiesel auf die Betriebstemperatur des Flashverdampfers T=135 °C vorgewärmt werden (Wärmetauscher, $\Delta p=6-8$ bar). Danach wird der überhitzte Biodiesel in den Flash eingeschleust ($p=25$ mbar). Eine mit 6 bar Satt dampf betriebene Treibstrahlpumpe sorgt für das Vakuum. Der Biodiesel verlässt den Flashverdampfer mit 300 ppm Wasser (Biodiesel DIN Norm, Anhang A-8). Der trockene Biodiesel wird abschließend über den Wärmetauscher ($\Delta p=6-8$ bar) geführt, wo er zur Vorwärmung des Edukts eingesetzt wird. Von dort aus gelangt er in den Biodieseltank.

Energiebilanz der Trocknung mittels organophiler Mikrofiltration:

- Die Wärmetauscher (i.d.R. Plattenwärmetauscher) unterliegen infolge der Feststoff- und Salzfrachten einem Scaling/Fouling. Der **Druckverlust** beträgt maximal 8 bar, die von den Pumpen zu erzeugen sind. Es wird ein Pumpenwirkungsgrad mit $\eta=0.5$ angenommen. Für die Pumpen beträgt der spezifische Energiebedarf: **1.6 kWh/to Biodiesel**.
- Der Wärmetauscher vor der Membraneinheit kühlst den nassen Biodiesel (5 w-% H₂O) von 30 °C auf 20 °C (Wärmebilanz), dafür sind ca. **5.4 kWh/to** Kühlenergie notwendig.
- Der Energiebedarf des Membranverfahrens ist unabhängig von der Wasserfracht im Zulauf. Aus den Untersuchungen in der CF-Betriebsweise der oMF zur PME-Trocknung entstammen die tabellierten Werte. Der mittlere Wassergehalt im Permeat soll mit 2000 ppm angenommen werden, wobei die Membrantrocknung jedoch Werte um ca. 1800 ppm erreicht.

Wasserkonz. im Biodiesel [w-%] Eingang	Permeabilität [L/(m ² h bar)]	Energiebedarf [kWh/to]
Ausgang		
5	60	0,46
5	40	0,38

- Für den Flashverdampfer soll die Eingangstemperatur 135 °C betragen. Der Energiebedarf des Wärmetauschers (Rekuperator) beträgt hierfür ca. **58 kWh/to**.
- Die Spezifikation des Biodiesels (300 ppm) wird mittels Flashverdampfer eingestellt. Dieser wird bei 25 mbar betrieben. Aus der Wärmebilanzierung mit einer Eingangskonzentration von 0.002 w-% Wasser ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf von: **0.01 kWh/to** Biodiesel.

Der Zulauf in den Flashverdampfer ist mit 135 °C stark überhitzt. Gemäß WDT reicht eine Temperatur von ca. 21 °C aus. Mit den Energiebedarf für den Wärmetauscher soll die Vakuumerzeugung im Flashverdampfer berücksichtigt werden. Ein Vakuum lässt sich mittels dampfbetriebener Treibstrahl-pumpen erzeugen. Die Leistung hängt von der zu entfernenden Dampfmenge im Apparat ab.

- Durch Gegenstromabkühlung des Produktes von 135 °C auf 45 °C werden circa **45 kWh/to** zur Vorwärmung an den Biodiesel abgegeben.

Bilanzierung des spezifischen Energiebedarfs der Trocknung mittels oMF nach Bild 103:

Druckverlust Wärmetauscher (8 bar)	+ 1.2 kWh/to
Abkühlung 30 °C → 20 °C	+ 5.4 kWh/to
Trocknung mit der oMF	+ 0.5 kWh/to
Vorwärmung 20 °C → 135 °C	+ 58 kWh/to
Flashverdampfer (2000 ppm → 300 ppm)	+ 0.01 kWh/to
Nachkühlung 135 °C → 45 °C	- 45 kWh/to
Summe:	20 kWh/to

Der Hauptenergieverbraucher bei der oMF-Trocknung ist der Wärmetausch. Wird ferner das Methanol (+20-25 %) und die Abstrahlverluste (+10 %) berücksichtigt, beträgt der spezifische Energiebedarf hier etwa **27.5 kWh/to** Biodiesel, entsprechend einen Dampfverbrauch (6 bar) von ca. 0.048 to/to PME.

6.5.2 Energiebetrachtungen zur thermischen Trocknung von Biodiesel

Die Trocknung des Biodiesels mit thermischer Trenntechnik ist entsprechend Bild 104 realisiert [PECH 2008]. Der nasse Biodiesel mit ca. 2-6 (10%) w-% Wasser [KOPF UND BERGJOHANN 2007] wird in den Verweilzeit gebenden Absetztank gepumpt, in dem sich die Wasserphase nach unten absenkt. Am Kopf des Absetzbehälters wird der Biodiesel mit ca. 0.5-2.0 w-% Wasser der thermischen Trocknung zugeführt.

Der feuchte Biodiesel mit 25-30 °C wird über einen Kreuzstromwärmetauscher ($\Delta p=6-8$ bar) mit trockenen Biodiesel auf ca. 65 °C vorgewärmt. Danach wird der Biodiesel in den Fallfilmverdampfer eingeschleust, der bei einem Unterdruck von 250 mbar betrieben wird. Die Verdampfung muss entsprechend der WDT bei 65 °C beginnen. Der Unterdruck im Verdampfer wird über eine Wasserringpumpe erzeugt (wird in Energiebilanz nicht berücksichtigt). Die Beheizung des Fallfilmverdampfers erfolgt mit 6 bar Sattdampf (165 °C), zur Bilanzierung des Verdampfers wird Glg. 6.2 herangezogen.

Der Sumpf des Fallfilmverdampfers mit 135 °C läuft in den Flashverdampfer ein, der bei 25 mbar betrieben wird. Eine mit 6 bar Sattdampf betriebene Treibstrahlpumpe sorgt für das Vakuum. Der Biodiesel verlässt den Flashverdampfer mit <300-500 ppm Wasser (Biodiesel DIN Norm, Anhang A-8). Der trockene Biodiesel wird abschließend über den Wärmetauscher ($\Delta p=6-8$ bar) geführt, wo er zur Vorwärmung des Edukts eingesetzt wird. Von dort aus gelangt er in den Biodieseltank.

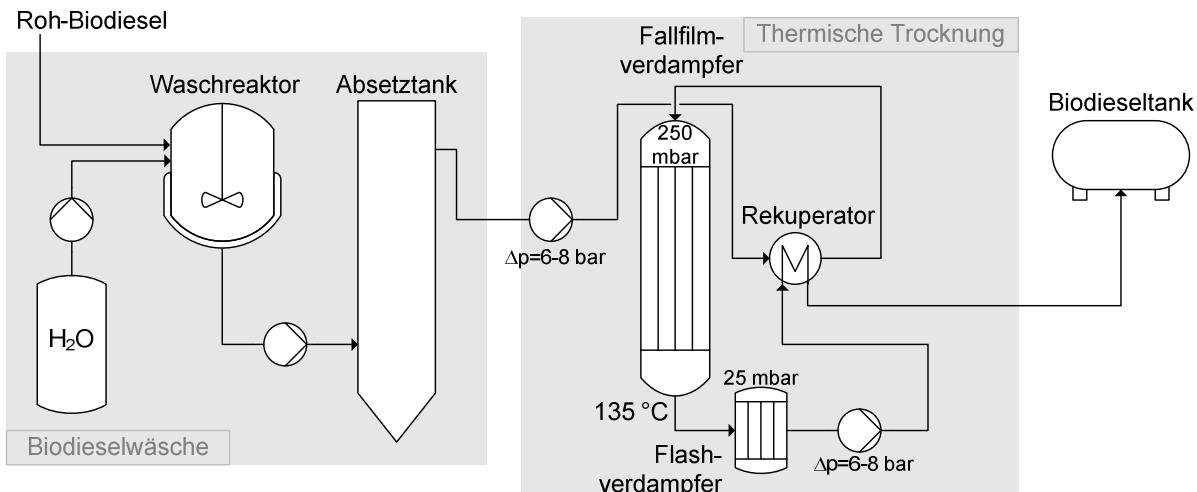


Bild 104: Thermische Trocknung von Biodiesel mittels Verdampfertechnologie.

In der nun folgenden Energiebetrachtung wird der im Biodiesel enthaltene Methanol (max. 1.0 w-%) nicht mit betrachtet. Für den Energiebedarf des Fallfilmverdampfers wird der Leichtsiedende Methanol mit einem Aufschlag von 20-25 % berücksichtigt. Ferner werden Abstrahlverluste von etwa 10% angenommen. Die Klärseparatoren als apparativer Teil der Biodieseltrocknung [KOPF UND BERGJOHANN 2007] werden in der Energiebetrachtung ebenfalls nicht berücksichtigt (Abtrennung der Salze und Feststoffe).

Energiebilanz Thermische Trocknung:

- Der Wärmetauscher (i.d.R. Plattenwärmetauscher) unterliegt infolge der Feststoff- und Salzfrachten einem Scaling/Fouling. Der **Druckverlust** beträgt zwischen 6 bar bis maximal 8 bar, die von den Pumpen zu erzeugen sind. Es wird ein Pumpenwirkungsgrad mit $\eta=0.5$ angenommen. Für beide Pumpen ist der spezifischer Energiebedarf: **0.8 kWh/to Biodiesel**.
- Der Wärmetauscher erhitzt den nassen Biodiesel von 30 °C auf ca. 110 °C (Wärmebilanz), dafür sind ca. **49 kWh/to** notwendig. Für den Fallfilmverdampfer darf die Eingangstemperatur nur 65 °C (250 mbar) betragen. Daher müssen noch ca. **27 kWh/to** Kühlleistung aufgebracht werden.
- Durch Gegenstromabkühlung des Produktes von 135 °C auf 45 °C werden circa **49 kWh/to** zur Vorwärmung an den Biodiesel abgegeben.
- Der Energiebedarf des Fallfilmverdampfers ist abhängig von der Wasserfracht im Zulauf:

Wasserkonz. im Biodiesel [w-%]		Energiebedarf [kWh/to]
Eingang	Ausgang	
2	0,05	51,5
3	0,05	58,4
6	0,05	79,2
10	0,05	106,9

Verdampfer werden auf definierte Leistungen ausgelegt. Mit einem k-Wert von 1.5-2.0 kW/(m²K) [MERSMANN ET.AL. 2005] beträgt die max. Zulauf-Belastung 5.3 to/(m²h) mit max. 2 w-% Wasser im Zulauf. Sofern eine Zulaufkonzentration von 4 w-% vorliegt, beträgt die Ausgangskonzentration im Biodiesel ca. 2.1 w-% Wasser.

- Die Spezifikation des Biodiesels (300 ppm, hier nach DIN) wird mittels Flashverdampfer eingestellt. Aus der Wärmebilanzierung mit einer Eingangskonzentration von 0.05 w-% Wasser ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf von: **0.3 kWh/to** Biodiesel.

Bilanzierung des spezifischen Energiebedarfs der thermischen Trocknung nach Bild 104:

Druckverlust Wärmetauscher (8 bar)	+ 0.8 kWh/to
Vorwärmung 30 °C → 110 °C	+ 49 kWh/to
Abkühlung 110 °C → 65 °C	+ 27 kWh/to
Fallfilmverdampfer (2 % → 0.05 %)	+ 51.5 kWh/to
Flashverdampfer (0.05 % → 300 ppm)	+ 0.3 kWh/to
Nachkühlung 135 °C → 45 °C	- 49 kWh/to
Summe:	79.6 kWh/to

Der Hauptenergieverbraucher der thermischen Trocknung ist der Fallfilmverdampfer, gefolgt von der Abkühlung. Wird Methanol und die Abstrahlverluste berücksichtigt, beträgt der spezifische Energiebedarf etwa **109.5 kWh/to** Biodiesel. Das entspricht einen Wasserdampfverbrauch (6 bar) von ca. 0.19 to/to Biodiesel. Zum Vergleich: Der Energiegehalt für die Tonne Biodiesel beträgt ca. 10.000 kWh [KALTSCHMITT UND HARTMANN 2001].

6.5.3 Verfahrensvergleich

Der Vergleich des spezifischen Energiebedarfs der membrangestützten Trocknung mit der thermischen Trocknung wird in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Gegenüberstellung der spezifischen Energien von oMF und Verdampfung.

oMF-Trocknung	Thermische Trocknung
$27.5 \frac{kWh}{to PME}$	$109.5 \frac{kWh}{to PME}$
$0.048 \frac{to 6 bar - Dampf}{to PME}$	$0.19 \frac{to 6 bar - Dampf}{to PME}$
spez. Energieeinsparung mit der oMF: ca. 75 % !	

In Anbetracht der Tatsache, dass bei Maßnahmen zur Energieoptimierungen in chemischen Produktionsanlagen bereits bei 2-5 % Einsparung von einem großen Erfolg gesprochen wird [VOIT 2008], demonstrieren die hier erzielten **75 %** Energieeinsparung das enorme Potenzial der organophilen Mikrofiltration in dieser Applikation.

Die elektrische Energie zur Bereitstellung von Anschlußleistungen für Pumpen, elektrische Begleitheizungen usw. wurde hier noch nicht berücksichtigt. Diese macht in der Regel ca. 15-20 % der thermischen Energie aus. Für die Entfernung von Schleimstoffen (z.B. Phospholipide) und von Salzen (z.B. K₂SO₄) sind am Ende der thermischen Trocknung Polierzentrifugen erforderlich. Die Ergebnisse der Untersuchung mit der organophilen Mikrofiltration zeigen, dass Polierzentrifugen zwar noch notwendig sind, diese aber infolge der reduzierten Schleimstoff- und vermutlich auch Salz-Fracht deutlich kleinere Anschlußleistungen benötigen. Entsprechende Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen die dies berücksichtigen, wurden von CHMIEL ET.AL. 2009 veröffentlicht.

6.5.4 Verfahrensvorschlag und dessen Wirtschaftlichkeitsanalyse

Die Rentabilität bei der Biodieselherstellung kann durch Minimierung der Herstellkosten gesteigert werden. Die Minimierung der Herstellkosten führt jedoch nicht zwangsläufig zur Maximierung der Rentabilität, sofern die Auslastung der Anlage nicht erreicht wird. Der folgend beschriebene Verfahrensvorschlag geht davon aus, dass ein Biodieselhersteller bzw. ein Anlagenbauer die thermische Verdampfung zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vollständig durch die organophile Mikrofiltration ersetzen wird, da noch keine Erfahrungen über eine längere Betriebsdauer vorliegen. Andererseits nimmt die Rohölqualität Einfluss auf den Durchsatz einer Biodieselproduktion, wie in Abs. 6.2.2 (S.129) und Abs. 6.3 (S.130ff) beschrieben.

Das vereinfachte Fließbild des Verfahrensvorschlags enthält Bild 105. Der Verfahrensvorschlag beinhaltet keine Festlegung auf eine bestimmte Betriebsweise (Dead-End, Crossflow). Aufgrund erster sehr positiver mehrwöchiger Betriebserfahrungen mit einem DFM-Modul [CHMIEL ET.AL. 2009], wird die folgende Wirtschaftlichkeitsanalyse auf das DFM-Modul (Abs. 5.3.4, S.126) abgestimmt.

