



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Untersuchung der Rückgewinnung von Produkten aus der ABE-Fermentation mittels Pervaporation

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Anton Friedl
Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Martin Miltner

eingereicht an der Technischen Universität Wien

am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

von

Daniela Naima Schindler

1125585 (066 490)

Bennogasse 8/3

1080 Wien

Wien, im Oktober 2018

Daniela Naima Schindler

Danksagung

Ich möchte gerne meinen Dank aussprechen an all die Menschen, ohne die diese Arbeit in ihrer jetzigen Fassung nicht möglich gewesen wäre.

Einerseits möchte ich mich bei dem Team der TU Wien bedanken. Besonders natürlich bei meinen Betreuern Martin Miltner, Florian Kirchbacher und Anton Friedl, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind und mir geduldig meine Fragen beantwortet haben. Aber auch meine Kollegen im Labor haben mit dem angenehmen Arbeitsklima viel zum Fortkommen der Arbeit beigetragen.

Andererseits möchte ich meine Eltern, Freunden und Freund meinen Dank aussprechen. Meiner Mutter Ruth, die sich immer meiner Texte angenommen hat, um meiner oft originellen Rechtschreibung auf die Sprünge zu helfen und meinem Vater Friedrich, für sein reges Interesse an meiner Arbeit und den Weg, den ich bis dahin beschritten habe. Meinen Freunden, die mich immer aufgebaut haben, wenn mal wieder nicht alles glatt gelaufen ist. Und natürlich auch meinem Freund Alex, der mich bei jedem meiner Schritte bei dieser Arbeit begleitet hat und meine Texte mit Elan auf bessere Verständlichkeit durchgearbeitet hat.

Kurzfassung

In dieser Arbeit sollen zwei verschiedene Membranen in zwei unterschiedlichen Membranmodulen auf ihre Eignung, Aceton, Butanol und Ethanol (ABE) aus einer wässrigen Lösung abzutrennen, getestet werden. Außerdem soll der Einfluss von verschiedenen Komponenten auf die Leistungsfähigkeit geprüft werden.

Bei der sogenannten ABE-Fermentation werden biofermentativ Aceton, Butanol und Ethanol erzeugt. Diese Komponenten sind wichtige Grundchemikalien und sollen mit diesem Ansatz aus nachwachsenden Rohstoffen produziert werden. Zur anschließenden Abtrennung der Lösungsmittel aus dem wässrigen Medium ist die Pervaporation eine vielversprechende Technik. Dabei wird die Lösung über eine Membran geleitet, durch die nur die gewünschten Komponenten hindurchgelangen können. Zwei Membranmaterialien, die für die dargelegte Trennaufgabe sehr vielversprechend erscheinen, sind Polyoktylmethylsiloxan (POMS) und Polydimethylsiloxan (PDMS). Hier wurde eine experimentelle POMS-Flachbettmembran von dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Deutschland) und ein Hohlfasermodule mit eingebauten PDMS-Membranen der Firma PermSelect - MedArray, Inc (USA) getestet. Die Membranen wurden in eine Pervaporationsanlage im Labormaßstab eingebaut und auf unterschiedliche Parameter untersucht.

Nach der Testung der Leistungsfähigkeit mit ausschließlich ABE in Wasser, ist anschließend der Einfluss von Glucose, Ammoniumchlorid, Essig- und Propionsäure auf die Membranen getestet worden. Die Essig- und Propionsäure Versuchsreihen sind jeweils bei einem pH-Wert von 7, 5 und 3,5 durchgeführt worden, um somit den Einfluss des pH-Werts zu berücksichtigen. Alle betrachteten Komponenten sind auch in realen Fermentationsbrühen enthalten und können daher bei einer Inline-Abtrennung einen Einfluss auf die Membran ausüben.

Um die Membran zu charakterisieren, sind der transmembrane Fluss, der Trenn- und Anreicherungsfaktor sowie die Permeanz und die Permselectivität berechnet worden. Damit können sowohl die Leistungsfähigkeit als auch die Wechselwirkungen der Membran mit den einzelnen Komponenten charakterisiert werden. Im Anschluss an die Experimente sind beide Membranen noch mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht worden, um ihre Dicke zu ermitteln, damit die Permeabilitäten berechnet werden können.

Beide Membranen sind im gesamten betrachteten pH-Wertebereich und gegenüber allen getesteten Substanzen stabil. Die POMS-Membran zeigt einen negativen Einfluss bei der Zugabe von Glucose. Schon die niedrigste gemessene Glucosekonzentration von 50 g/l führt zu einem Sinken des Flusses sowie der Permselectivität von ABE zu Wasser. Dieser Effekt ist jedoch reversibel und entsteht möglicherweise durch eine von der Glucose ausgelöste Polarisierung an der Membran. Die PDMS-Membran hingegen zeigt keinen Effekt durch die Zugabe von Glucose. Dafür sinkt die Leistungsfähigkeit bei Zugabe der Säuren bei einem pH-Wert von 3,5.

Die POMS-Membran zeigt die höchste Permeabilität für Wasser und ist somit nicht selektiv für ABE. Damit ist die Trennung schlechter als man durch das Flüssig-Dampf-Gleichgewicht erwarten würde. Aus diesem Grund ist die untersuchte POMS-Membran schlechter für die Trennung von ABE und Wasser geeignet als die betrachtete PDMS-Membran.

Die PDMS-Membran hingegen ist selektiv für Butanol, nicht jedoch für Aceton und Ethanol. Da Butanol jedoch das Hauptprodukt ist, ist die Membran für das dargelegte Trennproblem geeignet.

Abstract

In this work, two membranes in two different modules are examined on their suitability to separate acetone, butanol and ethanol from an aqueous solution. Furthermore, the influence of different components on the performance is tested.

In ABE fermentation, acetone, butanol and ethanol are produced via fermentation. These substances are important base chemicals and can be produced from renewable resources through this process. For the separation of the solvents from the aqueous solution, pervaporation is an interesting technique. The solution is pumped over a membrane that should only let specific components through. Membrane materials that seem to show promise for this separation are polyoctylmethyloxane (POMS) und polydimethylsiloxan (PDMS).

In this thesis an experimental POMS flat sheet membrane by Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Germany) and a hollowfiber module with a PDMS membrane by PermSelect - MedArray, Inc (USA), have been tested. The membranes were built into a lab-scale pervaporation plant and multiple experiments were performed. First the membranes have been brought into contact with only pure ABE in water. Than the influence of glucose, ammonium chloride as well as propionic- and acetic acid on the membrane have been examined. Experiments with acetic- and propionic acid are carried out at the pH values of 7, 5 und 3.5, so as to also include the influence of different pH values on the membranes. These specific components have been chosen since they are also present in real fermentation booths.

The parameters chosen for the characterization of the membranes include the transmembrane flux, separation and enrichment factor, as well as the permeance and permselectivity. Thus, it is possible to draw conclusions on the productivity of the membranes as well as the interactions with the different components. In a next step, scattering electron microscopy has been performed on the membranes to measure their thickness and thus be able to calculate the permeability.

Both membranes are stable in the whole tested pH range and against all added substances. The POMS membrane is negatively influenced by the addition of glucose. Even at the lowest used glucose concentration of 50 g/l, there is a measurable decline of the flux as well as the permselectivity of ABE to water. This effect is reversible and may be caused by polarization. Contrary to that the PDMS shows no effect at the addition of glucose. But the addition of the acids at the pH value of 3.5 causes a lower performance.

The permeability shows that the POMS membrane has the highest affinity to water and thus is not selective for ABE. Therefore, the separation is worse than predicted by the vapor-liquid-equilibrium. Which is the reason why this membrane is less suited for the separation of water and ABE than the PDMS membrane.

The PDMS membrane is selective for butanol but not for acetone and ethanol. Since butanol is the main focus of the separation, this membrane is suited for this separation problem.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Aceton-Butanol-Ethanol Fermentation.....	1
2	Pervaporation.....	5
2.1	Anwendungen Pervaporation	5
2.2	Lösungsdiffusionsmodell und Triebkräfte.....	6
2.3	Einflüsse auf die Triebkraft.....	9
2.4	Membranen und Membranmaterial	11
2.5	Leistungsparameter von Membranen.....	14
3	Analytik und chromatografische Methoden	16
3.1	Grundprinzip Chromatographie	16
3.2	Gas-Chromatographie (GC)	22
3.3	High Performance Liquid Chromatography (HPLC).....	23
4	Materialien und Methoden.....	28
4.1	Versuchsanlage.....	28
4.2	Membranen.....	29
4.3	Untersuchte Parameter.....	29
4.4	Versuchsablauf.....	30
4.5	Analyse	31
4.6	Auswertung	35
5	Ergebnisse und Diskussion	37
5.1	Wasserversuche	37
5.2	Einlaufverhalten und reine ABE-Versuche	37
5.2.1	POMS	38
5.2.2	PDMS	42
5.3	Einfluss von Glucose.....	48
5.3.1	POMS	48
5.3.2	PDMS	52
5.4	Einfluss von Ammoniumchlorid	56
5.4.1	POMS	56
5.4.2	PDMS	59
5.5	Einfluss des pH-Werts.....	63
5.5.1	POMS	63
5.5.2	PDMS	69
5.6	Einfluss der Essigsäure.....	74
5.6.1	POMS	74
5.6.2	PDMS	78
5.7	Einfluss der Propionsäure.....	81

5.7.1	POMS	81
5.7.2	PDMS	84
5.8	Trennverhalten bei einer synthetischen Fermentationsbrühe	88
5.8.1	POMS	88
5.8.2	PDMS	92
5.9	Vergleich aller Versuchsreihen in chronologischer Reihenfolge.....	96
5.9.1	POMS	96
5.9.2	PDMS	99
5.10	Vergleich der Membranen	104
6	Permeabilitäten.....	107
7	Fehlerbetrachtung und -abschätzung	116
8	Diskussion und Ausblick	118
9	Literaturverzeichnis.....	121
10	Abkürzungen und Formelverzeichnis.....	125
10.1	Abkürzungen	125
10.2	Formelverzeichnis	125
11	Anhang 1: Stoffkonstanten.....	127
12	Anhang 2: Diagramme und Tabellen.....	128
12.1	Einlaufverhalten POMS	128
12.2	Einlaufverhalten PDMS.....	132
12.3	Einfluss von Glucose auf die POMS Membran	140
12.4	Einfluss von Glucose auf die PDMS Membran	145
12.5	Einfluss von Ammoniumchlorid auf die POMS Membran.....	148
12.6	Einfluss von Ammoniumchlorid auf die PDMS Membran.....	152
12.7	Einfluss des pH-Werts auf die POMS Membran.....	160
12.8	Einfluss des pH-Werts auf die PDMS Membran.....	163
12.9	Einfluss der Essigsäure auf die POMS Membran.....	167
12.10	Einfluss der Essigsäure auf die PDMS Membran.....	172
12.11	Einfluss der Propionsäure auf die POMS Membran.....	177
12.12	Einfluss der Propionsäure auf die PDMS Membran	182
12.13	Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die POMS Membran.....	188
12.14	Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die PDMS Membran.....	193
12.15	Vergleich aller Versuchsreihen in chronologischer Reihenfolge (POMS).....	200
12.16	Vergleich aller Versuchsreihen in chronologischer Reihenfolge (PDMS).....	209
12.17	Vergleich der beiden Membranen	217
12.18	Permeabilitäten	225

1 Motivation und Aceton-Butanol-Ethanol Fermentation

Seit dem Beginn der Industrialisierung und Globalisierung steigt der weltweite Energiebedarf exponentiell an und dieser Trend scheint noch lang nicht abgeschlossen. Vorhersagen zufolge soll der weltweite Energiebedarf bis 2030 um 50% steigen, vorausgesetzt bisherige Energienutzungstrends setzen sich weiter fort. Außerdem werden zur Deckung dieses Energiebedarfs 80% fossile Rohstoffe in Form von Kohle, Erdöl und Erdgas herangezogen. (Suganthi und Samuel 2012, S.1224) Fossile Ressourcen sind jedoch begrenzt und obwohl die Frage ihrer genauen Reichweite viel diskutiert wird, herrscht doch Konsens über die Tatsache, dass eine weitere Nutzung in dem jetzigen Ausmaß nicht weiter möglich sein wird. (Grayson 2011, S.1)

Besonders im Sektor Verkehr sind fossile Brennstoffe eindeutig dominierend, was sich auch am Beispiel von Österreich zeigen lässt, siehe Abbildung 1-1. (Hofbauer 2016, S.15) Eine Möglichkeit, den Verbrauch von fossilen Ressourcen in diesem Sektor zu reduzieren, ist die Produktion von Treibstoffen aus biogenen Materialien. Diese sind nicht nur erneuerbar, sondern auch wesentlich umweltschonender, da biogenes Material Kohlenstoffdioxid während des Wachstums aufnimmt und somit Emissionen, die während Produktion und Verbrennung entstehen, neutralisiert.