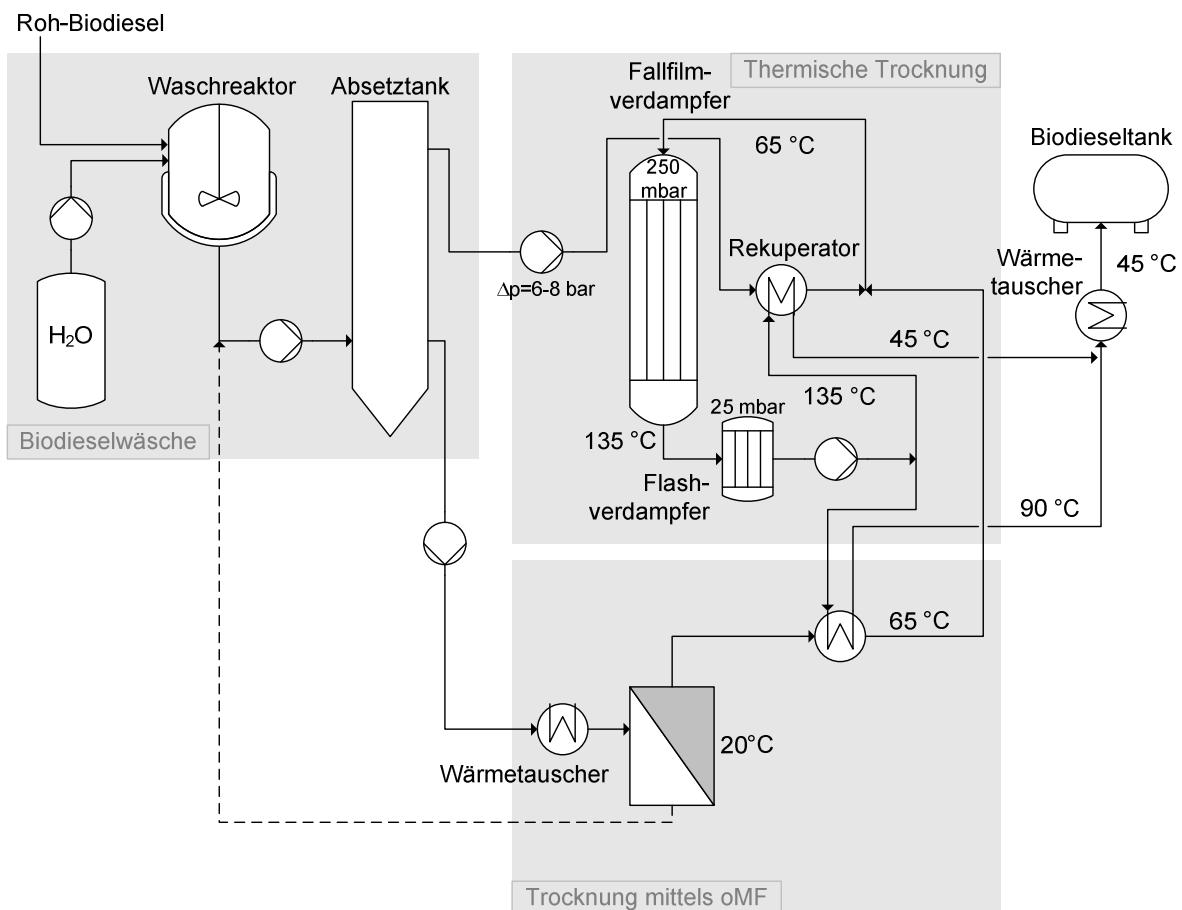


Bild 105: Biodieseltrocknung bestehend der einer Kombination aus Verdampfertechnologie und parallel geschalteter organophiler Mikrofiltration. Zweck: Entkopplung des Durchsatzes von der Rohölqualität und Ermittlung von Betriebserfahrung für die oMF.

Entsprechend Bild 105 wird ein Teilstrom aus der wasserreichen Phase des Absetzbehälters entnommen, bei erhöhter Waschwassermenge im Reaktor und Absetztank. Der Teilstrom zum Fallfilmverdampfer bleibt konstant auf Volllast. Der getrocknete Biodiesel verlässt die Membraneinheit und wird mittels zusätzlichem Wärmetauscher auf 65 °C vorgewärmt. Dieser vorgetrocknete Biodiesel wird mit dem nassen Biodiesel (0.7-0.9 w-%) dem Fallfilmverdampfer zugeführt, dessen thermische Belastung sich dadurch nur unwesentlich verändert. Lediglich der k -Wert verringert sich etwas aufgrund des dickeren Fallfilms im Verdampfer, was aber mit anheben der Sattdampfmenge ausgeglichen werden kann. Die Wärmebilanzen sind so aufeinander abgestimmt, dass lediglich noch ein zusätzlicher Wärmetauscher zur Kühlung des trockenen PME-Gemisches (45 °C, 90 °C) auf die Lagertemperatur (max. 45 °C) notwendig ist. Die wasserreiche Phase mit dem PME wird zyklisch aus dem DFM-Modul zwischen Waschreaktor und Absetztank eingespeist.

Die Basisdaten für die Wirtschaftlichkeitsrechnung eines Pre-Basic-Engineering enthält Tabelle 19. Es wird nun davon ausgegangen, dass bei einer 100.000 jato Anlage infolge von Schwankungen der Rohölqualität zwischen 2-5 % Produktionsschwankungen vorliegen. Das bedeutet, dass mit Produktionsausfällen zwischen 2.000 – 5.000 t PME a^{-1} zu rechnen ist. Die Anlage ist $8000 h a^{-1}$ in Betrieb, der Raffinerieabgabepreis von Biodiesel wird mit ~200 €/t PME angenommen [www.ufop.de,

Ergebnisbewertung für einen Verfahrensvergleich

www.bioldiesel.org[]. Die Dampfkosten werden nach BAERNS ET.AL. 2006 (Datenbasis aus dem Jahr 2005) zu 22 €/to, die der elektrischen Energie zu 0.1 €/kWh abgeschätzt.

Tabelle 19: Basisdaten für eine Wirtschaftlichkeitsanalyse im Pre-Basic-Engineering.

$L_P=52 \text{ kg PME } /(\text{m}^2\text{hbar})$ $\text{TMP}=1.0 \text{ bar}$	<u>Membrananlagentechnik:</u> Pumpe: 8.000 € MSR-Technik: 35.000 € Rohrleitung & Montage: 35.000 € Membranen: 5400-10.800 € Summe Invest: 88.800 €	<u>zusätzliche Anlagentechnik:</u> Pumpen: 15.000 € Wärmetauscher: 35.000 € Summe Invest: 50.000 €
$K_M=35 \text{ €/m}^2$ mit Gehäuse: 450 €/m ² $A_M=4.8 \text{ m}^2/\text{DFM-Modul}$ $A_M=12-24 \text{ m}^2$ 3-5 DFM-Module		

Aus der Schätzung der einzelnen Kostenfaktoren erfolgt die Wirtschaftlichkeitsrechnung des Verfahrens. Eine Neuinvestition ist nur dann vorteilhaft, wenn die Summe der Einnahmen die Summe der Ausgaben übersteigt und der Gewinn eine Amortisation und eine angemessene Verzinsung des eingesetzten Kapitals ermöglicht. Die einfachste Art einer Wirtschaftlichkeitsbewertung ist die Abschätzung der statischen Rentabilität in Form des ROI (=return of invest) [VOGEL 2002]. Anstelle von ROI wird die Wiedereinbringzeit POT (pay-out-time) – der reziproke ROI – verwendet. Dieser Wert gibt den Zeitraum an, in der das investierte Kapital zurückgewonnen wird:

$$POT = \frac{\text{Anlagenkapital (Invest)}}{\frac{\text{Gewinn}}{a} - \frac{\text{Abschreibungen}}{a} - \frac{\text{Betriebskosten}}{a}} \quad [a] \quad 6.5$$

Tabelle 20 enthält die Gegenüberstellung der anfallenden Kosten. Die Wartungskosten sind mit 10 % bewusst hoch gewählt, damit wird der noch nicht ausreichenden Betriebserfahrung in einer PME-Produktion Rechnung getragen. Außerdem wurde eine Abschreibung auf 5 Jahre AfA gewählt, was für Teilanlagen durchaus üblich ist. Die Rentabilitätsabschätzung des Verfahrensvorschlags macht deutlich, dass der Verfahrensvorschlag mit der organophilen Mikrofiltration eine sehr kurze Amortisationszeit aufweist und bereits innerhalb des ersten Halbjahres Gewinn erwirtschaftet. Eine Wirtschaftlichkeitsrechnung die eine vollständige Substitution der Verdampfertechnologie durch die organophile Mikrofiltration beinhaltet, findet sich bei CHMIEL ET.AL. 2009.

Tabelle 20: Überschlägige Wirtschaftlichkeitsrechnung (Basisdaten: Pre-Basic-Engineering).

Summe der Investitionskosten:	138.800 €
Gewinn (Produktionsschwankung):	400.000 – 1.000.000 € a ⁻¹
Abschreibung (lineare AfA, 5 Jahre)	27.760 € a ⁻¹
Zinskosten (5 %)	6.940 € a ⁻¹
Wartungskosten*	13.880 € a ⁻¹
Energiekosten Membrantrocknung	2112 – 5280 € a ⁻¹
Energiekosten Elektrizität	1100 – 2200 € a ⁻¹
Summe AfA + Betriebskosten:	51.792 – 56.060 € a ⁻¹
POT (Kapitalrückflusszeit)	0.2 – 0.4

* 10 % des Invests und jährliche Membranersatzkosten

7 Zusammenfassung, Abschlußbetrachtung und Ausblick

Bei der Stoffstromseparation mit hydrophoben Membranen liegt, im Vergleich zu den hydrophilen Membranen, noch ein unzureichender Fortschritt vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun ein wesentlicher Beitrag zur Entwicklung und Erprobung hydrophober mikroporöser Membranen für die Prozesstechnik geleistet. Es wurde ein Verfahren, basierend auf organoselektiven Mikrofiltrationsmembranen, entwickelt und umfassend charakterisiert. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Emulsionsspaltung oder der Trocknung von Lösemitteln.

7.1 Zusammenfassung

Kapillar- bzw. Hohlfasermembransysteme sind aufgrund ihres großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses geeignete Modulgeometrien für die Organikfiltration oder die w/o-Separation (Abs. 4.1). Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb ausschließlich derartige Systeme verwendet.

Polymere Membranen, die mittels Reck- bzw. Streckprozessen hergestellt werden, haben eine vergleichsweise breite Porengrößenverteilung (z.B. PTFE-Hohlfasermembranen). Membranen die aus dem hydrophoben Polymer PP mittels Phaseninversion hergestellt sind, haben eine deutlich engere Porengrößenverteilung [eigene Messungen und RIPPINGER 1992]. Keramische Membranen heben sich hier gegenüber den polymeren Membranen aufgrund der noch deutlich engeren Porengrößenverteilung deutlich ab (Anhang A-7). Unglücklicherweise sind diese Membranen stark hydrophil. Die Hydrophobisierung mittels reaktiver Silane ist schwierig wie auch teuer, die mit nanopartikulärem PTFE nicht möglich (siehe Abs. 4.2.2.1) und eine Hydrophobisierung mit grenzflächenaktiven Substanzen, wie dem PPG-Polymer, ist nicht vollständig erzielbar (siehe Abs. 4.2.2.2).

Die weitere Membranauswahl für die organophile Mikrofiltration besteht in einer Abstimmung der Belegungseigenschaften und der Porengröße auf die fluiden Phasen einer Emulsion. Eine nominelle Porengröße von 0.1 µm und 0.2 µm wurde auf Grundlage der Berechnungen der Verteilungsdichten als eine geeignete Porenweite für die organophile Mikrofiltration identifiziert. Diese Porenweite ist insofern auch als geeignet zu bezeichnen, weil diese u.a. in der industriellen Biotechnologie als eine Standardporengröße gilt. Gebräuchliche Mikroorganismen mit biokatalytischer Funktion werden mit der Porenweite 0.2 µm zurückhalten, so dass sich das neue Verfahren auch bei (Bio)Prozessen mit In-Situ Extraktion (Verwendung organischer Lösemittel) zur Aufarbeitung eignet.

Für die w/o-Separation werden PP-Membranen als geeignet identifiziert, für reine Organikfiltrationsaufgaben (Feststoffabtrennung aus Lösemittel) eignen sich die entwickelten PPG-modifizierten keramischen Hohlfasermembranen. Ausgehend von der Membranentwicklung und –auswahl (Kapitel 4) erfolgte eine umfassende Charakterisierung der Membranen in Abs. 5.1 und 5.2. Aus den Messungen der Wasserpermeabilitäten der hydrophoben Membranen kann unter Berücksichtigung der in Abs. 4.4 dargelegten Zusammenhänge auf die Eignung der Membran zur Emulsionstrennung geschlossen werden. Die Experimente zur Emulsionsspaltung (siehe Abs. 5.2) bestätigten dies.

Zusammenfassung

Bereits die Messungen der Lösemittelpermeabilität zeigten deutlich, dass die organophile Mikrofiltration ein sehr energiearmes Verfahren ist. Die Permeabilität ist außerordentlich hoch (bis 800 kg/(m²hbar)) und funktional mit der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der permeierenden Phase verbunden. Aus den Messungen mit den Reinstoffen wurden die Membranwiderstände ermittelt, für den Ethylester liegt dieser um etwa eine Zehnerpotenz niedriger als im Vergleich zur klassischen Mikrofiltration mit Wasser. Im betrachteten Temperaturintervall von 20-40 °C ist R_M konstant.

Bei der Emulsionstrennung ist die Permeabilität eine Funktionen der Lösemittelkonzentration über der Membran. Die konstant hohen Flüsse bei sehr niedrigen transmembranen Drücken (<1.0 bar) und die hohe Permeatqualität (nahezu wasserfrei) bestätigten sich auch bei Langzeitversuchen. Der transmembrane Druck ist bei diesem Verfahren jedoch begrenzt, beim tensidfreien Experiment kam es bei einem TMP von ca. 1.6 bar zu einem Phasendurchbruch.

Die oMF eignet sich auch zu Trennung von tensidstabilisierten Emulsionen. In Langzeitexperimenten unter variierenden TMP wurde dies eindrucksvoll demonstriert (siehe Abs. 5.2.5). Die Permeatqualitäten sind außerordentlich gut, der Rückhalt gegenüber Wasser ist >99 %. Selbst suspendierte Partikel in Form von Hefen haben auf die Trenneffektivität der oMF keinen signifikanten Einfluss (Abs. 5.2.6). Aus diesen Versuchen wurde eine Applikation für eine Biotensidproduktion abgeleitet (Abs. 5.2.6.3).