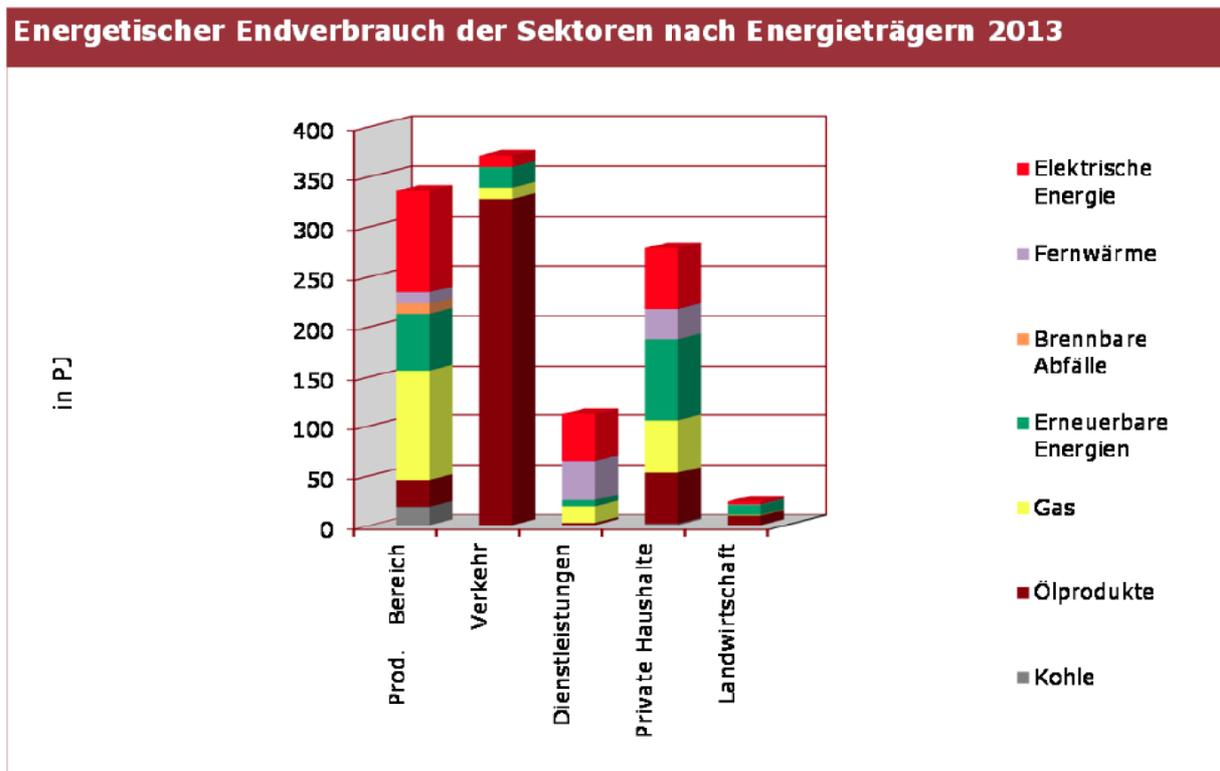


Abbildung 1-1: Endenergieverbrauch Österreich aufgetragen nach Sektoren und Energieträgern (2013)

Aus diesen Gründen sind Biotreibstoffe ein sehr interessanter Forschungszweig und ihre Produktionsmenge ist stetig am Steigen. Laut der U.S. Energy Information Administration ist die Produktion von Biotreibstoffen in Österreich von 0,4*1000 bbl/d im Jahr 2000 auf 10*1000 bbl/d im Jahr 2016 gestiegen. Auch weltweit ist die Produktion deutlich gestiegen, von 25,1*1000 bbl/d im Jahr 2000 auf 2306*1000 bbl/d (=Barrel per day) 2016. (U.S. Energy Information Administration)

Ein vielversprechender Biotreibstoff ist etwa Biobutanol. Obwohl Butanol als Treibstoff bzw. Treibstoffzusatz weniger verbreitet ist als Bioethanol und Biodiesel, weist es doch deutliche Vorteile auf. So ist Butanol in beliebiger Konzentration mit Benzin mischbar, während sich Ethanol nur bis 85% mischen lässt. Außerdem muss für die Verwendung von Butanol als Treibstoff, in reiner Form oder als

Gemisch mit Benzin, keine Modifikationen an bestehenden Motoren vorgenommen werden. Ein weiterer Vorteil ist der niedrigere Dampfdruck von Butanol im Vergleich zu Ethanol, wodurch die Handhabung leichter wird. Bei 25°C entspricht der Dampfdruck von Ethanol zum Beispiel 0,08 bar während der von Butanol bei 0,009 bar liegt. Butanol ist auch nicht hygroskopisch, wodurch die Mischung mit Benzin gleich bei der Raffinerie stattfinden kann, wohin gegen Bioethanol erst kurz vor dem Verbrauch gemischt werden kann. Weiters ist Butanol weniger korrosiv, was bedeutet, dass bereits bestehende Infrastruktur, wie zum Beispiel Pipelines und Tanks weiterverwendet werden könnten. Der Energieinhalt von Butanol liegt bei 29,2 MJ/l und ist somit höher als jener von Ethanol (21,2 MJ/l). (Dürre 2007, S.1527f)

Aus diesen Gründen wäre Biobutanol ein sehr vielversprechender Kandidat für zukünftige Treibstoffe. Eine Möglichkeit Butanol nachhaltig zu gewinnen, ist die ABE Fermentation. ABE steht dabei für Aceton, Butanol und Ethanol, den Hauptprodukten der Fermentation. Diese Fermentation wird heute vor allem mit Clostridia Bakterien durchgeführt. Diese Bakterien sind anaerob, bilden Sporen und sind gram-positiv. Oft verwendete und gut untersuchte Stämme dieser Art sind zum Beispiel *C. acetobutylicum*, *C. beijerinchii* und *C. saccharoperbutylacetonicum*. (Dürre 2007, S.1528f) Diese Bakterien wandeln verschiedene Substrate hauptsächlich in Acetate, Butyrate, CO₂ und H₂ um. Die so gebildeten Säuren senken den pH-Wert der Lösung nun ab. Das stellt für die Bakterien eine Gefahr dar, da ein zu niedriger pH-Wert den Protonengradienten zerstört und somit den Stoffwechsel in der Zelle zum Erliegen bringt. Daher ist es ein Vorteil, wenn Bakterien die gebildeten Säuren in die zugehörigen Alkohole umwandeln können. Dieser Vorteil wird jedoch dadurch geschmälert, dass Butanol selbst eine toxische Wirkung auf die Zellen hat und vor allem die Zellmembran und einige Membranproteine beschädigt. Dies ist auch ein großer Nachteil der ABE-Fermentation, da sich die Produktion der Alkohole ab einer gewissen Konzentration selbst limitiert.

Ein weiterer Nachteil der Fermentation sind die relativ teuren Ausgangsstoffe. Traditionell wird die Fermentation entweder auf zucker- oder stärkehaltigen Ausgangsmaterialien, wie Melasse, Rohzucker oder Stärke aus Mais, durchgeführt. Diese Rohstoffe können nicht nur recht teuer sein, sondern stehen auch in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelindustrie und sind damit ethischen Bedenken unterworfen. Allerdings wird auch hier versucht andere Substrate zu verwenden. So könnten Abfallprodukte aus der Nahrungsmittelindustrie, wie zum Beispiel Apfeltrester, eine mögliche Alternative sein. Für diese Rohstoffe wird sowohl an passenden Vorbehandlungen gearbeitet, als auch an Bakterienstämmen, die diese Edukte gut umsetzen können. Weiters wird auch geforscht, ob die Resistenz gegen Butanol in den Bakterien erhöht werden kann. (Wukovits 2018)

Der dritte Nachteil der Fermentation ist die energieaufwendige Aufreinigung und Aufkonzentration der Produkte. Die Fermentation findet im wässrigen Medium statt, weshalb ein Großteil der Lösung aus Wasser besteht, welches von den Lösungsmitteln erst abgetrennt werden muss. Der klassische Ansatz für die Trennung ist eine Destillation. Allerdings muss die Destillation mehrstufig sein, um das komplexe Gemisch in seine Einzelkomponenten zu trennen und ist somit sehr energieintensiv. Laut Friedl verbraucht die Destillation von Butanol von einem Gehalt von 0,5 wt% auf 99,9 wt% 2,2-mal so viel Energie wie im gewonnenen Butanol enthalten ist. (Friedl 2016, S.1) Aus diesem Grund wurde und wird nach anderen Trennmethode gesucht. Besonders interessant scheinen hier Gasstrippen, Adsorption, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Pertraktion, Reversosmose, Membrandestillation und Pervaporation.

Eine Anforderung an all diese Prozesse ist, dass sie für eine in-situ Entfernung von Butanol geeignet sein sollten. In-situ bedeutet, dass die Abtrennung gleichzeitig mit der Fermentation stattfindet. Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, dass die für die Zellen schädlichen Komponenten bei der Fermentation länger unter der Inhibitions Grenze gehalten werden können, was zu einem höheren Umsatz der Nährstoffe führt und eine höhere Ausbeute an Butanol ermöglicht.

Eine in-situ Entfernung von Butanol ist nicht bei allen Trennmethoden gleich einfach zu implementieren. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion zum Beispiel wird das Fermentat mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht, in dem sich möglichst nur ABE und keine anderen Substrate lösen sollen. Bei der in-situ Verwendung wurde jedoch festgestellt, dass die Produktivität der Fermentation sinkt, da das Lösungsmittel nicht komplett abgetrennt werden kann und es eine toxische Wirkung auf die Mikroorganismen ausübt. Ein Beispiel für eine Substanz mit guten Trenneigenschaften für Butanol, aber gleichzeitig toxischen Eigenschaften wäre etwa n-Decanol. Dieses Problem kann jedoch bekämpft werden, indem zwei Extraktionsschritte hintereinandergeschaltet werden. In der ersten Stufe werden gute, aber giftige Extraktionsmittel wie n-Decanol verwendet und in der zweiten wird das in der Brühe gelöste n-Decanol mit einem nicht giftigen Lösungsmittel extrahiert, sodass die Mikroorganismen nicht mit dem n-Decanol in Berührung kommen. (Kurkijärvi et al. 2014, S.19)

Eine weitere Möglichkeit die Probleme der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu minimieren stellt die Pertraktion dar. Hier wird zwischen dem Lösungsmittel und der Fermentationsbrühe eine Membran angebracht. Diese soll möglichst durchgängig für ABE sein und dafür sorgen, dass möglichst kein Lösungsmittel in die Brühe gelangt. Damit können gängige Probleme der Flüssig-Flüssig-Extraktion, wie entstehende Emulsionen, vermieden werden. Laut (Nasibuddin Qureshi et al. 1992, S.388) können mit der Pertraktion bessere Ergebnisse erzielt werden als mit einer direkten Flüssig-Flüssig-Extraktion. Allerdings sind auch hier noch Probleme, wie ein schlechter Durchgang von Aceton durch die Membran und möglicherweise auch eine Diffusion der Lösungsmittel in die Brühe, aufgetreten.