Aus den verfahrenstechnischen Betrachtungen der organophilen Mikrofiltration wurde eine Modell für die Trennung abgeleitet, wobei die lokalen Flüsse unter Berücksichtigung des lokalen transmembranen Druckes und des Kapillardruckes modelliert wurden (Abs. 5.3). In Abhängigkeit des Wasseranteils einer Emulsion muss ein Korrekturdruck eingeführt werden. Die Kopplung der aufgestellten Thesen (Abs. 5.2, S.103) mit den durchgeföhrten Untersuchungen lassen die folgenden Schlüsse zu:

- Der Tubular-Pinch-Effekt und die Makrokoaleszenz (laminare Strömung) steht einer sinkenden Selektivität entgegen, das organophile Membranverfahren ist möglichst unter laminaren Bedingungen zu betreiben.
- Die Makrokoaleszenz in der Hohlfaser verringert den Binnendruck des Wassers durch Tröpfchengrößenverschiebung. Diese werden dann von der mikroporösen Membran retiniert.
- Der Rückhalt kleiner Wassertropfen in der Emulsion ist wegen des hohen Benetzungsdrucks nicht möglich, jedoch werden die Tropfen in der CF-Betriebsweise infolge des Tubular Pinch Effekts in die Kernströmung zurücktransportiert und erreichen somit die Membran nicht.
- Tenside führen zu einer Verschiebung der Tröpfchengröße hin zu kleinen und kleinsten Wasser-Tropfen. Dadurch sollte das organophile Membranverfahren an Selektivität verlieren; dem steht jedoch der Tubular Pinch-Effekt entgegen.
- Tenside verringern die Oberflächenspannung und führen dadurch zu einer verbesserten Benetzung der lipophilen Phase mit der organophilen Membran und der lipophilen Phase selbst.
- Tenside adsorbieren auf der Membran und beeinflussen den Fluss, nicht aber die Selektivität des Verfahrens, weil die Membranporen mit dem organischen Lösemittel benetzt sind.
- Die Crossflow-Betriebsweise ist wegen der nichtlinearen Zusammenhänge für den Druckabfall und den Fluss (Abs. 5.3.1), nicht durchweg die universell geeignete Betriebsweise für das neue Verfahren. Es wurde daher ein dual filtration mode vorgeschlagen (siehe Abs. 5.3.4).

Die organoselektive Mikrofiltration eignet sich für den Einsatz bei der Herstellung von Biodiesel (Kapitel 6), indem das Verfahren dazu verwendet wird, den Biodiesel zu entwässern (trocknen). Die gebräuchliche Verwendung von energieintensiven und kostenträchtigen Fallfilmverdampfern kann komplett ersetzt oder wertvoll ergänzt werden. Das Membranverfahren selbst ist **äußerst energiearm**, da gute Flüsse (ca. 15-100 L/(m²h)) bei niedrigen transmembranen Druckdifferenzen ($\ll 2$ bar) erreicht werden. Das Membranfouling wird auf die Anwesenheit der Phospholipide (Schleimstoffe) zurückgeführt, die verfahrensbedingt nicht vermieden werden können. Positiver Nebeneffekt der Biodiesel-trocknung ist, dass sich diese Schleimstoffe mit der Membranfiltration partiell entfernen lassen und die Dimension nachfolgender Aufreinigungsschritte (z.B. Zentrifugation) reduziert werden kann. Mittels Verdampfertechnologie ist dies nicht möglich. Das Membranverfahren weist somit einen inhärenten **funktionellen Vorteil** gegenüber der Verdampfung auf. Durch einfaches numbering-up von Membranmodulen kann die Produktionskapazität von der Rohstoffqualität entkoppelt werden. Wegen der niedrigen notwendigen TMP's ist für den Druckaufbau bei der oMF im Regelfall lediglich eine hydraulische Durchströmung erforderlich. Im Vergleich zur Verdampfung ist daher der Energiebedarf um Größenordnungen niedriger, jedoch bei **gleicher oder besserer Produktqualität**.

Eine detaillierte Quantifizierung des Energieverbrauchs pro Tonne Biodiesel der membrangestützten Trocknung mit anschließender Gegenüberstellung zur thermischen Trocknung erfolgte in Abschnitt 6.5 (S. 142). Mit der organophilen Mikrofiltration konnte eindrucksvoll aufgezeigt werden, dass ein membrangestütztes Verfahren als Alternative zur thermischen Trocknung existiert. Der konservative Vergleich der Energieaufwendungen zeigt, dass bis zu **75 % Energieeinsparungen** mit dem Membranverfahren möglich sind.

In Zusammenhang mit der in Abs. 5.3.4 (S.126) dargelegten Einführung eines DFM-Konzeptes unter Verwendung einer PP-Hohlfasermembranen, lieferten die hier durchgeführten Untersuchungen die Basis für die Entwicklung des DFM-Moduls sowie dessen mehrmonatige Erprobung in der Biodieselproduktion [CHMIEL ET.AL. 2009]. Zur Trocknung von Biodiesel wird der Verzicht auf die Crossflow-Betriebsweise vorgeschlagen. Mit der quasi Dead-End Betriebsweise im DFM-Modul verringert sich der Energiebedarf für das neue Membranverfahren nochmals um den Faktor $Z \cdot \dot{V}_Z$. Für eine Verfahrenskombination aus thermischer Trocknung und parallel betriebener organophiler Mikrofiltration wurden die Amortisationszeit abgeschätzt (Abs. 6.5.4, S.146) und diese zeigt auf, dass bereits innerhalb des ersten halben Jahres die Investition Gewinn erwirtschaftet.

Untersuchungsbedarf besteht noch hinsichtlich der dauerhaften Stabilität der PP-Membran und der Verklebung. Aus den Untersuchungen konnte noch kein Hinweis auf eine schleichende Lösemittelquellung festgestellt werden. Da Biodiesel ein sehr gutes Lösemittel ist, wird hier vor allem an das Potting der Membranen mit PU oder Epoxiden eine hohe Anforderung gestellt.

Ungelöst bleiben ferner noch die Betriebsbedingungen für einen stabilen Dauerbetrieb in einer Biodieselproduktion. Dies betrifft insbesondere die Foulingkontrolle. Mittels sukzessiver Druckerhöhung oder Rückspülung konnte in den Untersuchungen eine Flussleistungserhöhungen beobachtet werden; ob dies jedoch auch für längere Filtrationszyklen gelten kann oder ob regelmäßige Reinigungen erfolgen müssen, können nur Langzeitversuche zeigen. Für diesen Fall könnte der Einsatz von hydrophobisier-

ten keramischen Hohlfasermembranen evaluiert werden. Diese zeichnen sich vor allem durch bessere Rückspülbarkeit aus; außerdem besteht hier keine Pottingproblematik (Keramikpotting). Die Kosten der keramischen Membranen sollten dann nicht auf die benötigte Fläche, sondern auf die Flussleistung und die Standzeit bezogen werden.

Offen ist auch die Rückführung der wasserreichen Retentate in der Biodieselherstellung. Dieser Kreislauf muss durch geeignete Prozessführung geschlossen werden. Gegebenenfalls ist die Rückführung in den Waschprozess oder in die Neutralisation möglich. Eine Lösung dazu könnte nur ein mehrmonatiger Pilotbetrieb im Bypass einer laufenden Biodieselherstellung erarbeitet werden, wofür ein abgestimmter Vorschlag ausgearbeitet wurde (Abs. 6.5.4, S.146).

7.2 Abschlußbetrachtung

Mit der in dieser Arbeit charakterisierten organophilen (-selektiven) Mikrofiltration lassen sich hochkonzentrierte Emulsionen bis auf ca. 5-10 Vol-% Organik (o/w-Emulsion) effizient spalten, wobei eine reine Organikphase gewonnen wird. Aufgrund der hohen Selektivität des Verfahrens wird Wasser nahezu vollständig zurückgehalten (abgesehen vom gelösten Anteil des Wassers in der Organikphase), so dass die Substitution von z.B. thermischer Trenntechnik möglich ist. Mit dem neuartigen Membranverfahren wird ein Bedarf der Prozesstechnik für die Emulsionsspaltung gedeckt und die organophile Mikrofiltration ergänzt das Repertoire der Membranverfahren zur Emulsionstrennung (Bild 106).

Die Trennung bei der klassischen Mikrofiltration beruht auf einem Siebeffekt [MOHRDIECK ET.AL. 2007a], die der organophilen Mikrofiltration lassen den Schluss zu, dass es sich um einen Grenzflächeneffekt handelt. Für die Membranfiltration stellt dies einen neuen, bisher nicht in der Literatur beschriebenen Trenneffekt dar. Zur Erzielung dieses Effekts ist es essentiell, dass die hydrophoben Membranen mit dem permeierenden Lösemittel vorher konditioniert werden [CHMIEL 2008]. Der dazu wichtige theoretische Zusammenhang - kapillare Benetzungsreaktionskinetik - ist in dieser Arbeit hergestellt worden (Abs. 2.7.4, S.44).

Das Trennprinzip der organoselektiven Mikrofiltration (vgl. Bild 107) lässt sich im Wesentlichen auf die **1) Retention von Wasser und 2) die hydrophobe Wechselwirkung von Organik-Organik und Organik-Membran** zurückführen. Für letztere Wechselwirkung ist besonders die Bedingung $\varphi \gg 90^\circ$ notwendig, außerdem ist dies die notwendige Bedingung für die Retention des Wassers. In der Cross-flow-Betriebsweise lassen sich noch strömungsmechanische Effekte für die Trenneffektivität ausnutzen (Tubular-Pinch, Makrokoaleszenz), siehe dazu Abs. 5.3.2.

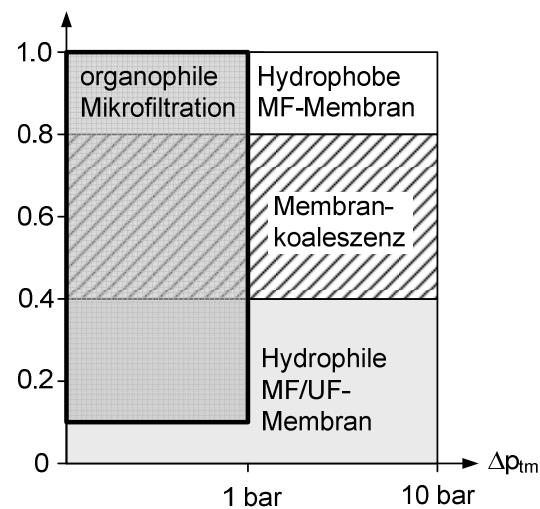


Bild 106: Membrangestützte Emulsions trennung unter Berücksichtigung der organophilen Mikrofiltration (vgl. Bild 4, S. 15).

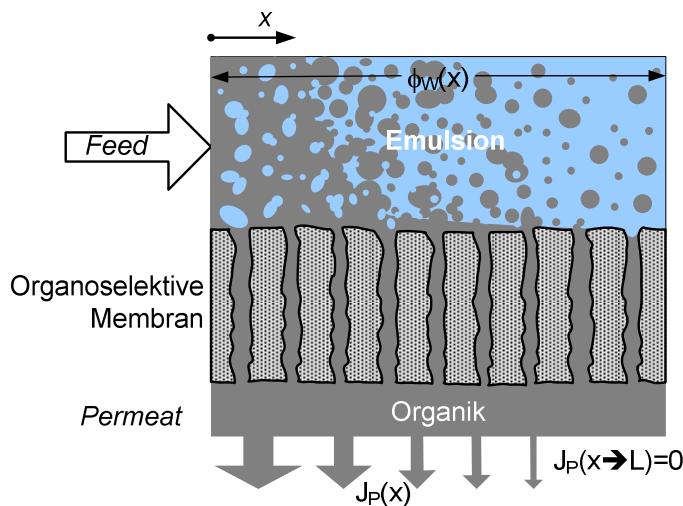


Bild 107: Idealisierte Modellvorstellung der oMF zur Emulsionsspaltung.

Der **spezifische Energiebedarf** für die organophile Mikrofiltration ist abhängig vom Organikanteil in der Fluidphase über der Feedseite der Membran. Infolge des niedrigen notwendigen transmembranen Druckes ist dieser jedoch signifikant kleiner ($0.02\text{-}0.3 \text{ kWh/m}^3$ bei $\phi_{EO,F}>20 \text{ Vol-\%}$) als der einer klassischen Mikrofiltration mit Wasser als Lösemittel ($2\text{-}20 \text{ kWh/m}^3$). Die **erzielten Permeatqualitäten** und **Flüsse** sind für eine industrielle Etablierung der Technologie sehr vielversprechend. Der Erfolg wird jedoch davon abhängen, ob sich das Verfahren auch im industriellen Maßstab über einen längeren Zeitraum bewähren kann.

7.3 Ausblick auf weitere Anwendungen der oMF

Die durchgeföhrten Untersuchungen in dieser Arbeit deuten darauf hin, dass die organophile Mikrofiltration verfahrenstechnisch und wirtschaftlich sinnvoll für die folgenden Anwendungen sein sollte:

- Feinfiltration von Speiseölen als Rohstoff für Biodiesel [ZHANG EL. AL. 2003a und 2003b]
- Avivageaufbereitung aus der Textilherstellung (Recycling der Spinnöle)
- Aufarbeitung von Entfettungsbädern (Öl/Wasser-Emulsionen)
- Altölauflaufarbeitung (bisher: thermische Konzentrierung)
- Aufarbeitung von Waschemulsionen
- Aufarbeitung von Getriebeölen aus Windkraftanlagen (eventuell Installation vo Ort)
- Aufarbeitung von Wärmetransportölen aus Solarkraftwerken
- (Fritten-)Fettaufarbeitung
- Aufarbeitung von (Kühl)Schmierstoff-Emulsionen
- Phasenseparation in Kombinationen mit Emulsionsreaktoren der chemischen Industrie
- Phasentrennung bei biokatalytischen oder biopharmazeutischen Mehrphasenprozessen
- Filtrationen von Pflanzenölen und Filtrationen bei der Speiseölraffination

Pflanzenöle enthalten im unraffinierten Zustand viele Verunreinigungen und Schleimstoffe (Phospholipide), die die Nutzung des Öls beeinträchtigen und deshalb über einen Raffinationsschritt entfernt wer-

den. Bei der Biodieselherstellung sind beispielsweise viele nachgeschaltete Reinigungsschritte notwendig, weshalb dort auf eine Raffination des Öls verzichtet wird. Unzureichende Qualitäten des Rohöls haben jedoch negative Folgen für die Absetz- und Beruhigungsprozesse der heterogenen Gemische in der Biodieselherstellung, insbesondere nach der Umesterung und beim Waschen. Für die Biodiesel-Glycerin bzw. Biodiesel-Wasser Gemische verzögert sich die Phasentrennung. Die Produktionskapazität kann sich dadurch in ungünstigen Fällen drastisch reduzieren. Durch vorgesetzte organophile Mikrofiltration lassen sich diese Störstoffe und das Wasser weitestgehend entfernen. MF-Membranen aus PP weisen beispielsweise einem Kontaktwinkel von 37° mit Sonnenblumenöl auf (eigene Messung) und eignen sich daher für diese Art der Filtration. Im Vergleich mit einer PTFE-Membran zeigt sich beim Sonnenblumenöl einen Kontaktwinkel von 49° (eigene Messung). In Vorversuchen bestätigte sich die Funktionstüchtigkeit der organoselektiven Filtration mit PP-Membranen. Es konnten Störstoffe um bis zu 90% reduziert werden. Außerdem wurde ein Biodiesel-Glycerin-Gemisch filtriert. Die Absetzgeschwindigkeit konnte um ca. 1/3 gesenkt werden, bei gleichzeitiger visuell deutlich feststellter Reinigung der Glycerinphase.

Vor der Verbringung von Biodiesel in ein Tanklager werden Feststoffpartikel mittels Polierseparation entfernt [KOPF UND BERGJOHANN 2007]. Die Separation erfolgt mittels Tellerseparatoren in Klarifikator-Ausführung und ist Abhängig von der Rohölqualität und der Effizienz der vorgeschalteten Waschung. Die Untersuchungen mit der PPG-hydrophobisierten Keramikmembran zeigen, dass sich diese MF-Membranen hierfür eignen sollten. Der Energiebedarf für eine Dead-End Klarfiltration des Biodiesels mit den hydrophobisierten Keramikmembranen wird mit 0.02-0.04 kWh/m³ abgeschätzt und liegt deutlich unter dem Energiebedarf der Tellerseparatoren (ca. 3.8-4.2 kWh/m³).

Die Idee der integrierten Lösemittelextraktion aus Reaktionsvolumen ist alt, wird aber wieder neu entdeckt. Zwei- oder Mehr-Phasenprozessgemische sollten sich in den kommenden Jahren in der biotechnischen bzw. nachhaltigen Produktion daher weiter etablieren können. KOLLMER 1997 fasste dazu die Vorteile der Mehrphasenprozesse zusammen und erarbeitete wichtige verfahrenstechnische Zusammenhänge. Zur Trennung der Emulsionen aus 30 Vol-% Oktan / Wasser und Biomasse (ca. 3 g cdw/L) testete er polymere MF-Membranen, die jedoch über zu große Porenweiten (0.45 µm) verfügten und nicht hydrophob genug waren. Die Unbrauchbarkeit der Membranfiltration begründete KOLLMER 1997 damit, dass die wässrige Phase nicht zurückgehalten werden kann und die Membranen mit Biomasse „vercloggen“. Der Fehlschlag ist jedoch damit verbunden - neben den Membranen an sich - dass diese mit dem Lösemittel nicht konditioniert wurden [CHMIEL 2008], die transmembranen Drücke zu hoch gewählt wurden (bis 5 bar) und dass über den Membran bei den Rührzellenexperimenten Turbulenz herrschte. Zur In-Situ Entfernung der Lösemittel bietet sich die organophile Mikrofiltration jedoch in besonderer Weise an, beispielsweise in Mehrphasen-Prozessen wie sie BÜHLER ET.AL. 2003b oder LIESE ET.AL. 2000 beschreiben. Parallel sollte sich die Komplexität einer ISPR-Konfiguration mit der organophilen Mikrofiltration reduzieren lassen [STARK UND VON STOCKAR 2003].

Die enorme wirtschaftliche Bedeutung der Penicilline (~12.000 jato) wird durch eine hohe verfahrenstechnische Komplexität der Aufreinigung begleitet. Penicillin wird mittels Zentrifugalextraktion in ein Lösemittel überführt (z.B. Butylacetat). Die Extraktion muss die schwierige Phasenseparation Fer-

menterbrühe-Butylacetat bewältigen. Die Extraktionsausbeuten lassen sich über das Phasenverhältnis und den pH-Wert steuern. Hohe Ausbeuten erfordern den Einsatz von großen Mengen Butylacetat, weshalb aus Kostengründen geringere Phasenverhältnisse eingestellt werden (Ausbeuten <90%). Die mechanische Separation einer Butylacetat-Wasser-Emulsion ist mittels Tellerzentrifugation bei $pH \approx 2$ ist infolge der stabilen Emulsion nie vollständig. Aus den Fermenterbrühen mit ~1.5 wt% Penicillinsäure können deshalb nur ~80% bis max. 85 % Penicillin extrahiert werden. Die Produktausbeuten lassen sich nur durch effizientere Phasenseparation deutlich steigern. Neben dem Produktverlust über das Abwasser muss dieses auch noch aufbereitet werden, da es penicillin- und butylacetathaltig ist.

Das Butylacetat wird in geschlossenen Kreisläufen zur Wiederverwendung thermisch aufgereinigt. Der Butylacetatstrom enthält je nach Effektivität der vorgeschalteten Phasenseparation größere Mengen Wasser und bildet ein Heteroazeotrop ($T_{AZ}^0 = 90.7\text{ }^\circ\text{C}$, $x_W \approx 0.7$, $x_{BA} \approx 0.3$). Die thermische Aufarbeitung ist infolge dessen apparatechnisch sehr kostspielig und energieintensiv. Mit Verweis auf Tabelle 21 ergeben sich für das neue membrangestützte Separationsverfahren – die organoselektive Mikrofiltration - drei mögliche Anwendungen in der Penicillinherstellung:

- Separation der Penicillin enthaltenden Organikphase aus der Fermenterbrühe
- Separation der Penicillin freien Organikphase nach der Rückextraktion
- Trocknung und Aufarbeitung der Organikphase (Minimierung des Energiebedarfs)

Tabelle 21: Viskosität und Kontaktwinkel auf PP sowie Butylacetatpermeabilität in einer PP-Hohlfasermembran mit $d_{\text{Pore}}=0.1\text{ }\mu\text{m}$ (eigene Messungen).

Viskosität bei 4 °C	Kontaktwinkel ϕ	L_P (Butylacetat) bei 25 °C
1.1 m Pas	11 °	1500 [kg/(m²hbar)]

Mit dem Trend zu höheren Reinheiten der End- und Zwischenprodukte bei der nachhaltigen industriellen Produktion und dem steigenden Bedarf an energiearmen Produktionsprozessen erweitern sich die Anwendungsfelder der organophilen Mikrofiltration fortlaufend. Die Grenzen möglicher neuer Applikationen für dieses membrangestützte Verfahren sind heute noch nicht absehbar.

"Vermeidung von Energieverbrauch ist unsere beste Energiequelle"

Sigmar Gabriel, Bundesumweltminister 2006

8 Literaturverzeichnis

- AICHE** 2000 : Vision 2020 – 2000 Separations Roadmap. American Institute of Chemical Engineering, New York 2000.
- AIMAR, P.; BAKLOUTI, S.; SANCHEZ, V.** 1986 : Membrane-solute interactions: Influence on pure solvent transfer during ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 29 (1986), S. 207-224.
- ALTMANN, J.** 2000 : Partikelablagerung und Deckschichtbildung an überströmten Membranen. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2000.
- ÅRKI, P.** 2002 : Untersuchung des Einflusses der Oberflächenladung von keramischen Ultra- und Nanofiltrationsmembranen auf deren Filtrationseigenschaften in wässrigen Medien. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2002.
- BAERNS, M.; BEHR, A.; BREHM, A.; GMEHLING, J.; HOFMANN, H.; ONKEN, U.; RENKEN, A.** 2006 : Technische Chemie, Wiley-VCH 2006, ISBN: 3-527-31094-0.
- BAKER, R.** 2004 : Membrane Technology and Applications. 2nd ed., Wiley 2004.
- BARTON, A.F.M.** 1983 : CRC Handbook of solubility parameters and other Cohesion Parameters. CRC Press, Boca Raton 1983.
- BARTON, A.F.M.** 1990 : CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and other Solubility Parameters. CRC Press, Boca Raton 1990.
- BAUER, B.** 1996 : Preparation of Homochiral Cyanohydrins using an Enzyme-Membrane-Reactor. Dissertation Universität Twente. ISBN: 90-365-0879-7.
- BAUER, K.; SCHEMBECKER, G.** 2008 : Synthese von Downstreamprozessen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 2008, 80, No. 1-2, S. 185-190.
- BAUMGARTEN, G.; BEGGEL, F.; WIESE, K.D.; LÜKEN, H.G.** 2007 : Recovery of homogenous catalysts by means of solvent-resistant nanofiltration. AMK-Preprints 2007.
- BECKER, J.** 2006 : Membrangestützter Sauerstoffeintrag. Studienarbeit, Lehrstuhl für Biotechnik, Universität Dortmund 2006.
- BÈLIÈRES, E.** 2002 : Untersuchungen im Demonstrationsmaßstab zur Aufbereitung schwach belasteter Prozesswasserströme der Lebensmittelindustrie unter Berücksichtigung von technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Dissertation, Universität des Saarlandes 2001.
- BELFORT, G.; DAVIS, R.H.; ZYDNEY, A.L.** 1994 : The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* (96) 1994, S.1-58.
- BELL, C.M.** 1987 : Untersuchung zum Permeationsverhalten von Lösungsmitteln und deren Gemische im Membranen aus elastischen und glasartigen Polymeren. Dissertation, Universität Stuttgart 1987.

Literaturverzeichnis

- BELL, C.M.; GERNER, F.J.; STRATHMANN, H.** 1988 : Selection of polymers for pervaporation membranes. *Journal of Membrane Science* (63) 1988, S.315-329.
- BERGSTEDT, U.A.** 2003 : Zur Modellierung und Simulation von Fermentationsprozessen. *UMSICHT-Schriftenreihe* Band 45, Fraunhofer IRB Verlag, 2003.
- BERNDT, R.** 2007 : Membranfiltration zur Trennung grobdisperser und kolloiddisperser Stoffsysteme. In: *Chemie Ingenieur Technik* 79 (2007), Nr. 11, S. 1809-1820.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N.** 2002 : *Transport Phenomena*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York 2002.
- BLÖCHER, C.** 2003 : Einsatz getauchter keramischer Mehrkanal-Flachmembranen in Bioreaktoren. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2003. *upt-Schriftenreihe*, Bd. 1, ISBN: 3-9809528-0-0.
- BÖDDEKER, K.W.** 1986 : Pervaporation durch Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von Flüssiggemischen. *VDI Fortschr.-Ber.*, Reihe 3, Nr.129, VDI-Verlag, Düsseldorf 1986.
- BOHNET, M.** (Hrsg.) 2004 : Mechanische Verfahrenstechnik. Wiley-VCH Verlag 2004, Weinheim.
- BOSANQUET, C. H.** 1923 : On the flow of liquids into capillary tubes. *Philos. Mag. Ser.*, 1923/6 (45), S.525–531.
- BRENDEL-THIMMEL, U; JAENCHEN, R.; SCHLAMP, F.** 2006 : Sterilfiltration von Flüssigkeiten und Gasen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 78, Nr. 11, 2007, S.1655-1665.
- BRICKWEDDE, F.; SCHWAKE, M.** 2005 : Produktionsintegrierter Umweltschutz mit innovativer Membran-technik. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 2005, 77, S. 600-602.
- BRITZ, T.** 2004 : Einsatz einer neuartigen Hohlfaser-Polymermembran in der kommunalen Abwasser-reinigung. Entwicklung und Erprobung eines getauchten Membransystems. Dissertation, Uni-versität des Saarlandes, 2004. *upt-Schriftenreihe*, Bd. 3, ISBN: 3-98009528-2-7.
- BRÜSCHKE, H.; MELIN, T.** 2006 : Membrantechnik. In: Goedecke, R. (Hrsg.): *Fluidverfahrenstechnik*. Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis; Bd.1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006, S. 495-580.
- BUCKLEY-SMITH, M.K.** 2006 : The Use of Solubility Parameters to Select Membrane Materials for Per-vaporation of Organic Mixtures. Dissertation (PhD-Thesis), Universität Waikato, New Zealand 2006.
- BÜHLER, B.; BOLLHALDER, I.; HAUER, B.; WITHOLT, B.; SCHMID, A.** 2003 a : Chemical biotechnology for specific oxyfunctionalization of hydrocarbons on technical scale. *Biotechnology and Bioengi-neering*, Vol. 82, No. 7, 2003, S.833-842.
- BÜHLER, B.; BOLLHALDER, I.; HAUER, B.; WITHOLT, B.; SCHMID, A.** 2003 b : Use of the Two-Liquid Phase Concept to exploit kinetically controlled multistep biocatalysis. *Biotechnology and Bio-engineering*, Vol. 81, No.6, 2003, S.683-694.

- BURGGRAAF, A.J.; COT, L.** 1996 : Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Elsevier Science, Amsterdam 1996.
- BUSCH, R.; HIRTH, T.; LIESE, A.; NORDHOFF, S.; PULS, J.; PULZ, O.; SELL, D.; SYLDATK, C.; ULMER, R.** 2006 : Nutzung nachwachsender Rohstoffe in der industriellen Stoffproduktion. In: Chemie Ingenieur Technik, 2006, 78, No. 3, S. 219-228.
- CASSIE, A.B.D.** 1948 : Contact angles. Disc. Faraday Soc. 3, 1948.
- CHAKRABARTY, B.; GOSHAL, A.K.; PURKAIT, M.K.** 2008 : Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. Journal of Membrane Science 325 (2008), S.427-437.
- CHARCOSSET, C.** 2006 : Membrane processes in biotechnology: An overview. In: Biotechnology Advances, 2006, Vol. 24, Issue 5, S. 482-492.
- CHERYAN, M.** 1990 : Handbuch der Ultrafiltration. Behr's Verlag, Hamburg, 1990.
- CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N.** 1998 : Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. Journal of Membrane Science 151 (1998), S. 13-28.
- CHMIEL, H.; BAUSER, H.; STROH, N.; WALITZA, E.** 1981 : Interfacial effects with microfiltration membranes. In: Journal of Membrane Science 11 (1981), S. 321-332.
- CHMIEL, H.; BAUSER, H.; SCHULENBERG-SCHELL, H.; WEBER, H.** 1990 : Membranfouling – Unspezifische Wechselwirkung an Membranen. Die Pharmazeutische Industrie 52 (1990), 223-225.
- CHMIEL, H. (HRSG.)** 1991 : Bioprozesstechnik Bd. 1 und Bd. 2. UTB Verlag für Wissenschaft : Uni-Taschenbücher, 1634, Stuttgart 1991.
- CHMIEL, H.** 1993 : Integration von Membrantrennverfahren in kontinuierliche Bioprozesse. In: Chemie Ingenieur Technik (1993), Vol. 65, Issue 7, S. 848-852.
- CHMIEL, H.** 1994 : Druckstabile anorganische Membran. Patent DE 43 29 473 C1.
- CHMIEL, H.; MAVROV, V.; GEITNER, C.** 1996 : Investigations on the selectivity of different ultrafiltration- and microfiltration membranes to surfactants in oil-water-emulsion treatment. In: Preprints of the International Membrane Science and Technology Conference, Sydney, Australia, 1996.
- CHMIEL, H.** 2002 : Verfahren und Vorrichtung zur Emulsionspaltung. Patent DE 102 15 802 B4, Anmeldetag: 10.04.2002, Patenterteilung: 23.09.2004.
- CHMIEL, H.** 2003 : Verfahren und Vorrichtung zur mechanischen Reinigung von Hohlfaser-Membranen. Patent DE 102 09 170 C1.
- CHMIEL, H., MAVROV, V.** 2004 : Selective Separation of Toxic Metals from Specific Industrial Wastewater Streams for Water and Metals Re-use. upt-Schriftenreihe, Band 2, ISBN: 3-9809528-1-9.
- CHMIEL, H., MOHRDIECK, M.** 2005 : Development of membrane modules for process-integrated CO₂ separation in rhamnolipid production. Abschlußbericht des Teilvorhabens im EU-CRAFT "Integrated process for bio-surfactant synthesis at competitive cost allowing for their application in household cleaning and bioremediation (InBioSynAp)", 2005.