Einen anderen Trennansatz stellt die Adsorption dar. Hier soll vor allem Butanol selektiv an einen Feststoff gebunden werden. Dieser Feststoff kann auf unterschiedliche Weise mit dem Fermentat in Berührung gebracht werden. Michael Wiehn et al. beschreiben drei verschiedene Möglichkeiten (Wiehn et al. 2014, S.68f). Das Adsorbens kann erstens direkt der Brühe zugeführt werden. Hierbei sind allerdings die Entfernung aus und die Stabilität des Adsorbens in der Lösung problematisch. Zweitens kann das Adsorbens in einer Kolonne demobilisiert und die Brühe darüber geleitet werden. Die Kolonne ist dabei dicht gepackt, weshalb das Verfahren Packed-Bed-Adsorption heißt; es bietet eine gute Trenneffizienz. Allerdings ist dieses Verfahren dadurch auch anfällig für Verstopfungen, weshalb ein weiterer Schritt notwendig ist, in dem die Mikroorganismen abgetrennt werden, bevor die Brühe auf die Kolonne geleitet wird. Die dritte Möglichkeit ist eine Expanded-Bed-Adsorption (EBA), wobei hier ein Wirbelschichtreaktor verwendet wird um den Abstand zwischen den Partikeln zu vergrößern und somit ein Verstopfen der Kolonne zu verhindern. Mithilfe des verwendeten makroporösen und hydrophoben Poly(Styrene-co-divinylbenzen) Harzes Dowex Optipore L-493© und der gerade erwähnten EBA-Anordnung konnte so die Butanolproduktion um mehr als das Zweifache gehoben werden. Nachteile bei der Adsorption als Trennmethode sind die oft problematische Bildung von Biofilmen sowie eine energieintensive Desorption bei Materialien mit guten Adsorptionseigenschaften.

Ein weiteres häufig genanntes Trennverfahren ist das Gasstripping. Dabei wird ein inertes Gas (zum Beispiel Stickstoff) durch den Fermentor geleitet. Da ABE flüchtiger ist als der Rest der Komponenten in der Fermentationsbrühe, werden sie durch das Gas zum Verdunsten gebracht. Anschließend werden die kondensierbaren Anteile der Gasphase verflüssigt und somit eine ABE-reiche Phase gebildet. Ezeji et al. beschreiben dabei folgende Vorteile des Gasstripens. So ist es einfach und kostengünstig zu betreiben und weiters stellen hier Fouling und Verstopfungen aufgrund der Mikroorganismen keine Probleme dar. So kann auch hier die Produktivität und die Ausbeute der ABE-Fermentation um 200 % bzw. 118 % im Vergleich zu einer Fermentation ohne in-situ Abtrennung, gesteigert werden (Ezeji et al. 2003, S.595). Problematisch ist jedoch oft die Bildung von Schaum, der durch den hohen Gasfluss durch die Flüssigphase verursacht wird. Aus diesem Grund müssen Substanzen zugegeben werden, die

die Schaumbildung verhindern, die allerdings gleichzeitig auch die Produktivität der Mikroorganismen heruntersetzen.

Abgesehen von den bereits genannten Verfahren, werden drei Membranverfahren häufig genannt: Membrandestillation, Reversosmose und die Pervaporation. Als Erstes soll hier die Reversosmose betrachtet werden. Bei der Reversosmose wird auf eine semipermeable Membran ein Druck angelegt. Durch diesen Druck durchdringt das Wasser die Membran und die organischen Komponenten sollen möglichst vollständig zurückgehalten werden. Dies erschwert allerdings eine in-situ Entfernung, da erstens ein großer Druck benötigt wird und zweitens nicht nur Butanol, Ethanol und Aceton zurückgehalten werden, sondern auch andere Zwischenprodukte. So haben Diltz et al. etwa die Wasseraufbereitung einer anaeroben Fermentationsbrühe mittels Reversosmose betrachtet. Die betrachtete Dünnschicht-Komposit-Membran aus Polyamid zeigte eine Entfernung von 95% des TOC (total organic carbons) (Diltz et al. 2007, S.686). Hier wurden besonders die Komponenten Ethanol, Butanol, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure und Oxalsäure betrachtet. Obwohl die einzelnen Komponenten leicht unterschiedliche Rückhalteraten aufweisen, werden doch alle sehr stark zurückgehalten. Das führt zwar zu einer stark angereicherten Brühe, allerdings werden dem Fermentat auch alle Salze und Zwischenprodukte entzogen, weshalb sich die Reversosmose nur für eine Endaufreinigung, nicht aber für eine in situ Entfernung der Produkte eignet.

Die Membrandestillation ist, wie der Name schon suggeriert, ähnlich der Destillation in der Hinsicht, dass die Trennung auf Grund des Flüssigdamfgleichgewichtes erfolgt und dass der Flüssigkeit Wärme zugeführt werden muss. Durch diese zugeführte Wärme verdampft ein Teil des Feeds und daraus entsteht ein Druckgradient über die Membran. (Banat und Al-Shannag 2000, S.643) Als Membranen werden meist sehr hydrophobe, poröse Membranen verwendet. Ein Vorteil der Methode ist, dass die Flüssigkeit nicht bis zum Siedepunkt erhitzt werden muss und somit weniger Energie verbraucht wird. Wichtig ist jedoch, dass die Membran nicht mit dem Feed benetzt wird, sondern dass nur Dampf auf die Membran trifft. Daher wird hier oft Airgap-Membrandestillation betrieben.

Das letzte häufig genannte Verfahren ist die Pervaporation, worauf auch das Hauptaugenmerk dieser Arbeit gelegt wird. In Kapitel 2 wird ein Blick auf die Funktionsweise dieser Methode geworfen.

Insgesamt kann gesagt werden, dass es viele Ansätze gibt die ABE-Fermentation wirtschaftlicher zu gestalten. Einerseits wird versucht, Mikroorganismen zu züchten, die toleranter gegenüber Butanol sind und mit unkonventionellen Nährmedien umgehen können. Andererseits gibt es eine Reihe von Trennverfahren, mit deren Hilfe man den Butanolgehalt im Feed länger unterhalb der Inhibitionsschwelle halten kann, um einen höheren Umsatz der Edukte und eine größere Ausbeute zu erhalten.

2 Pervaporation

Pervaporation ist ein Trennverfahren, bei dem ein flüssiges Gemisch über ein Membranmodul geleitet wird. Dabei durchwandert im Idealfall eine spezifische Komponente die Membran und wechselt dabei in die Gasphase. Die Gesamtheit aller Stoffe, die durch die Membran gelangen, wird Permeat genannt. In vielen Fällen wird die Gasphase hinter der Membran kondensiert. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 2-1 zu sehen.

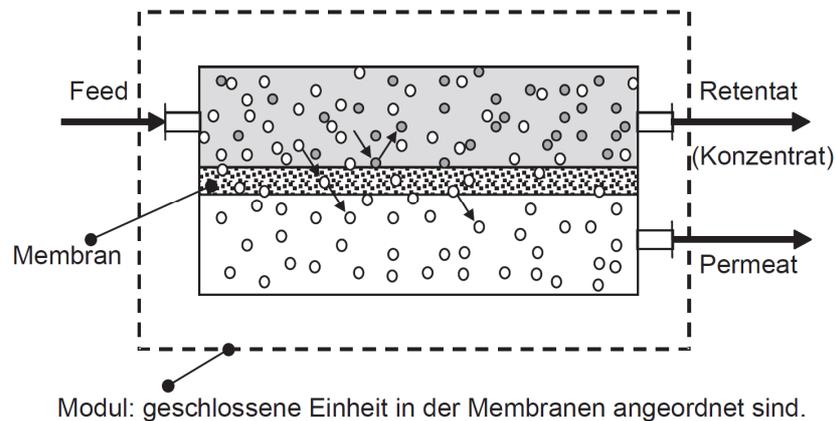


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Pervaporation (Melin und Rautenbach 2007, S.1)

Bei der Pervaporation werden Komponenten anhand von zwei Eigenschaften getrennt:

- Einerseits anhand des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts. Dieses beschreibt, wie sich mehrere Komponenten zwischen einer Flüssigkeit und einer Dampfphase verteilen und wie sich dieses Gleichgewicht ändert, wenn man dem System Wärme zuführt/entzieht. Auf diesem Prinzip beruht auch die Destillation. Allerdings ist die Anwendung der Destillation beschränkt, wenn Siedepunkte zu nahe beisammen liegen oder Azeotrope auftreten.
- Andererseits beruht der Trennprozess bei der Pervaporation auch auf der Löslichkeit und Diffusion der einzelnen Komponenten in der Membran, oft dargestellt durch das Lösungsdiffusionsmodell. (Strathmann 2011, S.255)

2.1 Anwendungen Pervaporation

Der Name Pervaporation (aus den Worten **Per**meation und **Evaporation**) wurde 1917 von Kober eingeführt. Er stellte das Verdampfen von Flüssigkeiten aus einem mit Kollodium verschlossenen Behälter fest und schlug vor, diesen Effekt zur Trennung von Lösungen einzusetzen. Die ersten Versuche zur Umsetzung von Pervaporationsanlagen, wurden daraufhin in der Mineralölindustrie unternommen, allerdings mit wenig Erfolg. (Ohlrogge und Ebert 2006, S.335ff) Die Auftrennung von Lösungsmittelgemischen ist nach wie vor eine Herausforderung, da die Komponenten oft ähnliche chemische Eigenschaften besitzen und die Bedingungen, die die Membran auszuhalten hat, harsch sind. Die Abtrennung von Aromaten und schwefelhaltiger Komponenten aus Treibstoffen ist jedoch weiterhin ein möglicher, attraktiver Markt für Membranen, die sowohl selektiv als auch langzeitbeständig gegenüber den Umgebungsbedingungen sind. (Crespo und Brazinha 2015, S.14f)

Die erste Anlage mit Pervaporationsmembran wurde 1983 in Betrieb genommen und beschäftigte sich mit der Abtrennung von Wasser aus Ethanol. Die Anwendung hier bietet sich besonders an, da sich bei

diesem Gemisch ein Azeotrop bei 95,6w% Ethanol bildet. Somit kann mit normaler Destillation kein höherer Ethanol-Gehalt erreicht werden. Bei der Pervaporation hingegen können Membranen verwendet werden, die eine sehr hohe Affinität zu Wasser aufweisen, was zu wesentlich höheren Konzentrationen führt (siehe Abbildung 2-2).