Literaturverzeichnis

- CHMIEL, H.** (HRSG.) 2006a : Bioprozesstechnik – Einführung in die Bioverfahrenstechnik. 2., neu bearbeitete Aufl., Elsevier-Verlag, Heidelberg 2006.
- CHMIEL, H.** 2006b : Kombination von Membran und Mischorgan zur Emulsionsbildung im Bioreaktor. Patent DE 10 2004 052 597 A1.
- CHMIEL, H.; MAVROV, V.** 2006 : Vorlesungsskript Prozesstechnik. Lehrstuhl für Prozesstechnik, Universität des Saarlandes 2006.
- CHMIEL, H.; MAVROV, V.; KASCHEK, M.** 2006a : Vorlesungsskript PIUS. Lehrstuhl für Prozesstechnik, Universität des Saarlandes 2006.
- CHMIEL, H.** 2008 : Entfernung von hydrophilen Substanzen aus Ölen mit Membranen. Patent DE 10 2006 023 990 B4 sowie EU 07009740.7, Anmeldetag: 22.05.2006, Patenterteilung: 03.07.2008.
- CHMIEL, H.; KASCHEK, M.; MOHRDIECK, M.; KALPEN, H.; PECH, A.** 2009 : Organophile mikroporöse Membranen zur Trennung von Organik/Wasser-Gemischen. Filtrieren und Separieren (1), VDL-Verlag, 2009.
- CRUTZEN, P.J.** (HRSG.) 1996 : Atmosphäre, Klima, Umwelt. 2.Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996.
- DAIMINGER, U.; NITSCH, W.; PLUCINSKI, P.; HOFFMANN, S.** 1995 : Novel techniques for oil/water separation. Journal of Membrane Science 99 (1995), S. 197-203.
- D'ANS, J.; LAX, E.** 1996 : Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band 1-3. 4th ed.; Hrsg.: Lechner, M.D.; Synowietz, C.; Blachnik, R. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1992, Nachdruck XXII 1996.
- DECHEMA** 2004 : Weiße Biotechnologie: Chancen für Deutschland. Positionspapier der DECHEMA - Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Autorenkollektiv unter Leitung von E. Flaschel, Frankfurt a.M., 2004.
- DECHEMA** 2007 : Organophile Nanofiltration – Neue Entwicklungen und Anwendungsprofile. Kurzfassung der Vorträge zum 624. DECHEMA-Kolloquium, 22.11.2007, Frankfurt am Main.
- DHARIWAL, A.** 2007 : The significance of Submerged Ceramic Membrane systems for production oriented Bioprocesses. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2007.
- DHARIWAL, A.; SARTOR, M.; MOHRDIECK, M.; CHMIEL, H.** 2007 : Verfahrensführung und Einsatz von Membranen für Substratzufuhr und Produktisolierung. European Bioperspectives, 30.05.-01.06.2007, Köln.
- DHARIWAL, A.; MOHRDIECK, M.; LEITERMANN, F.; ARJOL, I.M.; MANRESA, A.; SYLDATK, C.; JANKE, H.D.; CHMIEL, H.** 2008 : Effect of emulsified feeding of oily substrate via submerged ceramic membranes on surfactant production in *Pseudomonas aeruginosa* fermentation. Bioprocess and Biosystems Engineering 31 (2008), S.401-409.

- DIMITROV, D.I.; MILCHEV, A.; BINDER, K.** 2007 : Capillary rise in nanopores: Molecular dynamics evidence for the Lucas-Washburn equation. *Phys. Rev. Lett.*, 99 (5), 2007.
- DITTMAYER, R.; KEIM, W.; KREYSA, G.; OBERHOLZ, A. (HRSG.)** 2006 : Winnacker-Küchler: Chemische Technik – Prozesse und Produkte. Bd. 4, 5. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006.
- DÖRFLER, H.D.** 2002 : Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie. Springer-Verlag 2002.
- DSA** 2007 : Benutzerhandbuch DSA100 und DSA 3, Krüss, Hamburg
- EBERT, K.; DIJKSTRA, M.F.J.; JORDT, F.** 2006a : Nicht-wässrige Nanofiltration. In: Ohlrogge, K.; Ebert, K. (Hrsg.): Membranen – Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, 2006, Wiley-VCH, S. 497-513.
- EBERT, K.; KOLL, J.; DIJKSTRA, M.F.J.; EGGERS, M.** 2006b : Fundamental studies on the performance of a hydrophobic solvent stable membrane in non-aqueous solutions. In: *Journal of Membrane Science* 285 (2006), S. 75-80.
- FEHR, T.** 2007 : Untersuchungen zum Einfluss der mikroporösen Unterstruktur auf den Stofftransport bei Pervaporationsmembranen. Diplomarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes 2007.
- FESTEL, G., KNÖLL, J.; GÖTZ, H.; ZINKE, H.** 2004 : Der Einfluss der Biotechnologie auf Produktionsverfahren in der Chemieindustrie. In: *Chemie Ingenieur Technik* 2004, 76, Nr.3, S. 307-312.
- FISCHER, G.; KÖHLER, B.; NICKEL, A.; STAHN, M.; STANGE, O.; VOIGT, I.** 2008 : Verfahren zur Herstellung eines Bündels keramischer Kapillaren für ein Separationsmodul. Patent DE 102 27 721 B4, Anmeldetag: 21.06.2002, Patenterteilung: 13.03.2008 .
- FLASCHEL, E.; SELL, D.** 2005 : Charme und Chance der Weißen Biotechnologie. In: *Chemie Ingenieur Technik* 2005, 77, Nr.9, S. 1298-1312.
- FLEMMING, H.-C.** 1995 : Biofouling bei Membranprozessen. Springer Verlag, 1995.
- FRIBERG, S.E.; YANG, J.** 1996 : Emulsions stability. In: Sjöblom, J. (Hrsg.), *Emulsions and Emulsions stability. Surfactant sciences series*, Vol. 61, Marcel Dekker Verlag, New-York, 1996.
- FRIES, N., DREYER, M.** 2008 : An analytic solution of capillary rise restrained by gravity. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 320 (2008), S. 259-263.
- GADELLE, F.; KOROS, W.J.; SCHECHTER, R.S.** 1996 : Ultrafiltration of surfactant and aromatic/surfactant solutions using ceramic membranes. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, Vol. 35, S. 3687-3696.
- GARBASSI, F.; MORRA, M.; OCCHIELLO, E.** 2000 : *Polymer surfaces: From physics to technology*. John Wiley & Sons, 2000.
- GEIGER, M.** 2006 : Untersuchungen der Eigenschaften neuartiger Pervaporations-Membranen für biotechnische Applikationen. Diplomarbeit, Fachhochschule des Saarlandes, Saarbrücken 2006.

- GEKAS, V.; PERSSON, K.M.; WAHLGREN, M.; SIVIK, B.** 1992 : Contact angles of ultrafiltration membranes and their possible correlations to membrane performance. *Journal of Membrane Science* 72 (1992); S. 293-302.
- GEITNER, C.** 1996 : Untersuchungen zum Filtrationsverhalten unterschiedlicher Tensidkomponenten bei der Aufarbeitung von Öl-Wasser-Emulsionen durch Ultrafiltration und Mikrofiltration. Dissertation, Universität des Saarlandes 1996.
- GITTEL, T.** 2004 : Aufarbeitung mizellärer Lösungen durch organophile Pervaporation. Dissertation, Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), 2004. Shaker-Verlag, Aachen 2004.
- GOERS, B.** 2001 : Spülwassermanagement und Tensidrückgewinnung bei Mehrproduktanlagen mit Membranverfahren. *VDI Fortschr.-Ber., Reihe 3, Nr.671*, VDI-Verlag, Düsseldorf 2001.
- GRUBER, T.; CHMIEL, H.; KÄPPELI, O.; STICHER, P.; FIECHTER, A.** 1993 : Integrated Process for Continuous Rhamnolipid Biosynthesis. In: Kosaric, N. (Hrsg.); *Biosurfactants - Production, Properties, Applications*. Surfactant science series, Vol. 48, Marcel Dekker Verlag, New York, 1993.
- GRUBER, T.** 2000 : Untersuchungen zum Stofftransport in nichtporösen Polymermembranen. Dissertation, Universität Heidelberg 2000.
- GUDERNATSCH, W.N.** 1989 : Integration des pervaporativen Produktaustrags in die Fermentation von organischen Lösemitteln. Dissertation, Universität Stuttgart 1989.
- HAGMEYER, G.; GIMBEL, R.** 1998 : Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values. *Desalination* 117 (1998), S. 247-256.
- HAGMEYER, G.; GIMBEL, R.** 1999 : Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements. *Separation and Purification Technology* 15 (1999), S. 19-30.
- HANSEN, C.M.** 1967 : The three dimensional solubility parameter – key to paint component affinities. *Journal Paint Technology* 39 (1967), S.104-117.
- HANSEN, C.M.; BEERBOWER, A.** 1971 : Solubility Parameters. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience, New York 1971.
- HANSEN, C.M.** 2000 : Hansen solubility parameters – a users handbook. CRC Press, New York 2000.
- HARASEK, M.** 1997 : Pervaporation and Membrane Destillation for the Removal of Organic Compounds from Aqueous Mixtures. Dissertation, TU Wien, 1997. Veröffentlichung: Österreichischer Kunst- und Kulturverlag, Wien 1999. ISBN: 3-85437-174-8.
- HARTLAND, S.** 1988 : Coalescence in dense-packed dispersions. In: Ivanov, I.B. (Hrsg.), *Thin liquid films*. Surfactant sciences series, Vol. 29, Marcel Dekker Verlag, New-York, 1988.
- HAUSER, G.** 2008 : Hygienische Produktionstechnologie. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2008.
- HELVAKI, S.S.; PEKER, S.; ÖZDEMİR, G.** 2004 : Effect of electrolytes on the surface behavior of rhamnolipids R1 and R2. In: *Colloids and Surfaces B*, Vol. 35 (2004), S. 225-233.

- HERNANDEZ, A.; CALVO, J.I.; PRADANOS, O.; TEJERINA, F.** 1996 : Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extented method. *Journal of Membrane Science* 112 (1996), S.1-12.
- HSIEH, H.P.** 1996 : Inorganic Membranes for Separation and Reaction. Elsevier Verlag 1996.
- HIDBER, P.C.** 1993 : Zusammenhang von Struktur und Wirkung von Carbonsäuren als Verflüssiger für wässrige α -Aluminiumoxidsuspensionen. Dissertation, ETH Zürich, 1993.
- HILDEBRAND, J.H.; SCOTT, R.L.** 1950 : Solubility of non-electrolytes. 3.Aufl., Publishing Corporation Reinhold, New York 1950, Kapitel 16 und 20.
- HIRTH, T.; SCHWEPPE, R.; FEHRENBACHER, U.; POHSNER, U.; EISENREICH, N.** 2004 : Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe - die Natur als Fabrik für Chemierohstoffe und Werkstoffe. In: Bullinger, H.-J. (Hrsg.), *Trendbarometer Technik. Visionäre Produkte - Neue Werkstoffe - Fabriken der Zukunft* München: Hanser, 2004 ISBN: 3-446-22570-6, S. 228-229.
- HIRTH, T.** 2007 : Die Natur als chemische Fabrik. In: *Fraunhofer-Magazin* 01.2007. www.fraunhofer.de.
- HLAVACEK, M.** 1995 : Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 102 (1995); S. 1-7.
- HOFFMANN, S.** 1999 : Phasenseparation von O/W-Emulsionen durch Koaleszenz in durchströmten, hydrophoben Membranen. Dissertation, TU München, 1999. Veröffentlichung in: Herbert Utz Verlag, München 1999, ISBN: 3-89675-492-0.
- HOFFMANN, S.; NITSCH, W.** 2004 : Membrankoaleszierer zur Phasenseparation von tensidisch stabilisierten und feinstdispersen Öl-in-Wasser-Emulsionen. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 72, Nr. 1+2, 2000, S. 73-78.
- HÜSKEN, L.E.; OOMES, M.; SCHROEN, K.; TRAMPER, J.; DE BONT, J.A.M.; BEEFTINK, R.** 2002 : Membrane-facilitated bioproduction of 3-methylcatechol in an octanol/water two-phase system. *Journal of Biotechnology* 96 (2002), S. 281-289.
- IRMLER, H.W.** 2001 : Dynamische Filtration mit keramischen Membranen. Vulkan-Verlag, Essen, 2001. ISBN: 3-8027-2840-8.
- JENEIL** 2001 : Produktdatenblatt, JBR425. www.biosurfactant.com.
- JEROMIN, L.** 1994 : Nachwachsende Rohstoffe für die Chemische Industrie – eine neue verfahrenstechnische Herausforderung? Reihe 3: *Verfahrenstechnik*, Nr. 349, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994.
- JULBE, A.; ROUESSAC, V.; DURAND, J.; AYRAL, A.** 2008 : New approaches in the design of ceramic and hybrid membranes. In: *Journal of Membrane Science* 316 (2008), S. 176-185.
- KALPEN, H.** 2007 : Campa Biodiesel GmbH & Co. KG, persönliche Mitteilung.
- KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. (HRSG.)** 2001 : Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer-Verlag 2001.

Literaturverzeichnis

- KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M.** 2006 : Biorefineries – Industrial processes and products. Status quo and future directions. Bd. 1 + 2, Weinheim, Wiley-VCH 2006.
- KAUFMANN, S.** 2008 : Membranfouling durch Tenside: Methoden der Charakterisierung des Membranfoulings durch Tenside und deren Anwendung zur Auswahl geeigneter Membranen. Dissertation, Universität des Saarlandes 2008.
- KAWAKATSU, T.; BOOM, R.M.; NABETANI, H.; KIKUCHI, Y.; NAKAJIMA, M.** 1999 : Emulsion breakdown: Mechanisms and development of multilayer membrane. *AIChE Journal* 45 (5), 1999, S. 967-975.
- KOCHERGINSKY, N.M.; TAN, C.L.; LU, W.F.** 2003 : Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane. *Journal of Membrane Science* 220 (2003); S. 117-128.
- KOLLMER, A.** 1997 : Verfahrenstechnische Aspekte bei zweiphasigen Bioprozessen. Dissertation, ETH Nr. 12491, ETH Zürich, 1997.
- KOLTUNIEWICZ, A.B.; DRIOLI, E.** 2008 : Membranes in Clean Technology. Theory and Practice. Wiley-VCH Verlag, Vol.1+2, Weinheim 2008.
- KONG, J.; LI, K.** 1999 : Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes. *Separation and Purification Technology* 16 (1999), S.83-93.
- KONISHI, M.; KISHIMOTO, M.; TAMESUI, N.; OMASA, T.; SHIOYA, S.; OTHAKE, H.** 2005 : The separation of oil from an oil-water-bacteria mixture using a hydrophobic tubular membrane. *Biochemical Engineering Journal* 24 (2005), S. 49-54.
- KOONAPHAPDEELERT, S.; LI, K.** 2007 : Preparation and characterization of hydrophobic ceramic hollow fibre membrane. *Journal of Membrane Science* 291 (2007), S. 70-76.
- KOPF, M.H.; BERGJOHANN, G.** 2007 : Biodiesel – Die Bedeutung der Trenntechnik für die Energiegewinnung aus erneuerbaren Ressourcen. *Filtrieren und Separieren* 21 (2007), Nr. 2, S. 6673.
- KOROS, W.J.; MA, Y.H.; SHIMIDZU, T.**, 1996 : Terminology for Membranes and Membrane Processes. In: *Journal of Membrane Science* 120 (1996), S.149-159.
- KOSARIC, N.** 1996 : Biosurfactants. In: Rehm, H.J.; Reed, G. (Hrsg.); *Biotechnology*, 2nd ed., Vol. 6, Products of Primary Metabolism, Wiley-VCH Verlag, 1996.
- KOSSWIG, K.; STACHE, H.** 1993 : Die Tenside. Carl Hanser Verlag, München 1993.
- KRAUME, M.** 2004 : Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik – Grundlagen und apparative Umsetzungen. 1.Aufl.; Springer-Verlag, Berlin 2004.
- KRAUSE, B.; GÖHL, H.; WIESE, F.** 2006 : Medizintechnik. In: Ohlrogge, K.; Ebert, K. (Hrsg.): Membran-Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, 2006, Wiley-VCH, S. 147-187.
- KRÖKEL, J.** 2005 : Membranverfahren zur Aufarbeitung von Lösungen mit ionischen Flüssigkeiten. Dissertation, Universität Rostock 2005.

- KULOZIK, U.; RIPPERGER, S.** 2008 : Innovative Einsätze der Membrantrenntechnik in der Lebensmitteltechnologie. In: Chemie Ingenieur Technik, 80, Nr. 8, 2008, S.1045-1058.
- KYBURZ, M.; LIEN, L.; ROLCHIGO, P.M.** 2001 : Aufbereitung von Öl-Wasser Emulsionen mit einer neuartigen modifizierten PAN Membrane in Wickelmodulen. AMK-Preprints 2001.
- LAGALY, G.; SCHULZ, O.; ZIMEHL, R.** 1997 : Dispersionen und Emulsionen. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997.
- LANG, S.; TROWITZSCH-KIENAST** 2002 : Biotenside. 1.Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, 2002.
- LEITERMANN, F.** 2008 : Entwicklung und Optimierung eines biotechnischen Prozesses zur Herstellung mikrobieller Rhamnolipide auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Dissertation, TU Karlsruhe 2008.
- LI, K.** 2007 : Ceramic Membranes for Separation and Reaction. John Wiley & Sons Verlag, West Sussex, 2007. ISBN: 978-0-470-01440-0.
- LIAO, B.Q.; BAGLEY, D.M.; KRAEMER, H.E.; LEPPARD, G.G.; LISS, S.N.** 2004 : A Review of Biofouling and its Control in Membrane Separation Bioreactors. Water Environment Research 76 (2004), Nr. 5, S. 425-436.
- LIDE, D.R.** 1993 : CRC Handbook of Physics and Chemistry. 74th ed., CRC-Press, Boca Raton (USA) 1993.
- LIESE, A.; SEELBACH, K.; WANDREY, C.** 2000 : Industrial Biotransformations. 1. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 2000.
- LIVINGSTON, A.G.; PEEVA, L.G.; SILVA, P.** 2006 : Organic Solvent Nanofiltration. In: Nunes, S.P.; Peinemann, K.V. (Hrsg.) : Membrane Technology in the Chemical Industry. 2.Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006.
- LÜDECKE, D; LÜDECKE, C.** 2000 : Thermodynamik : Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik. 1.Aufl.; Springer-Verlag, Berlin 2000.
- LÜTZ, S.; RAO, N.; WANDREY, C.**, 2005 : Membranen in der Biotechnologie. In: Chemie Ingenieur Technik, H. 77, S. 1669–1682.
- LUCAS, R.** 1918 : Über das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. Kolloid Zeitschrift, 23 (1918), S.15-22.
- MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P.E.; WIESNER, M.** 1996 : Water Treatment Membrane Proceeses. McGraw Hill Verlag, NewYork 1996, ISBN: 0-07-001559-7.
- MALTZAHN, B.** 2005 : Design und Modellierung eines integrierten Bioprozesses zur Produktion natürlicher Aromastoffe. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 2005.
- MARK, J.E.** 1999 : Polymer Data Handbook. Oxford University Press, New York 1999. Online-Version: <http://www.oup-usa.org>.

Literaturverzeichnis

- MARMUR, A.** 1988 : Penetration of small drop into a capillary. *Journal of Colloid and Interface Science* 122 (1988), S. 209-219.
- MAXIMINI, A.** 2004 : Trägergestützte Flüssigmembranen zur Trennung von Enantiomeren am Beispiel N-geschützter Aminosäurederivate. Dissertation, Universität des Saarlandes 2004.
- MEADOWS, D.L.; MEADOWS, D.H.; RANDERS, J.** 1992 : Die neuen Grenzen des Wachstums. Bericht an den *CLUB OF ROME*. DVA-Verlag, Stuttgart 1992.
- MELIN, T.; RAUTENBACH, R.** 2004 : Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 2., vollständig bearbeitete und wesentlich erweiterte Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2004.
- MELIN, T.; RAUTENBACH, R.** 2007 : Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3., aktualisierte und erweiterte Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2007.
- MERSMANN, A.; KIND, M.; STICHLMAYR, J.** 2005 : Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Methoden. Springer-Verlag, Berlin 2005.
- MEZGER, T.G.** 2006 : Das Rheologie Handbuch : Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. 2.überarbeitete Auflage, Vincentz Network, Hannover 2006.
- MOHRDIECK, M.** 2004 : Untersuchung und Modellierung der hydrophoben Pervaporation am Beispiel wässriger Alkoholgemische. Masterthese; Veröffentlichung in upt-Schriftenreihe, Band 10, ISBN: 978-3-9809528-9-7, Saarbrücken 2007.
- MOHRDIECK, M.; SCHLICHTER, B.** 2005 : Prozessetablierung und –optimierung im Hinblick auf Produktextraktion und Begasung mit Membranmodulen. In: Schmid, A.; Chmiel, H.: Entwicklung eines nachhaltigen Verfahrens zur prozessintegrierten rekombinaten Biokatalyse für hochselektive Epoxidierungen. DBU Abschlussbericht, Az 13095.
- MOHRDIECK, M.; SCHROLLER, S.; KASCHEK, M.; VERPLANCKE, S.** 2007a : Charakterisierung keramischer Mikrofiltrations-, Ultrafiltrations- und Nanofiltrationsmembranen für die Prozesstechnik. upt-Schriftenreihe, Band 9, ISBN: 978-3-9809528-8-0, Saarbrücken 2007.
- MOHRDIECK, M.; SARTOR, M.; DHARIWAL, A.; CHMIEL, H.** 2007b : Development and integration of novel suitable membrane systems for bubble free gas exchange in biosurfactant production. European Bioperspectives, 30.05.-01.06.2007, Köln.
- MULDER, M.; FRANKEN, T.; SMOLDERS, C.A.** 1985 : Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation. *Journal of Membrane Science* 22 (1985); S. 155-173.
- MULDER, M.** 1996 : Basic-Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1996.
- NACHHALTIGKEIT** 2005 : Wegweiser Nachhaltigkeit 2005 – Bilanzen und Perspektiven. Nachhaltigkeitsstrategie für Deutschland. Kabinettsbeschuß der deutschen Bundesregierung, Juli 2005, <http://www.dialog-nachhaltigkeit.de>.

- NAZZAL, F.F.; WIESNER, M.R.** 1996 : Microfiltration of oil-in-water emulsions. *Water Environemt Research* 68 (1996), S. 1187-1191.
- NOBLE, R.D.; STERN, S.A.** (Hrsg.) 1995 : Membrane Separations Technology. Principles and Applications. *Membrane Science and Technology Series*, 2. Elsevier-Verlag, 1995.
- NRW** 2003 : Abwasserreinigung mit Membrantechnik. Membraneinsatz im kommunalen und industriellen Bereich. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW, Düsseldorf 2003. ISBN: 3-9808617-0-8.
- NUNES, S.P.; PEINEMANN, K.V.** 2006 : Membrane Technology in the Chemical Industry. Wiley-VCH Verlag, 2.Aufl., Weinheim 2006.
- NUSSER, M.; HÜSING, B.; WYDRA, S.** 2007: Potenzialanalyse der industriellen, weißen Biotechnologie. Endbericht einer BMBF Studie im Rahmen der Innovations- und Technikanalyse. Fraunhofer-Gesellschaft, 2007.
- OHLROGGE, K.; EBERT, K.** (Hrsg.) 2006 : Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen. Wiley VCH Verlag 2006, Weinheim.
- OHLROGGE, K.; WIND, J.; PEINEMANN, K.V.; STEGGER, J.** 2006 : Verfahren zur Trennung von Gasen und Dämpfen. In: Ohlrogge, K.; Ebert, K. (Hrsg.): Membranen – Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, 2006, Wiley-VCH, S. 103-145.
- ORLICH, B.; SCHOMÄCKER, R.** 1999 : Die Ultrafiltration von w/o-Mikroemulsionen in der Biokatalyse. In: *Chemie Ingenieur Technik*, 71, Nr. 1+2, 1999, S.156-159.
- ÖZDEMİR, G.; PEKER, S.; HELVAKI, S.S.** 2004 : Effect of pH on the surface and interfacial behavior of rhamnolipids R1 and R2. In: *Colloids and Surfaces A*, Vol. 234 (2004), S. 135-143.
- PALZER, S.** 2000 : Anreichern und Benetzen von pulverförmigen Lebensmitteln mit Flüssigkeiten in diskontinuierlichen Mischaggregaten. Benetzungsorgänge und verfahrenstechnische Einflussparameter. Dissertation, TU München, 2000.
- PAL, R.; RHODES, E.** 1989 : Viscosity/Concentration Relationships for Emulsions. *Journal of Rheology*, Vol. 33 (1989), S. 1021-1045.
- PASMORE, M.; TODD, P.; SMITH, S.; BAKER, D.; SILVERSTEIN, J.; COONS, D.; BOWMAN, C.N.** 2001 : Effects of ultrafiltration membrane surface properties on pseudomonas aeruginosa biofilm initiation for the purpose of reducing biofouling, *Journal of membrane science*, 194, S. 15-32, 2001
- PATTEN, A.** 2008 : Reinigung von Membrananlagen in Pharmaanwendungen. Seminar „Angewandte Membrantechnik in biopharmazeutischen Prozessen“, Überlingen (Bodensee) 22.-23.09.2008.
- PECH, A.** 2008 : Charakterisierung und Abtrennung von 3-Methoxy-1,2-propandiol aus dem Glyzerindestillat der Firma Campa Biodiesel GmbH & Co. KG in Ochsenfurt und Untersuchung verschiedener Membranfiltermodule zur Wasserabtrennung aus Biodiesel. Diplomarbeit, Hochschule Wismar.

Literaturverzeichnis

- PINNEKAMP, J.; FRIEDRICH, H.** 2006 : Membrantechnik für die Abwasserreinigung. Band 1, FIW-Verlag, Aachen 2006. Veröff. Inst. Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen, ISBN 978-3-939377-00-9.
- POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P.** 2001 : The Properties of Gases and Liquids. 5th ed.; McGraw-Hill Book Co. 2001.
- PÖTZSCHKE, J.** 2003 : Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoffmembranen auf der Basis von Cellulose und Cellulosederivaten. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2003.
- RAUTENBACH, R; ALBRECHT, R.** 1981 : Membrantrennverfahren – Ultrafiltration und Umkehrosmose. 1.Aufl., Otto-Salle-Verlag, Frankfurt 1981.
- RAUTENBACH, R.** 1997 : Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1997.
- REINHARDT, G.; DETZEL, A.; GÄRTNER, S.; RETTENMEIER, N.; KRÜGER, M.** 2006 : Nachwachsende Rohstoffe in die chemische Industrie: Optionen und Potenziale für die Zukunft. Studie des IFEU – Institut für Energie- und Umweltforschung GmbH, Heidelberg 2006. [www.ifeu.de](http://www ifeu de).
- REIF, O.; SCHEPER, T.** 2006 : Aufreinigung. In: Antranikian (Hrsg.) : Angewandte Mikrobiologie. 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 2006.
- RICHTER, A.; VOIGT, T.; RIPPERGER, S.** 2007 : Ultrasonic attenuation spectroscopy of emulsions with droplet sizes greater than 10 µm. Journal of Colloid and Interface Science 315 (2007); S. 482-492.
- RIEGL, W.** 2003 : Membrangestützte Flüssig-Flüssig Extraktion bei der Caprolactamherstellung. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 2002, Shaker-Verlag, Aachen 2003.
- RIEGL, W.** 2004 : Flexible, keramische Flachmembran als Trägermaterial neuer (Composit-) Membranen für Nanofiltration und Pervaporation. DECHEMA Infotag „Membranenmaterialien“, Frankfurt, 28.03.2004.
- RIEGL, W.; RAISER, T.** 2008 : Membrane-supported extraction of biomolecules with aqueous two-phase systems. Journal of Membrane Science 224 (2008); S. 160-167.
- RIPPERGER, S.** 1992 : Mikrofiltration mit Membranen – Grundlagen, Verfahren. Anwendungen, VCH Verlag, Weinheim, 1992.
- RIPPERGER, S** 1993 : Berechnungsansätze zur Crossflow-Filtration. In: Chemie Ingenieur Technik, 65, Nr. 5, 1993, S.533-540.
- RIPPERGER, S; GREIN, T.** 2007 : Filtrationsverfahren mit Membranen und ihre Modellierung. In: Chemie Ingenieur Technik, 79, Nr. 11, 2007, S.1765-1776.
- RÖSLER, H.W.** 2005 : Membrantechnologie in der Prozessindustrie – Polymere Membranwerkstoffe. In: Chemie Ingenieur Technik, 77, Nr. 5, 2005, S. 487-503.

- RUPPRICHT, W.; KNAUF, R.** 1997 : Aufarbeitung von Öl/Wasser-Emulsionen mit Wickelmodulen. Aachener Membran Kolloquium, AMK-PrePrints 1997, S. 33-44.
- RUSSOTTI, G.; GÖKLEN, K.E.** 2001 : Crossflow Membrane Filtration of Fermentation Broth. In: Wang, W.K. (Hrsg.), Membrane Separations in Biotechnology, 2nd ed., Marcel Dekker Verlag, 2001.
- SARTOR, M.** 2006 : Untersuchung zum Einfluss elektrokinetischer Repulsationseffekte auf die Tiefenfiltration mit partikulären Schüttbetten. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2006. upt-Schriftenreihe, Bd. 8, ISBN: 3-9809528-7-8.
- SARTOR, M.; SCHLICHTER, B.; CHMIEL, H.** 2006 : Manual on decentralised fresh water production. Process, drinking and service water purification from surface water. upt-Schriftenreihe, Bd. 6, ISBN: 3-9809528-5-1.
- SARTOR, M.; MOHRDIECK, M.** 2007 : Abtrennung der Mikroorganismen mittels Tiefenfiltration mit elektrokinetisch optimiertem und selektivem Schüttbett. FNR-Teilprojekt: Entwicklung prozessintegrierter Separationsverfahren im FNR-Verbundprojekt: Neue Verfahren zur preisgünstigen Herstellung mikrobieller Rhamnolipide auf Basis nachwachsender Rohstoffe.
- SARTOR, M.; KASCHEK, M.; MOHRDIECK, M.; MAVROV, V.; CHMIEL, H.** 2008 : Untersuchungen zum Einfluss elektrokinetischer Wechselwirkungen auf das Adsorptionsverhalten bei der Mikrofiltration. Eingereichtes Manuskript: Chemie Ingenieur Technik 2008, Veröffentlichung 2009.
- SCHAAL, F.** 2008 : Membranabsorber für die Absorptionskältetechnik. Dissertation, Universität Stuttgart 2008.
- SCHLICHTER, B.** 2003 : Entwicklung und Untersuchung eines neuartigen Wasseraufbereitungsverfahrens bestehend aus Wasserozonierung und Mikro- / Ultrafiltration. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2003.
- SCHMID, A.; CHMIEL, H.** 2005: Entwicklung eines nachhaltigen Verfahrens zur prozessintegrierten rekombinaten Biokatalyse für hochselektive Epoxidierungen. DBU Abschlussbericht, Az 13095.
- SCHOCK, G.; MIQUEL, A.** 1987 : Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules. Desalination 64 (1987), S. 339-352.
- SCHOLZ, E.** 1994 : Karl-Fischer-Titration. Springer-Verlag, Berlin 1984.
- SCHRAMM, L.L.** 2005 : Emulsions, Foams and Suspensions – Fundamentals and Applications. 1.Aufl., ISBN 3-527-30743-5, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2005.
- SCHROEN, C.G.P.H.; WIJERS, M.C.; COHEN-STUART, M.A.; VAN DER PADT, A.; VAN'T RIET, K.** 1993 : Membrane modification to avoid wettability changes due to protein adsorption in an emulsion/membrane bioreactor. Journal of Membrane Science 80 (1993), S. 265-274.
- SCHROEN, C.G.P.H.; WODDLEY, J.M.** 1997 : Membrane Separation for Downstream Processing of aqueous-organic bioconversions. Biotechnol. Prog. 13 (1997), S. 276-283.
- SCHRÖDER, V.** 1999 : Herstellen von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit mikroporösen Membranen. Dissertation, TH Karlsruhe 1999. Veröffentlichung: Verlag Shaker 1999, ISBN: 3-8265-4901-5.