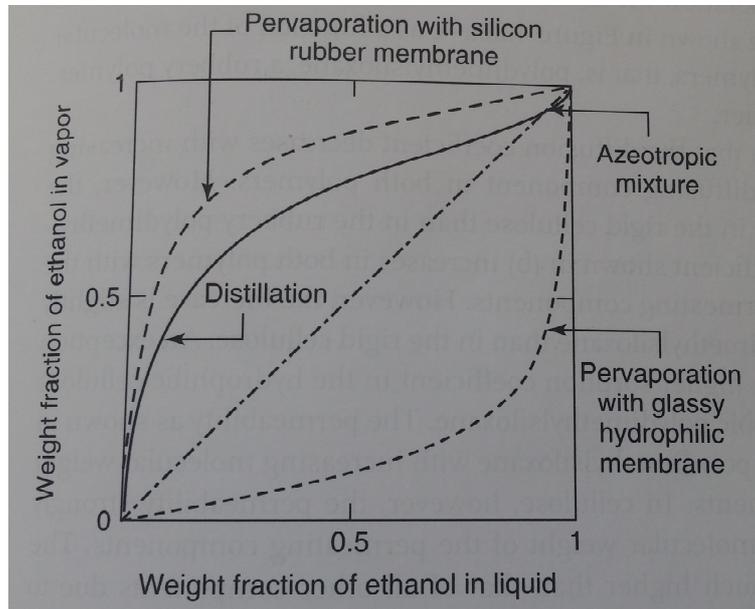


Abbildung 2-2: Wasser-Ethanol-Trennung über Destillation und Pervaporation im Vergleich (Heinrich Strathmann 2011, S.255)

Nach und nach wurde die Pervaporation für immer mehr organische Komponenten verwendet und anschließend auch für Mischungen oder zur Abtrennung von Wasser, das sich bei Reaktionen bildet. So kann etwa das, bei der Herstellung von einem Diester, als Nebenprodukt gebildete Wasser über Pervaporation entfernt werden und somit ein nahezu vollständiger Umsatz der eingesetzten Säure garantiert werden (Ohlrogge und Ebert 2006, S.336) Auch heute ist die Dehydrierung von organischen Lösungsmitteln das am häufigsten verwendete Pervaporationsverfahren in der Industrie. (Crespo und Brazinha 2015, S.14) Dieselben hydrophilen Membranen können und werden auch verwendet, um Methanol und Ethanol aus anderen organischen Gemischen abzutrennen. (Ohlrogge und Ebert 2006, S.336)

Weiters können auf diese Weise auch organische Lösungsmittel aus wässriger Lösung entfernt werden. Herausfordernd ist hierbei vor allem die oftmals niedrige Konzentration der Komponenten in der Feedlösung, die zu einer geringen Triebkraft führt. Auch die Gewinnung von natürlichen Aromen aus wässriger Lösung ist eine Anwendungsmöglichkeit für organophile Membranen. (Crespo und Brazinha 2015, S.15)

2.2 Lösungsdiffusionsmodell und Triebkräfte

Das Lösungsdiffusionsmodell beschreibt den Weg einer Komponente durch eine dichte Membran. Gängige Membranen in der Pervaporation sind integral asymmetrische Membranen. Solche Membranen besitzen eine dünne und dichte selektive Schicht und darunter eine poröse Schicht desselben Materials, siehe Abbildung 2-3.

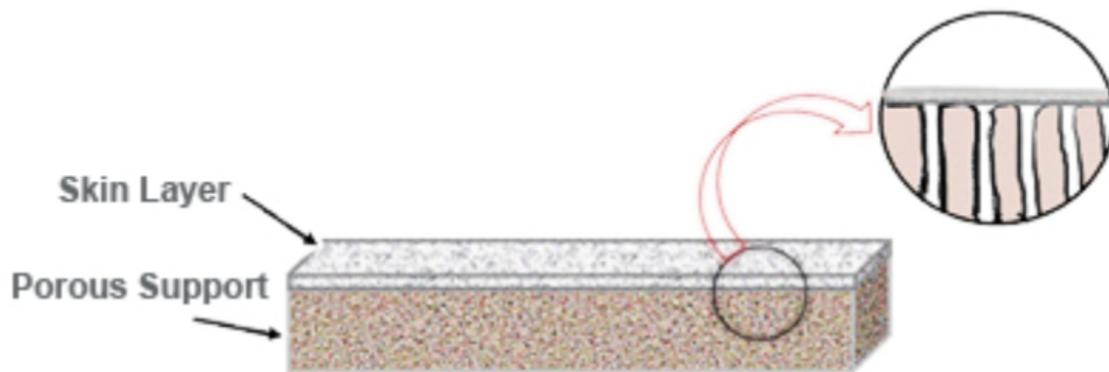


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer asymmetrischen Membran (CTA Research Group), <http://www.ctamgu.in/membrane.html> (14.04.2018)

Um durch die Membran zu gelangen, muss eine betrachtete Komponente an die Membran transportiert werden. Dort kann sie in die Membran absorbiert werden, und diffundiert anschließend auf Grund des Konzentrationsunterschiedes (siehe Abbildung 2-4) durch die Membran, um auf der anderen Seite zu verdampfen.

Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Modelles sind, dass die Membran homogen ist, ein isothermes System vorliegt, welches sich im Gleichgewicht befindet, und in welchem ein Fluss rein über Diffusion erfolgt (keine Konvektion). Zudem darf der Massentransport einer Komponente von anderen Substanzen in der Lösung nicht beeinflusst werden und das chemische Potential der Komponente i muss im Medium gleich sein wie an der Membranoberfläche. (Crespo und Brazinha 2015, S.6f)

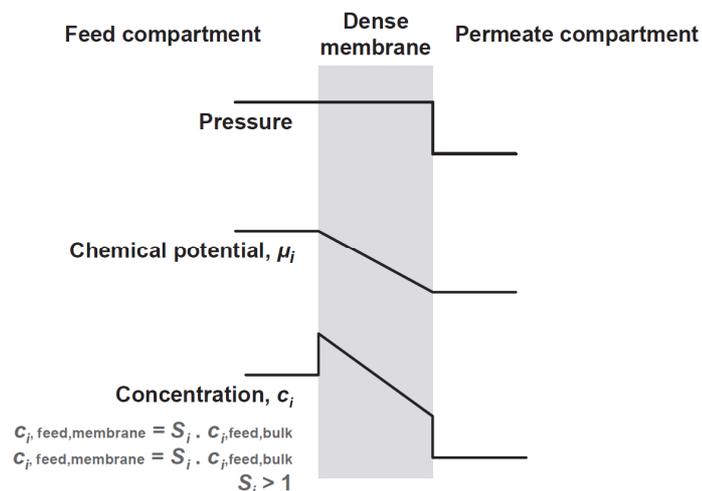


Abbildung 2-4: Massentransport durch eine dichte Pervaporationsmembran nach dem Lösungsdiffusionsmodell (Crespo und Brazinha 2015, S.7)

Sind diese Anforderungen erfüllt, stellt das Lösungsdiffusionsmodell eine Möglichkeit dar, den Transport einer bestimmten Komponente durch eine gewisse Membran darzustellen und vorherzusagen.

Pervaporation

Der Fluss J_i der Komponente i durch die Membran ist in diesem Modell abhängig von der Triebkraft, der Konzentration der Komponente in der Membran und der Beweglichkeit der betrachteten Moleküle.

Die Beweglichkeit der Komponente in der Membran wird über den Diffusionskoeffizienten beschrieben. Er ist kinetisch bedingt und hängt von der Größe und Geometrie der Komponente sowie den Eigenschaften der Membran ab. (Crespo und Brazinha 2015, S.7)

Die Konzentration der Komponente i in der Membran selber wird als Sorptionskoeffizient dargestellt. Dieser beschreibt die Affinität der Komponente zur Membran im Vergleich zum Feed. Es handelt sich dabei um einen thermodynamischen Parameter, abhängig von dem Verhältnis der Konzentration der Komponente direkt an der Membranoberfläche und im Feed bei Gleichgewichtsbedingungen. (Crespo und Brazinha 2015, S.8)

Allerdings sind sowohl der Sorptions- wie auch der Diffusionskoeffizient in der Praxis oft schwer zugänglich, da sie von der Konzentration der Komponente in und an der Membran abhängig sind und müssen daher oft experimentell bestimmt werden. (Strathmann 2011, S.257)

Die Triebkraft kann allgemein über eine Differenz im chemischen Potential dargestellt werden. Dieser Gradient des chemischen Potentials ist wiederum direkt proportional zu der Druckdifferenz auf beiden Seiten der Membran. (Strathmann 2011, S.256)

Insofern kann der Fluss auch wie in Formel 2-1 dargestellt werden.

$$J_i = \frac{-S_i * D_i}{\Delta z} * (p_i^p - p_i^f) \quad \text{Formel 2-1}$$

Dabei steht p_i^p für den Partialdruck der Komponente i im Permeat bzw. im Feed (p_i^f), Δz für die Dicke der Membran, sowie S_i bzw. D_i für den Sorptions- und Diffusionskoeffizienten.

Wie schon erwähnt, ist aber der Sorptions- bzw. Diffusionskoeffizient oft nicht gegeben und auch die Dicke der selektiven Schicht ist in vielen Fällen nicht genau bekannt. Daher werden diese Stoffgrößen gerne als Permeanz (π) zusammengefasst, siehe Formel 2-2.

$$\pi = \frac{S_i * D_i}{\Delta z} \quad \text{Formel 2-2}$$

Ist die Schichtdicke bekannt, zum Beispiel über Elektronenmikroskopaufnahmen, so kann man auch nur den Sorptions- bzw. Diffusionskoeffizienten unter dem Namen Permeabilität zusammenfassen.

Der Partialdruck auf der Permeatseite setzt sich aus zwei Termen zusammen: dem Stoffmengenanteil von i im Permeat (x_i^p) und dem Druck (p^p), siehe Formel 2-3.

$$p_i^p = x_i^p * p^p \quad \text{Formel 2-3}$$

Der partielle Dampfdruck der Komponente i in der Lösung setzt sich zusammen aus dem Stoffmengenanteil von i im Feed (x_i^f), dem Aktivitätskoeffizienten der Komponente (γ_i^f) und dem Dampfdruck der reinen Komponente (p_i^0), siehe Formel 2-4.

$$p_i^f = x_i^f * \gamma_i^f * p_i^0 \quad \text{Formel 2-4}$$

Um einen möglichst großen Fluss zu erhalten, sollte die Druckdifferenz der beiden Seiten der Membran möglichst stark ausgeprägt, bzw. der Partialdruck im Feed möglichst groß und der im Permeat

möglichst klein sein. Der Stoffmengenanteil ist meist durch die vorgegebene Lösung festgelegt und somit nicht frei wählbar. Der Aktivitätskoeffizient beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten und ist von den Stoffen, den Mischungsverhältnissen und der Temperatur abhängig. Er kann experimentell bestimmt oder über verschiedene Simulationsmodelle berechnet werden. Allerdings ist er bei gegebener Mischung nur über die Temperatur veränderbar. Der Dampfdruck der reinen Komponenten kann zum Beispiel über die Antoine-Parameter bestimmt werden und ist logarithmisch von der Temperatur abhängig, siehe Abbildung 2-5. Will man also den Partialdruck im Feed erhöhen, so muss eine Steigerung der Temperatur in Betracht gezogen werden.