Literaturverzeichnis

- SCHUBERT, H.** (HRSG.) 2003 : Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik. 1.Aufl., Bd.1 und 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2003.
- SCHUCHMANN, H.P.; DANNER, T.** 2004 : Emulgieren: Mehr als nur Zerkleinern. In: Chemie Ingenieur Technik, 2004, 76, Nr.4, S.364-375.
- SHAO, P.; HUANG, R.Y.M.** 2007 : Polymeric membrane pervaporation. Journal of Membrane Science 287 (2007), S.162-179.
- STACHE, H, KOSSWIG, K.** 1990 : Tensid-Taschenbuch. 3.Aufl., Hanser Verlag, München 1990.
- STARK, D.; von STOCKAR, U.** 2003 : In Situ Product Removal (ISPR) in whole cell biotechnology during the last twenty years. In: v.Stockar, U.; v.d.Wielen, L.A.M. (Hrsg.), Process Integration in Biochemical Engineering, Springer Verlag, Heidelberg 2003. Series Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Schepers, T.
- STRATHMANN, H., CHMIEL, H.** 1985 : Membranen in der Verfahrenstechnik. Chemie Ingenieur Technik 57 (Nr. 7), 1985; S. 901-913.
- STRATHMANN, H.** 2001 : Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities. AIChE Journal 47 (Nr. 5), 2001; S.1077-1087
- STORHAS, W.** 2003 : Bioverfahrensentwicklung. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2003.
- STÜRKEN, K.** 1994 : Organophile Pervaporation - Ein Membranverfahren zur Aufbereitung verdünnter wässrig-organischer Lösungen. Dissertation, TU Hamburg-Harburg 1994.
- SusCHEM** 2006 : Implementierungsplan für Deutschland – FuE Strategie Chemie und Biotechnologie für gesellschaftliche Bedürfnissfelder. Nationaler Implementierungsplan der europäischen Technologieplattform Sustainable Chemistry (SusChem), September 2006, <http://www.suschem-d.de/>
- TAKORS, R.** 2004 : Ganzzell-ISPR-Prozessentwicklung: Chancen und Risiken. In: Chemie Ingenieur Technik, 2004, 76, Nr.12, S.1857-1846.
- TAYLOR, G.** 1932 : The viscosity of a fluid containing small droplets of another liquid. Proc. Royal Soc. London, Ser A 138 (1932), S.41-48.
- TEIPEL, U.** 1999 : Rheologisches Verhalten von Emulsionen und Tensidlösungen. ICT-Schriftenreihe Band 22, Fraunhofer IRB Verlag, 1999.
- TERPSTRA, R.; VAN EIJK, J.; FEENSTRA, F.** 1996 : Verfahren zur Herstellung von keramischen Hohlfasermembranen zur Mikrofiltration, Ultrafiltration und Gastrennung. Patent DE 694 00 874 T2, Anmeldetag: 30.03.1994, Patenterteilung: 06.111996.
- THIEL, B. L.; TOTH, M.** 2005 : Secondary electron contrast in low-vacuum/environmental scanning electron microscopy of dielectrics. Journal of Applied Physics, 97, 2005.
- TSURU, T.; NARITA, M.; SHINAGAWA, R.; YOSHIOKA, T.** 2008 : Nanoporous titania membranes for the permeation and filtration of organic solutions. Desalination 233 (2008), S. 1-9.

- ULBER, R.** 2005 : Aufarbeitung nachwachsender Rohstoffe – Downstream-Processing und Biotransformation. In: Chemie Ingenieur Technik, 2005, 77, Nr.4, S.363-372.
- ULBRICHT, M.** 2006 : Oberflächenmodifikationen. In: In: Ohlrogge, K.; Ebert, K. (Hrsg.) : Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen. Wiley VCH Verlag 2006, Weinheim.
- VAN GESTEL, T.; VAN DER BRUGGEN, B.; BUEKENHOUDT, A.; DOTREMONT, C.; LUYTEN, J.; VANDECAS-TEELE, C.; MAES, G.** 2003 : Surface modification of γ -Al₂O₃/TiO₂ multilayer membranes for applications in non-polar organic solvents. Journal of Membrane Science 224 (2003), S.3-10.
- VAN REIS, R.; ZYDNEY, A.** 2007 : Bioprocess membrane technology (review). Journal of Membrane Science 297 (2007); S. 16-50.
- VOGEL, G.H.** 2002 : Verfahrensentwicklung. Von der ersten Idee zur chemischen Produktionsanlage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2002, ISBN 3-527-28721-3.
- VOGEL, A.; REICHMUTH, M.; KALTSCHMITT, M.** 2005: Potenziale von Biokraftstoffen unter Berücksichtigung ökonomischer Aspekte. In: Synthetische Biokraftstoffe. Techniken, Potenziale, Perspektiven. FNR Schriftenreihe, Bd. 25, S. 55-81, ISBN 3-7843-3346-X.
- VOIGT, I.** 2005 : Nanofiltration mit keramischen Membranen. Chemie Ingenieur Technik 77 (2005), Nr. 5, S. 559-564.
- VOIGT, I.; TUDYKA, S.** 2006 : Keramische Membranen und Hohlfasern. In: Ohlrogge, K.; Ebert, K. (Hrsg.): Membranen – Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, 2006, Wiley-VCH, S. 103-145.
- VOIT, H.** 2008 : persönliche Mitteilung.
- VON WEIZÄCKER, E.U.; LOVINS, A.B.; LOVINS, L.H.** 1997 : Faktor Vier. Doppelter Wohlstand – halbiert Naturverbrauch. Der neue Bericht an den CLUB OF ROME. Knaur Verlag, München 1997.
- WASHBURN, E.W.** 1921 : The dynamics of capillary flow. Phys. Rev., 17 (1921), S.273-283.
- WEBER, R.** 2001 : Charakterisierung, Stofftransport und Einsatz keramischer Nanofiltrationsmembranen. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2001.
- WEIGL, B.** 2004 : Trennkräfte zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen. Dissertation, Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde, TU München, 2004.
- WENDLER, B.** 2003 : Nanofiltration von Tensidlösungen – Modellierung und experimentelle Analyse. Dissertation Technische Universität Berlin, 2003.
- WENDLER, B.; GOERS, B.; WOZNY, G.** 2002 : Nanofiltration of solutions containing surfactants – prediction of flux decline and modelling of mass transfer. Desalination (2002), 147, 217-221.
- WENTEN, G.I.** 2002 : Recent development in membrane science and its industrial applications. Membrane Science and Technology 24 (2002); S. 1009-1024.
- WENZEL, R.N.** 1949. Surface roughness and contact angle. Journal of Physical and Colloid Chemistry, 53 (1949), S. 1466– 1467

Literaturverzeichnis

- WITTE, S.** 2003 : Simulation und Optimierung von Rohrmodulen für die Pervaporation. Dissertation TU Hamburg-Harburg 2003.
- WULLBRANDT, D.** 1997 : Biotechnische Herstellung von L-Rhamnose. In: Biokonversion nachwachsender Rohstoffe. FNR Schriftenreihe Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe, Bd. 10, S. 164-172.
- YAHAYA, G.O.** 2008 : Separation of volatile organic compounds (BTEX) from aqueous solutions by a composite organophilic hollow fiber membrane-based pervaporation process. Journal of Membrane Science 319 (2008), S. 82-90.
- YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B.** (HRSG.) 2006 : Material Science of Membranes. Wiley-Verlag 2006.
- YANG, X.J.; LIVINGSTON, A.G.; FREITAS DOS SANTOS, L.** 2001 : Experimental observations of nanofiltration with organic solvents. Journal of Membrane Science 190 (2001), S.45-55.
- YOUNG, T.** 1805 : Phil. Trans., 95, 65, 82 (1805).
- ZEMAN, L.J.; ZYDNEY, A.L.** 1996 : Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and Applications. Marcel Dekker, New York, 1996, 648 Seiten, ISBN 0-8247-9735-3.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M.** 2003 a: Biodiesel production from waste cooking oil:
1. Process design and technological assessment. Bioresource Technology 89 (2003), S.1-16.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M.** 2003 b: Biodiesel production from waste cooking oil:
2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresource Technology 90 (2003), S.229-240.

9 Anhang

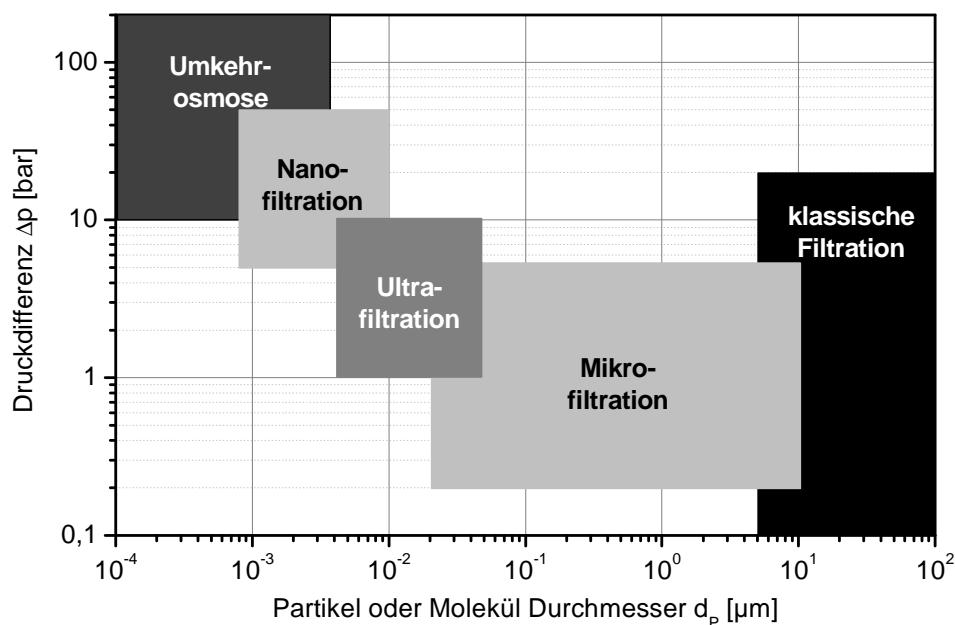
A-1. Vergleich unterschiedlicher Modultypen

	Platten- / Kissenmodul	Wickelmodul	Rohrmodul	Kapillar- / Hohlfasermodul
Membranform:	Flachmembran	Flachmembran	Schlauchmembran	Schlauchmembran
Packungsdichte:	gering $< 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$	mittel $< 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$	gering $< 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$	sehr hoch $< 10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$
Totzonen:	gering	gering	nicht vorhanden im Innenraum, im Außenraum möglich	nicht vorhanden im Innenraum, im Außenraum möglich
Druckverluste:	hoch aufgrund zahlreicher Umlenkungen	vertretbar, aber langer permeatseitiger Strömungsweg	gering	moderat, steigt mit kleinerem Faserdurchmesser
Wartung, Reinigung:	möglich, aber umständlich	schlecht	einfach im Innenraum, schwer im Außenraum	einfach im Innenraum, schwer im Außenraum
Dichtung:	kein Verkleben, aber viele Dichtungen	Membranen müssen verschweißbar oder verklebbar sein	Stirnseiten müssen verklebbar sein	Stirnseiten müssen verklebbar sein
Mechanische Stabilität:	Stützvlies erforderlich	Stützvlies erforderlich	Selbsttragend	Selbsttragend, Durchhängen der Fasern verhindern
Modulkosten:	50 – 200 US-\$ / m^2	5 – 50 US-\$ / m^2	50 – 200 US-\$ / m^2	2 – 10 US-\$ / m^2

[modifiziert nach BAKER 2004 und WITTE 2003]

A-2. Trennbereiche druckgetriebener Separationsverfahren

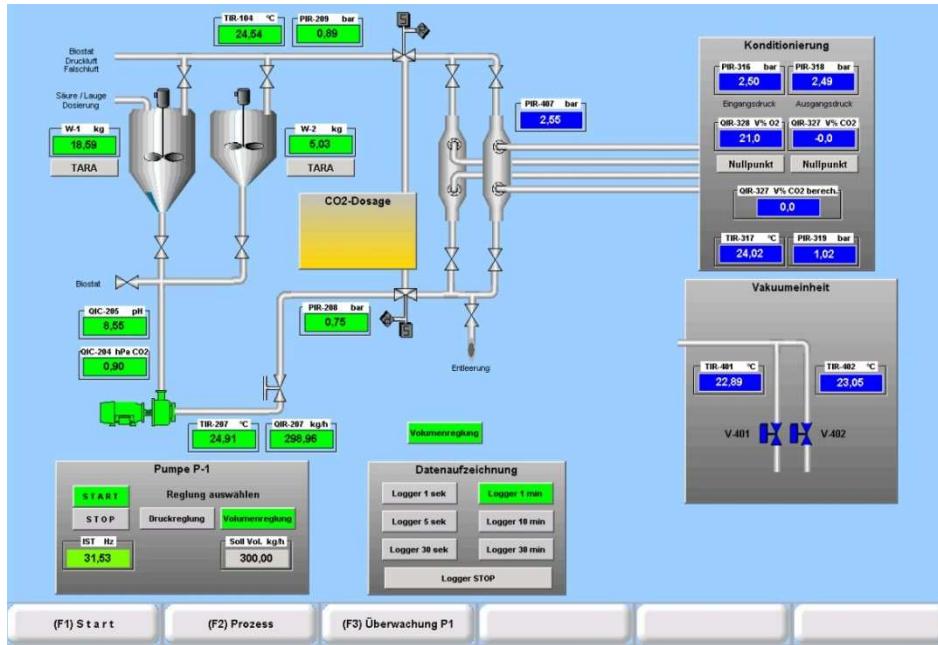
Die zu Grunde gelegte Einteilung wurde bei MOHRDIECK ET.AL. 2007 entlehnt und mit Daten von KRAUME 2004 nochmals modifiziert.