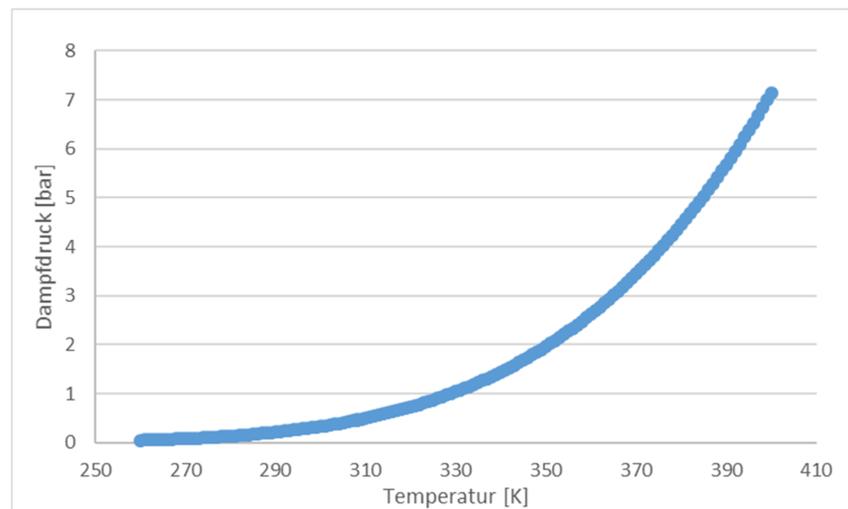


Abbildung 2-5: Dampfdruck von Aceton in Abhängigkeit von der Temperatur (Antoine Parameter der NIST Seite entnommen; <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67641&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase> 07.11.17)

Um einen möglichst großen Fluss zu erreichen, gibt es mehrere Möglichkeiten, auf die Parameter Einfluss zu nehmen. Einerseits kann man den Druck verringern, indem man ein Vakuum auf der Permeatseite anlegt. Andererseits kann man auch den Stoffmengenanteil verringern, indem man entweder die Permeatseite kühlt und somit Permeat auskondensieren lässt oder einen Inertgasstrom an der Permeatseite vorbeileitet. (Heinrich Strathmann 2011, S.257)

Hier spielen allerdings auch ökonomische Parameter eine Rolle. Ein Vakuum kann die Triebkraft effektiv erhöhen, jedoch wird die Kondensation des Permeats durch den gesenkten Druck erschwert. Um das Permeat trotzdem vollständig zu kondensieren, wird mit niedrigen Temperaturen gearbeitet, was einen großen Kostenfaktor darstellt.

2.3 Einflüsse auf die Triebkraft

Entlang der Membran nimmt die Triebkraft auf zweierlei Weise ab. Einerseits kann die Konzentration der permierenden Komponente an der Membran abnehmen. Besonders Komponenten mit einer sehr hohen Affinität zur Membran werden schnell in diese aufgenommen und somit verarmt die Grenzschicht an der Membran an dieser Komponente. Aus dem restlichen Permeat diffundiert nun die Komponente durch die laminare Grenzschicht zur Membran. Wenn die Diffusion langsamer als die Absorption in die Membran verläuft, so ist die Konzentration in der Membran durch die Diffusion beschränkt. Wenn es zu einer Verringerung des Flusses durch den oben beschriebenen Prozess kommt, so spricht man auch von einer Konzentrationspolarisation. (Ohlrogge und Ebert 2006, S.344)

Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt in Abbildung 2-6. Hier wurde der transmembrane Fluss durch eine POMS-PEI (Polyoctylmethylsiloxan-Polyetherimide) für vier verschiedene Komponenten

Pervaporation

gemessen. Weiters wurde die Anströmgeschwindigkeit parallel zur Membran verändert. Bei den Komponenten mit geringen Sorptionskoeffizienten (S), also Ethylacetat und Isoamylalkohol, sieht man, dass sich der Fluss mit steigender Feedflussgeschwindigkeit kaum verändert. Die Durchtrittsgeschwindigkeit ist hier über die Absorption in die Membran limitiert. Bei den Komponenten mit einer wesentlich höheren Affinität zu der Membran (Ethylhexanonate und Isoamylacetat) lässt sich über die Steigerung der Feedflussgeschwindigkeit auch eine sehr starke Steigerung des Permeatflusses erzielen. Wird hier mit niedrigen Cross-Flow-Geschwindigkeiten gearbeitet, ist die Leistungsfähigkeit der Membran dadurch beschränkt. (Crespo und Brazinha 2015, S.11f)

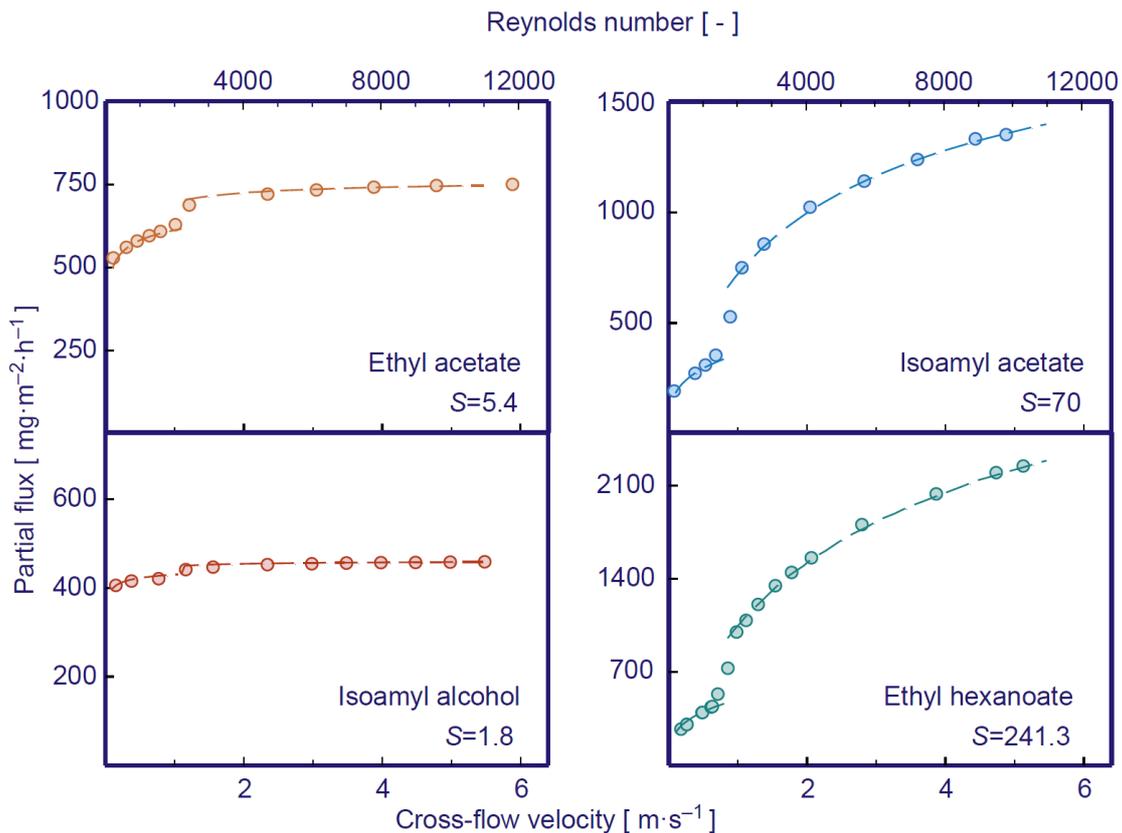


Abbildung 2-6: Einfluss der Anströmgeschwindigkeit auf den Fluss (Crespo und Brazinha 2015, S.11)

Durch das Verdampfen der Komponenten auf der Permeatseite wird der Membran Wärme entzogen, wodurch der Feed abkühlt. Dies führt zu einer Reduktion des Dampfdrucks und somit zu einer exponentiellen Senkung der Triebkraft, was auch in Abbildung 2-7 und Abbildung 2-5 dargestellt ist. Hier wird auch von einer Temperaturpolarisation gesprochen. Dem wird oft entgegengewirkt, indem der Feedstrom beheizt wird, was allerdings signifikant zum Energieverbrauch des Gesamtsystems beiträgt. (Strathmann 2011, S.257)

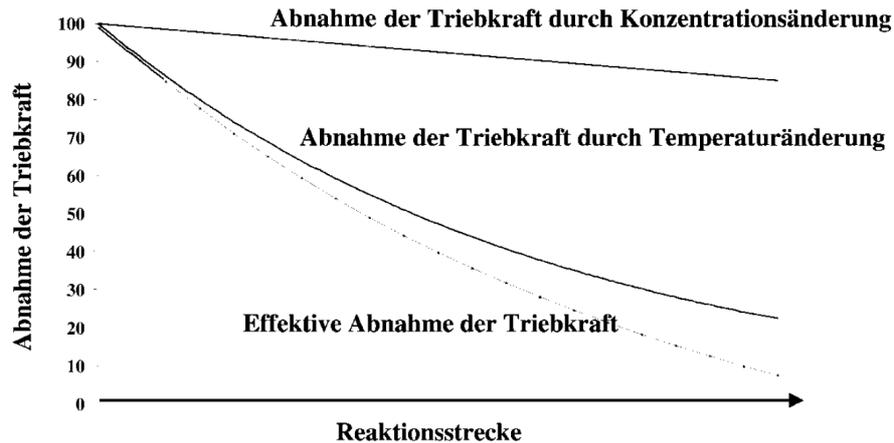


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Abnahme der Triebkraft durch Konzentrations- und Temperaturänderung (Ohlrogge und Ebert 2006, S.343)

2.4 Membranen und Membranmaterial

Für jede dieser drei Hauptanwendungen der Pervaporation, also Entwässerung von organischen Mischungen, Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen und Auftrennung von organischen Lösungen, gibt es eigene Membranen und eine eigene Forschung.

Am weitesten verbreitet sind wohl polymerbasierte Membranen. Die erste kommerzielle Pervaporationsmembran gehörte auch diesem Typ an. Sie bestand aus einem vernetzten Polyvinylalkohol (siehe Abbildung 2-8), der auf eine poröse Poly(acetonitril) Schicht aufgebracht wurde. (Ong et al. 2016, S.3) Weitere Membranen zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln bestehen aus Cellulose (siehe Abbildung 2-8), Chitosan oder Alginat. Diese Materialien sind in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen und weisen daher eine hohe Affinität zu Wassermolekülen auf. Allerdings sind sie auch anfällig für Quellungen.

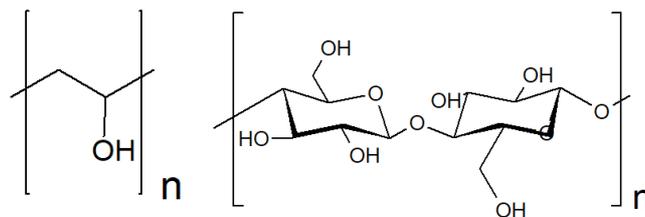


Abbildung 2-8: chemische Strukturen Polyvinylalkohol (links) und Cellulose (rechts)

Heutzutage geht die Forschung in Richtung von thermisch und chemisch stabilen Membranen. Amorphe Perfluorpolymere sind hierfür vielversprechende Kandidaten, da sie auch bei aggressiven organischen Lösungsmitteln sehr beständig sind. Der wohl bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist Teflon (siehe Abbildung 2-9). Da diese Substanzen hydrophob sind, wird vermutet, dass die Abtrennung von Wasser über Größenausschluss funktioniert, da Wasser kleiner ist als die meisten organischen Substanzen. So untersuchten Smuleac et al. zwei amorphe perfluorierte Polymere auf ihre Leistungsfähigkeiten bei der Abtrennung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln (Smuleac et al. 2010, S.41). Die Selektivität der Membranen beruht darauf, dass kleinere Komponenten wesentlich schneller durch die Membran diffundieren als größere. Bei der Abtrennung von Wasser aus einer Isopropanol bzw. Ethanol Mischung (1,3wt% Wasser) konnten Trennfaktoren von 500 bzw. 387

erreicht werden. (Smuleac et al. 2010, S.48) Außerdem besitzen die Membranen ein großes freies Volumen (33-36%), was zu einem hohen Fluss führt (Smuleac et al. 2010, S.42), sowie eine hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität (Smuleac et al. 2010, S.48).

Aromatische Polymere wie Polybenzoxazol oder Polybenzimidazol (siehe Abbildung 2-9), scheinen auch vielversprechende Eigenschaften bei der Abtrennung von Wasser aufzuweisen. Ong et al. beschäftigen sich in der Arbeit „A prospective study on the application of thermally rearranged acetate-containing polyimide membranes in dehydration of biofuels via pervaporation“ mit thermisch behandeltem Polybenzoxazol und dessen Eigenschaften bei der Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln, besonders Ethanol, Isopropanol und n-Butanol. Bei der Trennung von Wasser/n-Butanol (10% Wasser) konnte bei 80°C eine molar basierte Selektivität von 670 erreicht werden. Weiters wurde die Trennung 250 Stunden lang aufrechterhalten, ohne dass ein Abfall der Leistung bemerkt wurde. (Ong et al. 2012, S.51f)

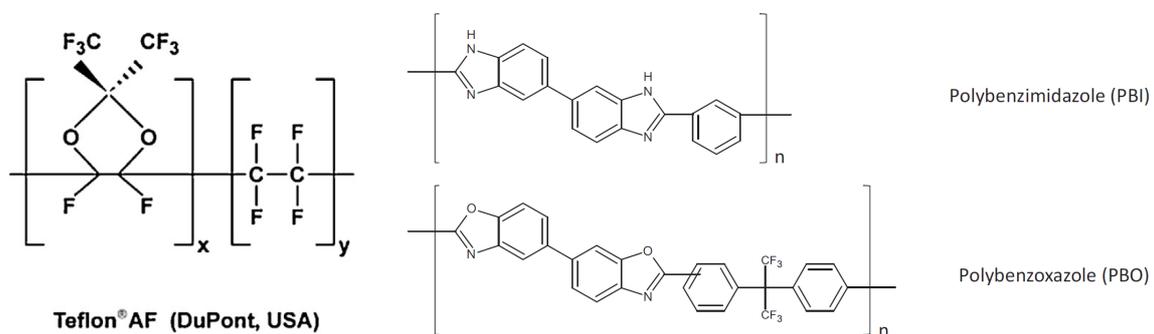


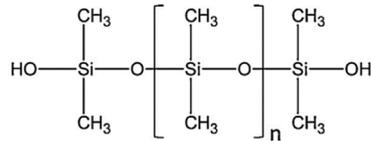
Abbildung 2-9: Chemische Strukturen und Handelsnamen von Teflon, Polybenzimidazol und Polybenzoxazole (Ong et al. 2016, S.7f.)

Außerdem werden diese Materialien oft modifiziert, um bessere Eigenschaften zu kreieren. Dabei sind besonders Sulfonierungen und Vernetzungen oft verwendete Modifizierungen. Membranen werden oft sulfoniert, um die Hydrophilie zu erhöhen, das heißt eine größere Wasseraffinität zu erreichen. So zeigen sulfonierte Poly(phenylene oxide) im Vergleich zu nichtbehandelten Membranen des gleichen Materialies eine erhöhte Hydrophilie und eine bessere Trennleistung bei einer Wasser Ethanol Mischung. (Shih et al. 2007, S.1573f). Vernetzungen hingegen sollen vor allem das Quellen von Membranen unterbinden und somit den Trennfaktor von Membranen erhöhen. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass durch die starke Vernetzung der transmembrane Fluss nicht allzu stark herabgesenkt wird. (Ong et al. 2016, S.8)

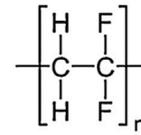
Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Membranen, soll das Material für die Entfernung von organischen Komponenten aus wässriger Lösung möglichst hydrophob sein. Polydimethylsiloxan (PDMS) ist ein häufig verwendetes Material, allerdings ist durch die starke Vernetzung dieses Polymers der Fluss relativ gering. Weitere Materialien sind unter anderem Polyvinylidenefluorid, Polymer of intrinsic microporosity-1 oder Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propene), siehe Abbildung 2-10. Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) oder PTMSP hat zum Beispiel im Gegensatz zu PDMS ein höheres freies Volumen, was zu einem erhöhten Fluss führen sollte, allerdings wird noch mit Problemen wie Langzeitstabilität gekämpft. So untersuchten Lopez-Dehesa et al. die Langzeitstabilität von PTMSP-Membranen bei 50 wt% Ethanol-Wasser-Mischung. Die Membranen wurden der Mischung bei 50 und 75 °C über 600 Stunden ausgesetzt und der Trennfaktor und Fluss wurden über diesen Zeitraum bestimmt. Beide Faktoren nahmen in diesem Zeitraum um etwa 35 % von ihrer Anfangsleistung ab. (López-Dehesa et al. 2007, S.2845) Erklärt wurde dieses Verhalten über eine Entspannung der

Polymerketten, der zu einer Verringerung des freien Volumens führt. (López-Dehesa et al. 2007, S.2843)

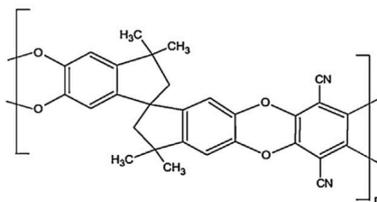
Da Substanzen mit passenden Eigenschaften jedoch nur sehr beschränkt vorhanden sind, wird hier weiter an der Modifizierung der Herstellungsmethoden geforscht.



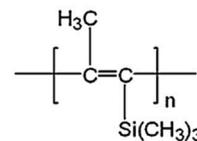
Polydimethylsiloxane (PDMS)



Polyvinylidene fluoride (PVDF)



Polymer of intrinsic microporosity-1 (PIM-1)



Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)

Abbildung 2-10: Chemischen Strukturen von PDMS, PVDF, PIM-1 und PTMSP (Ong et al. 2016, S.13)

Auch für die Trennung von organischen Komponenten ist die Anzahl der verwendbaren Materialien beschränkt, besonders da eine hohe Beständigkeit gegen raue Prozessbedingungen gefordert ist. Es wird vor allem versucht, Alkohole von tertiären Butylethern und Aromaten von Nichtaromaten zu trennen, sowie Treibstoffe von schwefelhaltigen Bestandteilen zu reinigen. Beispiele von verwendeten Membranmaterialien sind Poly(methyl diethylene glycol Methacrylate) auf Celluloseacetat für die Trennung von Ethanol von Methyl-terzbutyl-ether oder Poly(ether-co-imid) zur Abtrennung von Aromaten aus Mischungen mit Aliphaten. (Ong et al. 2016, S.14f) Für das Entfernen von schwefelhaltigen Komponenten werden zum Beispiel Poly(Ether-Block-Amid)-Membranen getestet. Liu et al. testeten Poly(Ether-Block-Amid)/Polvinylidene-Difluorid Membranen auf ihre Fähigkeit Thiophen von n-Heptan zu trennen. Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass die Membran eine hohe Affinität zu Thiophen zeigt. Höheren Thiophen Gehalte in der Feedlösung führen zu einem Schwellen der Membran, was einerseits zu einem höheren Fluss durch die Membran führt, andererseits den Trennfaktor reduziert. Das Anschwellen führt zu einem höheren freien Volumen in der Membran, wodurch das kleinere Molekül, in diesem Fall Heptan, leichter permieren kann, trotz geringer Affinität zur Membran. (Liu et al. 2014, S.28)

Zu weiteren Modifikationen, die im Moment Gegenstand der Forschung sind, zählen zum Beispiel Membranen mit gemischter Matrix. Darunter versteht man Polymere, die mit anorganischen Partikeln, wie beispielsweise mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen oder Zeoliten, versetzt sind. Diese Partikel sollen als Platzhalter zwischen den Polymerketten dienen und auf diese Weise die dichten Strukturen aufzulockern und den Fluss der Membranen zu erhöhen. (Zhao et al. 2009, S.234) Allerdings treten oft Agglomerate auf, da sich die Polymere von den anorganischen Komponenten stark unterscheiden. Mit geeigneten Materialien bzw. Modifikationen kann hier jedoch sowohl eine Steigerung im Fluss sowie im Trennfaktor erreicht werden. (Ong et al. 2016, S.15)

Darüber hinaus wird an Polyelektrolytkomplex-Membranen (PEC) und graphenbasierten Membranen geforscht. PEC bestehen aus gegensätzlich geladenen, mehrwertigen Ionen, die elektrostatisch zusammengehalten werden. Dadurch weisen sie eine sehr starke Affinität zu Wasser auf, was sie

geeignet für Dehydrierungsanwendungen macht. Allerdings quellen sie aus demselben Grund sehr stark und sind oft nicht langzeitstabil. Um dieses Problem zu umgehen werden die Materialien zusätzlich kovalent gebunden und es wird an besseren Herstellungsmethoden geforscht. (Ong et al. 2016, S.23)

Graphitmembranen wären interessant, da Graphit einzigartige mechanische, thermische sowie elektrische Eigenschaften aufweist. Graphitoxid verfügt außerdem über Sauerstoffmoleküle, die sowohl eine Affinität zu Wasser aufweisen, sowie das ganze Polymer für Modifikationen zugänglich machen. Erste Tests für die Dehydration von organischen Lösungsmitteln scheinen vielversprechend zu sein. So erzeugten Yeh et al. eine mehrschichtige Graphitoxid Membran auf einem Dünnschicht-Nanofaser-Kompositgerüst und testeten die Anwendbarkeit der Membran auf die Entwässerung von Ethanol. Die Experimente zeigten einen Fluss von 2,2 kg/m²h und einen Trennfaktor von 308, mit der Aussicht auf noch bessere Ergebnisse durch eine Optimierung der Schichtung des Graphitoxids und der Schichtdicke. (Yeh et al. 2013, S.13002) Allerdings sollte noch in Richtung Langzeitstabilität sowie großtechnischer Produktion dieser Membranen geforscht werden.

2.5 Leistungsparameter von Membranen

Um verschiedene Membranen bewerten und vergleichen zu können, müssen Größen definiert werden, die ihr Verhalten bei der Trennung eines Gemisches widerspiegeln. Eine in Kapitel 2.1 bereits besprochene Kenngröße ist der transmembrane Fluss. Er beschreibt, wieviel Substanz durch die Membran wandert, bezogen auf die Zeit und die Fläche der Membran. Allerdings ist der Fluss auch stark von den gewählten Anlagen- und Betriebsparametern abhängig. Daher ist es wichtig, beim Vergleich von verschiedenen Flüssen auch die verwendeten Betriebsparameter zu beachten, so zum Beispiel, ob die gleiche Temperatur, die gleichen Drücke und Zusammensetzungen verwendet wurden. Um die Leistungsfähigkeit möglichst unabhängig von den Betriebsbedingungen und damit von der Triebkraft darstellen zu können, kann die Permeanz bzw. Permeabilität betrachtet werden. Sie beschreibt die Membran anhand intrinsischer Faktoren. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, handelt es sich dabei um Größen, die die Wechselwirkung zwischen Substanz und Membran abbilden. Die Permeanz setzt sich nach Formel 2-2 aus der Permeabilitäts- und Diffusionskoeffizienten, sowie der Schichtdicke der Membran zusammen. Diese Parameter sind nur von den Membraneigenschaften und der verwendeten Feedlösung abhängig, nicht jedoch von den Betriebsbedingungen. Daher eignen sich die Permeanz und die Permeabilität gut, verschiedene Membranen zu vergleichen.