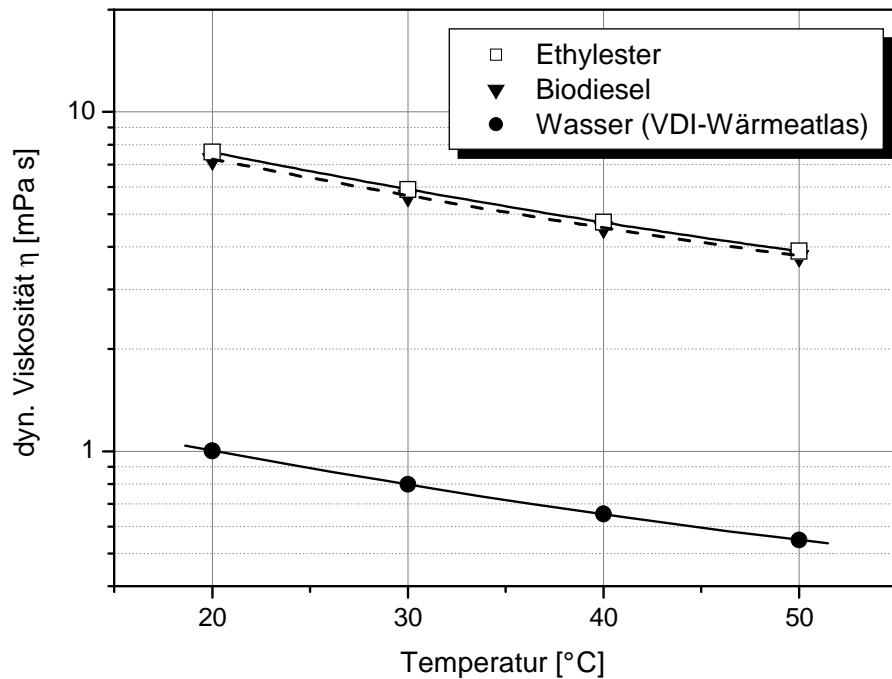
A-3. Kenngrößen von Membranprozessen

Kenngröße	Formelzeichen	Einheit	Definition
Selektivität	$S_{i,j}$	[-]	$S_{i,j} = \frac{C_{P,i}}{C_{P,j}} \cdot \frac{C_{F,j}}{C_{F,i}}$
Fluss	J_P	[$\frac{L}{m^2 \cdot h}$]	$J_P = \frac{\dot{V}_P}{A_M}$
Permeabilität	L_P	[$\frac{L}{m^2 \cdot h \cdot bar}$]	$L_P = \frac{J_P}{\Delta p_{TM}}$
Transmembrandruck	Δp	[bar]	$\Delta p_{TM} = \frac{p_F + p_R}{2} - p_P$
Rückhalt	R	[-]	$R_i = \frac{C_{F,i} - C_{P,i}}{C_{F,i}}$
Porosität	ϵ	[-]	$\epsilon = \frac{V_{Pore}}{V_M}$
spez. Porenoberfläche	a_P	[m^{-1}]	$a_{Pore} = \frac{A_{Pore}}{V_M - V_{Pore}}$

A-4. Graphical User Interface der Pilotanlage für MSR

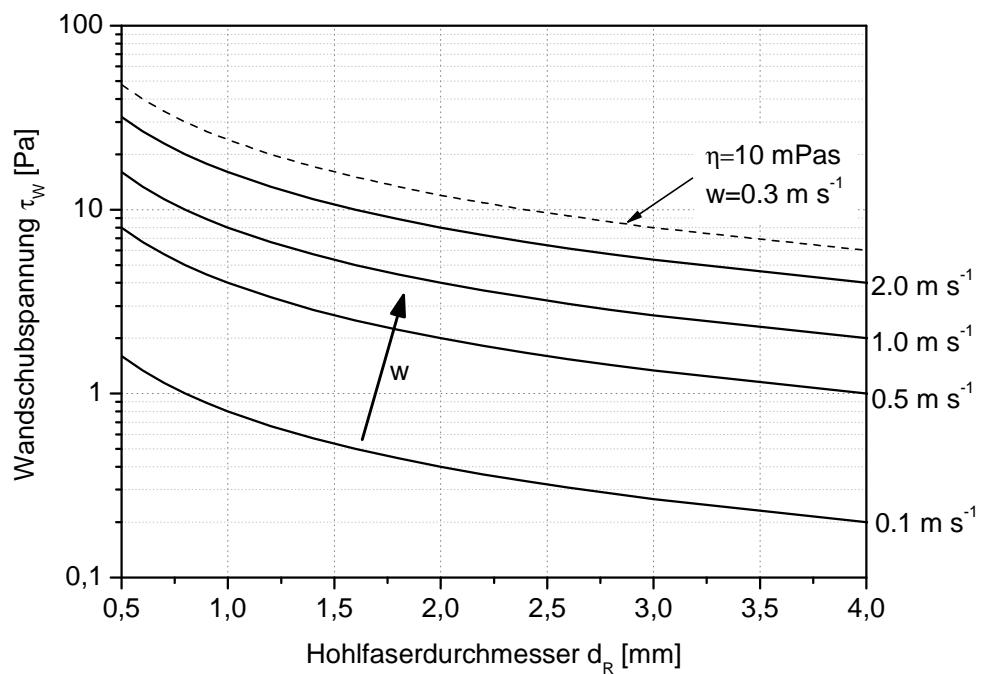


A-5. Viskosität der Reinstoffe als Funktion der Temperatur

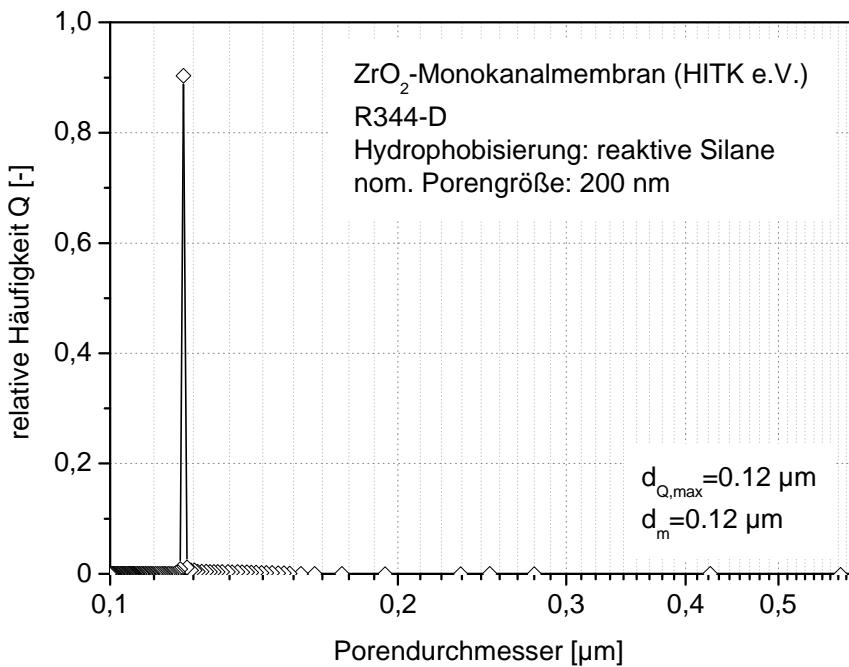


A-6. Wandschubspannung über einer Hohlfasermembran

Berechnungen der Wandschubspannung bei 25 °C nach Glg. 4.8 mit $\eta=1 \text{ mPas}$ und 10 mPas .



A-7. Porengrößenverteilung ZrO₂-Monokanalmembran



A-8. Ausschnitt aus der Biodiesel-Europäernorm EN 14214

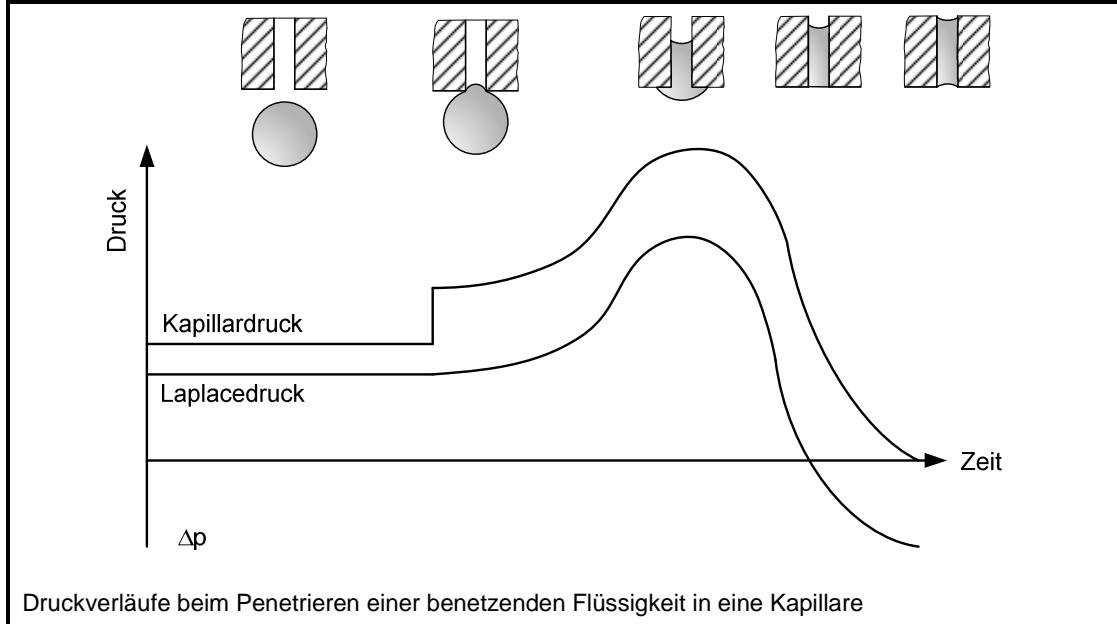
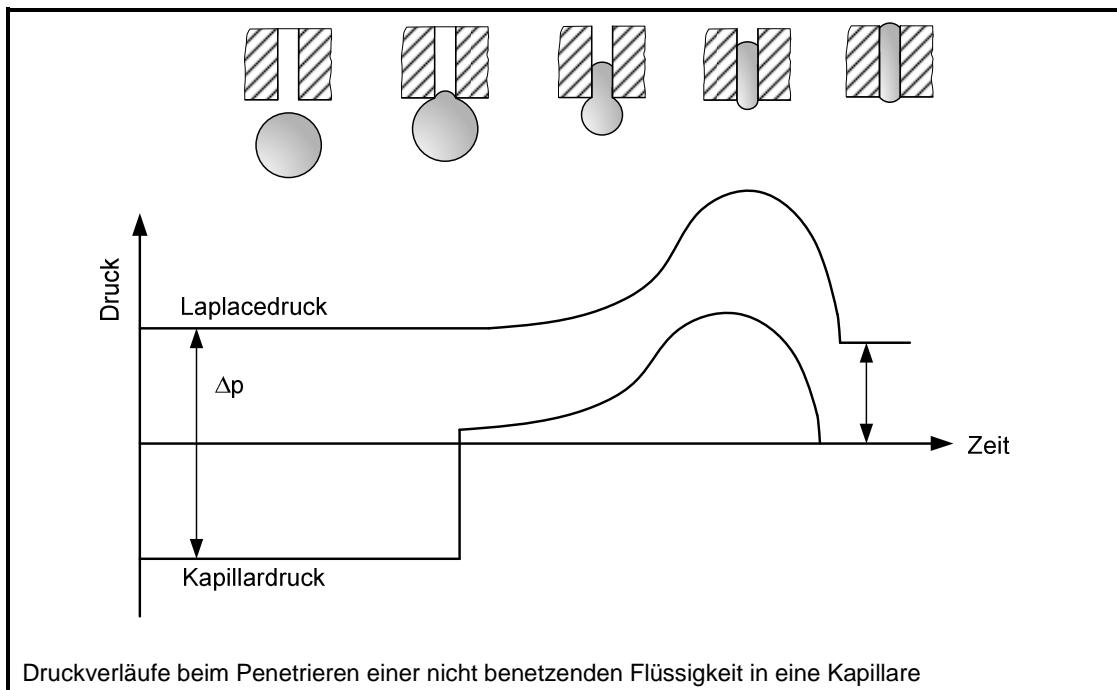
Eigenschaft	Einheit	Grenzwert min./max.	Prüfverfahren
Dichte (15°C)	kg m ⁻³	860-900	EN 14103
Kinematische Viskosität (40 °C)	mm ² s ⁻¹	3,5-5,0	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	min. 120	EN ISO 3679
Heizwert	MJ kg ⁻¹	min. 36	DIN E51606
Wassergehalt*	mg/kg	max. 500	EN ISO 12937
Methanolgehalt	Masse-%	max. 0,2	EN 14110
Oxidationsstabilität (110 °C)	h	min. 6	EN 14112
Gesamtglycerin	Masse-%	max. 0,25	EN 14105
Estergehalt	Masse-%	min. 96,5	EN 14103
Aschegehalt	Masse-%	max. 0,02	ISO 3987
Koksrückstand	Masse-%	max. 0,3	EN ISO 10379
CFPP (Grenze der Filtrierbarkeit)	°C	≤ 0 / -10 / -20	EN 116
Phosphor (Phospholipide)**	mg kg ⁻¹	max. 15	UV/VIS

* Der Wassergehalt im Biodiesel bestimmt den Heizwert und die Haltbarkeit. Hohe Wassergehalte haben eine geringe Oxidationsstabilität zur Folge. Weil der Wassergehalt eine wesentliche Rolle auf dessen Abbaubarkeit hat, verpflichten sich die Biodieselhersteller auf einen Wassergehalt von <300 ppm.

** Phosphor lässt sich durch Umesterung nicht entfernen. Phosphor reduziert die Oxidationsstabilität und führt zu Störungen, u.a. aufgrund der guten Hydratisierbarkeit (Quellung mit H₂O, Ausflockungen, Verstopfung von Einspritzdüsen. Phosphor ist für Oxidationskatalysatoren schädlich, weshalb der Gehalt sehr gering sein muss.

A-9. Prinzip der Penetration von Fluiden in Kapillaren

Untenstehend die Prinzipskizzen der zeitabhängigen Penetration einer benetzenden und einer nicht benetzen Flüssigkeit in eine Kapillare [nach PALZER 2000].



A rabbit is sitting outside its hole writing its dissertation when a fox comes along.

"*What are you writing!*" the fox asks slyly. (*Foxes are always sly*)

"*My dissertation,*" answers the rabbit.

"*And what are you writing it on!*" asks the fox (slyly)

"*How to eat foxes.*"

The fox thinks this is incredibly funny and starts to laugh, but the rabbit urges the fox to join her in the hole. The fox agrees; we see the fox slyly follow the rabbit down, and later the rabbit returns alone to her dissertation.

Along comes a wolf, who asks the rabbit, "*What are you writing there?*"

"*My dissertation.*"

"*And what are you writing it on?*"

"*How to eat a wolf.*"

"*And how would a rabbit know anything about eating wolves?*"

"*Well,*" says our rabbit, "*Why don't you come down into my lab and see?*"

So the wolf follows the rabbit into the hole, and soon the rabbit returns to the surface alone again.

Now, if we had been able to see inside the rabbit's hole, we would have seen piles of bones and a lion. The moral of the story is: Don't ask, "*What's your thesis on?*", ask, "*Who's your advisor?*"

E.A. Mason, Journal of Membrane Science 60 (1991), S.142.