Neben der Leistungsfähigkeit, ist auch die Fähigkeit der Membran, die einzelnen Substanzen voneinander zu trennen, ein wichtiger Charakterisierungsparameter. Dazu können der Trenn- und Anreicherungsfaktor verwendet werden, siehe Formel 2-5 und Formel 2-6. In diesen Formeln steht β für den Anreicherungsfaktor, α für den Trennfaktor, x für den Stoffmengenanteil, i und k sind Indices für die betrachteten Komponenten, p steht für das Permeat und f für den Feed.

$$\beta_i = \frac{x_i^p}{x_i^f} \quad \text{wenn } i \text{ im Permeat angereichert wird} \quad \text{Formel 2-5}$$

$$\alpha_{i,k} = \frac{x_i^p/x_k^p}{x_i^f/x_k^f} = \frac{x_i^p * x_k^f}{x_i^f * x_k^p} = \frac{\beta_i * 1 - x_i^f}{1 - \beta_i * x_i^f} \quad \text{Formel 2-6}$$

Der Anreicherungsfaktor beschreibt, wie sich die Zusammensetzung von der Feed- zur Permeatseite verändert. Je größer der Anreicherungsfaktor, desto stärker ist die betrachtete Komponente i im Permeat angereichert. Der Trennfaktor beschreibt auch die Anreicherung, allerdings bezieht er sie auf

die Anreicherung einer zweiten Komponente. Beziehungsweise kann der Trennfaktor auch die Anreicherung einer bestimmten Komponente im Vergleich zum Restsystem, also allen anderen Komponenten, ausdrücken.

Die Permselectivität $S_{i,k}$ ist ein Parameter, der etwas über die Trenneffizienz der Membran aussagt, aber unabhängig von den Betriebsparametern ist. Sie ist definiert über das Verhältnis zweier Permeanzen/Permeabilitäten zueinander, siehe Formel 2-7. Hier können Permeabilität und Permeanz gleichwertig verwendet werden, da die Schichtdicke der Membran konstant angesehen wird und sich somit aus dem Bruch kürzen lässt.

$$S_{i,k} = \frac{\pi_i}{\pi_p} \quad \text{Formel 2-7}$$

Indem man hier die Permeanzen von zwei Substanzen vergleicht, kann festgestellt werden, wie gut eine gewünschte Komponente im Vergleich zu den anderen durch die Membran gelangt. Und da die einzelnen Permeanzen von den Betriebsparametern unabhängig sind, ist die Selektivität es ebenfalls.

Da der Diffusionskoeffizient bei Molekülen mit ähnlicher Geometrie sehr ähnlich ausfällt, wird die Selektivität der Membran oft vom Sorptionskoeffizienten bestimmt. (Ohlrogge und Ebert 2006, S.340)

Über die Selektivität eröffnet sich eine weitere Möglichkeit den Trennfaktor zu betrachten. In Formel 2-8 wird der Trennfaktor als Produkt der Selektivität und einem Term, der das Flüssig-Dampf-Gleichgewicht beschreibt, dargestellt. Diese Annäherung gilt allerdings nur, wenn auf der Permeatseite ein Vakuum angelegt ist und somit $x_{i,k}^p * p^p \ll x_{i,k}^f * \gamma_{i,k}^f * p_{i,k}^0$ für die Komponenten i und k gilt. Damit kann der permeatseitige Teil vernachlässigt werden. Der Trennfaktor ist ausschließlich von den Wechselwirkungen von der Membran mit den Komponenten und den thermodynamischen Größen der Feedmischung anhängig. (Heinrich Strathmann 2011, S.258 f.)

$$\lim_{p^p \rightarrow 0} \alpha_{i,k} = \frac{S_{i,k} * \gamma_i^f * p_i^0}{\gamma_k^f * p_k^0} \quad \text{Formel 2-8}$$

Für die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens sind sowohl die Leistungsfähigkeit, dargestellt über den Fluss oder die Permeanz, und die Trenneffizienz, dargestellt über die Selektivität, den Trenn- und Anreicherungsfaktor, entscheidend. Allerdings ist es schwer, beide Faktoren gleichzeitig zu optimieren. So erhöht zum Beispiel das Quellen einer Membran den Fluss deutlich. Durch die gelösten Moleküle in der Membran ändern sich allerdings auch die Membraneigenschaften generell und Selektivität geht häufig verloren. So sind die Alkohole Methanol, Ethanol und 2-Propanol nahezu unlöslich in einer Polyvinylmembran. Wasser hingegen ist sehr gut löslich und bringt die Membran zum Quellen. Versuche haben nun gezeigt, dass, je mehr Wasser in der Lösung enthalten ist, desto mehr Alkohole lösen sich in der Membran, was die Selektivität verringert. (Ohlrogge und Ebert 2006, S.342f) Der gegenteilige Effekt lässt sich beobachten, wenn Membranen zusätzlich vernetzt werden. Durch die zusätzlichen Bindungen wird das Quellen unterbunden und die Selektivität erhöht. Allerdings entsteht dadurch auch eine dichtere Membran, was den Fluss senkt. (Ong et al. 2016, S.10)

Je nach Anwendungsfall kann nun entschieden werden, welcher Parameter Vorrang hat, oder wo ein Optimum der beiden Größen erreicht ist.

3 Analytik und chromatografische Methoden

Um eine Aussage über die Qualität der Membranen treffen zu können, müssen Vergleiche aller Experimente in chronologischer Reihenfolge bei definierten Bedingungen durchgeführt und anschließend die gesammelten Proben mit passenden analytischen Methoden charakterisiert werden. Bei Veröffentlichungen zum Thema ABE-Fermentation wird oft von chromatographischen Methoden wie Gaschromatographie (GC) und High Performance Liquid Chromatographie (HPLC) als Analysemethoden Gebrauch gemacht. So verwenden zum Beispiel Paniagua-García et al. in ihrer Arbeit "Enzymatic hydrolysis and detoxification of lignocellulosic biomass are not always necessary for ABE fermentation: The case of *Panicum virgatum*" eine Mischung aus beiden Techniken. Für die Analyse von Monosacchariden und der organischen Säuren Essig- und Lävulinsäure wurde eine HPLC von Agilent Technologies zum Einsatz gebracht, während Aceton, Ethanol und Butanol sowie Essig- und Buttersäure mittels einem GC-FID Gerät derselben Firma analysiert wurden. (Paniagua-García et al. 2018, S.134f) Kießlich et al. hingegen verwendeten ausschließlich eine HPLC der Firma Waters Corp. um Essig-, Buttersäure, Butanol, Ethanol, 1,3-Propanediol und Glycerin zu analysieren. (Kießlich et al. 2017, S.81) In Gegensatz dazu analysierten Johanna Niemistö et al. die Proben mit ausschließlich einem GC, ausgerüstet mit einem Leitfähigkeitsdetektor. (Niemistö et al. 2013, S.57)

Obwohl in den oben zitierten Arbeiten verschiedene Zugänge für die Analyse gewählt worden sind, wird doch in der einen oder anderen Art immer eine chromatographische Methode herangezogen. Aus diesem Grund soll hier kurz das Grundprinzip der für die Analyse von ABE am häufigsten verwendeten Techniken beschrieben werden.

3.1 Grundprinzip Chromatographie

Der Name Chromatographie stammt von den griechischen Wörtern „chromato“ (d.h. Farbe) und „graph“ (d.h. aufzeichnen) ab, da die Chromatographie ursprünglich verwendet wurde um Pflanzenfarbstoffe aufzutrennen. (Wellings 2005, S.3)

Heute versteht man darunter eine physikalische Trennmethode, bei der sich eine Probe zwischen zwei Phasen verteilt. Im einfachsten Fall kann man sich das in einer dicht verschlossenen Flasche, die halb mit Flüssigkeit gefüllt ist, vorstellen. Wird nur eine gewisse Substanz in diese Flasche gegeben, so wird sie sich zwischen den Phasen aufteilen. Hat die Substanz eine hohe Affinität zu der Flüssigkeit, so wird sie sich zu einem großen Teil in der Flüssigkeit lösen, während Stoffe mit geringer Affinität zur Flüssigkeit sich eher in der Gasphase befinden werden. Wird nun die Gasphase durch eine Reihe solcher Flaschen geführt, so werden unterschiedliche Stoffe unterschiedlich schnell am Ende der Reihe ankommen. Substanzen mit einer geringen Affinität zur Flüssigphase befinden sich hauptsächlich in der Gasphase und werden mit ihr mittransportiert. Substanzen mit hoher Aktivität hingegen halten sich wesentlich länger in der Flüssigphase auf und werden daher langsamer ans Ende transportiert. Somit kann eine Auftrennung erreicht werden. Die beiden Phasen können aber müssen keine verschiedenen Aggregatzustände aufweisen. So kann es sich auch zum Beispiel um zwei Flüssigkeiten (I-I-Chromatographie) oder um eine Flüssigkeit und eine feste Phase handeln. Dabei ist eine Phase meist stationär während sich die zweite Phase bewegt und die Analyten von der Aufgabestelle der Probe zum Analysator befördert. Dabei gilt immer, dass Analyten mit einer hohen Affinität zur stationären Phase länger durch die Apparatur brauchen als Stoffe mit einer geringen Affinität zu ihr. (Jentzsch 1971, S.9ff)

Die meisten chromatographischen Trennungen laufen heutzutage in einer Säule ab, ausgenommen Messungen der Dünnschichtchromatographie. In dieser Säule befindet sich, entweder dicht gepackt oder an dem Innendurchmesser angebracht, die stationäre Phase. Je nachdem spricht man dann entweder von einer gepackten Säule oder von einer Dünnschichtkapillarsäule, siehe Abbildung 3-1. Die

Säulen werden von einer flüssigen oder gasförmigen mobilen Phase durchspült. Die Probe wird mittels einer Aufgabevorrichtung möglichst präzise am Kopf der Säule aufgegeben, und durchwandert, von der mobilen Phase getragen, die Säule. Dabei wechselwirken die Analytmoleküle mit der stationären Phase und werden somit von ihr zurückgehalten. Diese Wechselwirkungen können auf unterschiedlichen physikalisch-chemischen Prinzipien beruhen. Am häufigsten basieren sie auf der Adsorption an der Oberfläche der stationären Phase oder auf der Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Ebenso kann eine Wechselwirkung über Ionenaustauschvorgänge, spezifische chemische Bindungen oder Siebeffekte stattfinden. (Naumer und Heller 2003, S.23) Nachdem die Analyten die Säule durchwandert haben, werden sie von einem passenden Detektor registriert.

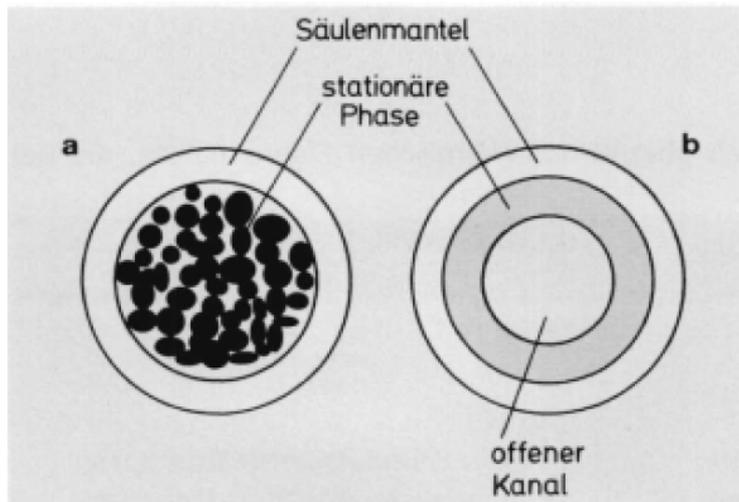


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Aufbaus von gepackten und offenen Säulen, **a** Gepackte Säule, **b** Dünnschichtkapillarsäule (Naumer und Heller 2003, S.21)

Am Detektor werden die Substanzen meist als Peak mit einer durch Gauß beschriebenen Verteilung registriert. Indem man die Signalhöhe der Peaks über eine Zeitachse aufträgt, erhält man ein Chromatogramm, siehe Abbildung 3-2.

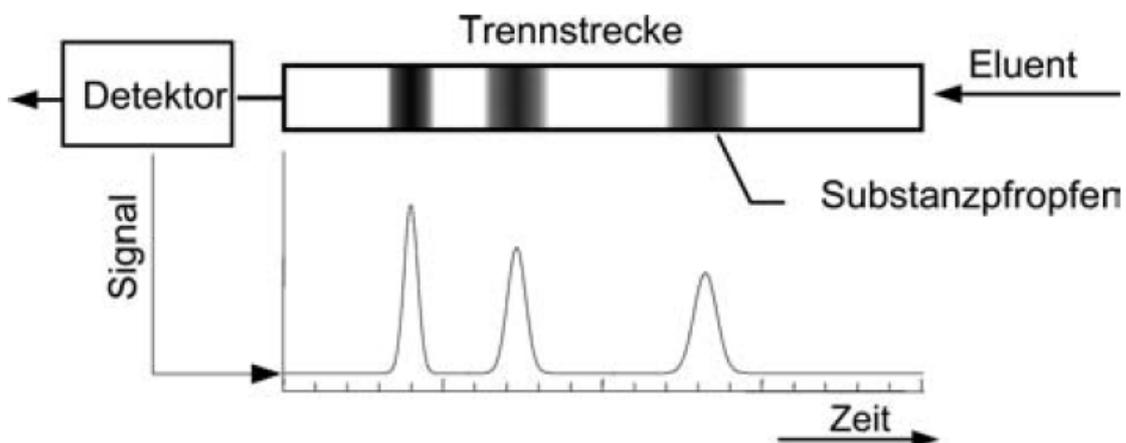


Abbildung 3-2: schematische Darstellung eines Chromatogramms (Kromidas und Kuss 2008, S.28)

Um die Qualität eines solchen Chromatogramms zu bewerten gibt es mehrere Parameter, unter anderem die Selektivität und die Effizienz. Die Selektivität beschreibt den Abstand von zwei Peaks zueinander, siehe Abbildung 3-3. Diese Abstände ergeben sich, wie bereits erwähnt, aus den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Probenmolekülen, der stationären und

gegebenenfalls der mobilen Phase. Ohne ausreichende Selektivität können die verschiedenen Substanzen nicht voneinander getrennt werden.

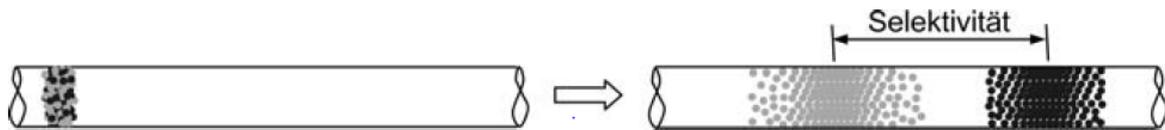


Abbildung 3-3: schematische Darstellung der Selektivität einer Trennsäule (Kromidas und Kuss 2008, S.4)

Ein weiteres wichtiges Maß ist die Effizienz. Sie beschreibt wie breit die einzelnen Peaks sind oder wie lange eine Komponente vom ersten Anschlagen des Detektors bis zur vollständigen Elution braucht, siehe Abbildung 3-4. Die Effizienz einer Trennsäule wird oft über die theoretische Bodenzahl beschrieben. Je mehr theoretische Böden pro Längeneinheit der Säule oder je kleiner ein theoretischer Boden ist, desto schärfer ist der Peak.

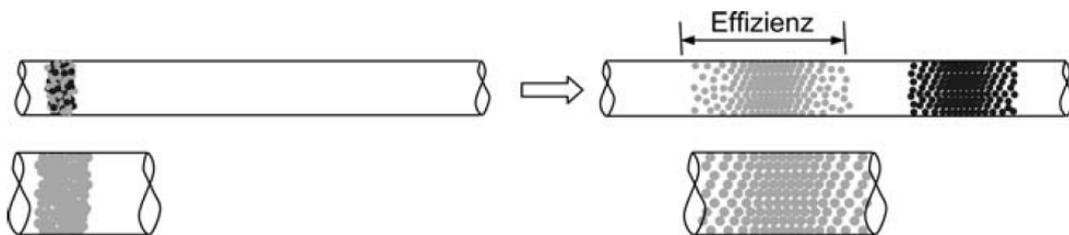


Abbildung 3-4: schematische Darstellung der Effizienz einer Trennsäule (Kromidas und Kuss 2008, S.4)

Es gibt mehrere Gründe, weshalb es zu einer Verbreiterung der Peaks kommt. Einen Zusammenhang zwischen der Trennbodenhöhe (H) und wichtigen Einflussfaktoren stellt die Van-Deemter-Gleichung dar, siehe Formel 3-1. (Kromidas und Kuss 2008, S.15)

$$H = A + \frac{B}{u} + C * u \quad \text{Formel 3-1}$$

Der A-Term in Formel 3-1 steht für die Eddy- oder Streudiffusion. In einer gepackten Säule können die einzelnen Analytmoleküle unterschiedliche Wege durch die Packung nehmen, wobei manche Wege kürzer oder länger sind als andere. Der A-Term hängt damit nur vom Teilchendurchmesser der stationären Phase (d_p) und einem Faktor ab, der die statistische Unregelmäßigkeit der Packung beschreibt (γ), siehe Formel 3-2. (Naumer und Heller 2003, S.30)

$$A = 2 * \gamma * d_p \quad \text{Formel 3-2}$$

Dieser Faktor ist somit auch nur wirksam, wenn es sich um gepackte Säulen handelt. Bei Kapillarsäulen wird der gesamte Term null gesetzt. Eine weitere Möglichkeit ihn zu verringern, ist die Verwendung von kleinen, ebenmäßigen Partikeln als stationäre Phase.

Der B-Term beschreibt die Moleküldiffusion in Längsrichtung der Säule, die durch den Konzentrationsgradienten entsteht. Er ist abhängig von dem Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase (D_m) und einer Konstante γ , „die berücksichtigt, dass die Diffusion über labyrinthartige Umwege erfolgt“ (Naumer und Heller 2003, S.30), siehe Formel 3-3.

$$B = 2 * \gamma * D_m$$

Formel 3-3

Diese Diffusion findet stärker statt, je länger sich die Komponenten in der Säule befinden, daher wird der B-Term in Formel 3-1 durch die lineare Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase u dividiert. Ein höherer Wert führt also zu einer Verringerung des B-Terms und somit zu einer geringen Verbreiterung der Peaks durch Diffusion.

Allerdings führt eine höhere Strömungsgeschwindigkeit auch zu einem Anstieg des C-Terms. Der C-Term wird auch Massenübergangsterm genannt und beschreibt die Verbreiterung der Peaks durch die Aufenthalte in der stationären Phase. Wird ein Analytmolekül an der stationären Phase adsorbiert oder gelangt es in dessen Poren, so ist es dort immobilisiert, während der Rest der Phase sich in der Säule weiterbewegt. Je schneller nun die mobile Phase wandert, desto größer ist der Abstand den die mobilen Moleküle zurücklegen, während die anderen Moleküle demobilisiert sind.

In den C-Term geht der Kapazitätsfaktor (k) ein, der das Verhältnis aus der Nettoretentionszeit einer Komponente und der Totzeit darstellt. Die Totzeit ist die Zeit, die eine Komponente durch die Säule braucht, wenn sie gar nicht mit der stationären Phase wechselwirkt. Die Totzeit ist als t_m in Abbildung 3-5 dargestellt. Die Nettoretentionszeit (t_s) wird errechnet aus der Brutto-retentionszeit minus der Totzeit und stellt damit die Zeit dar, die sich der Analyt in der stationären Phase befindet. Das Kapazitätsverhältnis ist also auch ein Maß für die Nettoretentionszeit bezogen auf die Totzeit und somit unabhängig von der Flussgeschwindigkeit der mobilen Phase und der Säulengeometrie. (Kromidas und Kuss 2008, S.6)

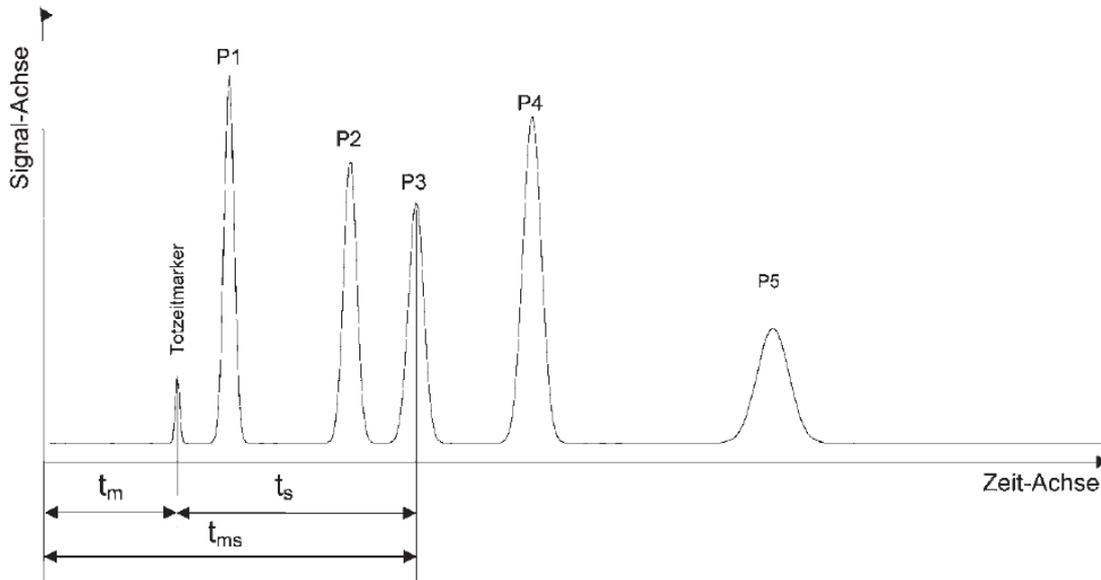


Abbildung 3-5: schematisches Chromatogramm mit der Totzeit t_m , Brutto- t_{ms} und Nettoretentionszeit t_s (Kromidas und Kuss 2008, S.6)

Außerdem gehen die Diffusionskoeffizienten in der mobilen (D_m) und in der stationären Phase (D_s) in den C-Term ein. Da angenommen wird, dass die mobile Phase in den Poren der stationären Phase steht, können Analyten nur mittels Diffusion wieder in den Strom der mobilen Phase gelangen. Weiters spielen die mittlere wirksame Filmdicke (d_f) und der Korndurchmesser (d_p) eine Rolle, siehe Formel 3-4. Bei Kapillarsäulen wird statt des Korndurchmessers der innere Radius der Säule berücksichtigt.

$$C = \frac{2}{3} * \frac{k}{(1+k)^2} * \frac{d_f^2}{D_s} + \frac{1+6k+11k^2}{96(1+k)^2} * \frac{d_p^2}{D_m} \quad \text{Formel 3-4}$$

Der Einfluss des C-Terms steigt mit zunehmender Geschwindigkeit der mobilen Phase (siehe Formel 3-1). Wie bereits erwähnt, erfolgt der Transport aus den Poren der stationären Phase mittels Diffusion. Der Rest der mobilen Phase bewegt sich währenddessen weiter, was eine Verbreiterung des Peaks zur Folge hat. (Naumer und Heller 2003, S.31) Außerdem kann eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit dazu führen, dass Analyten nicht genug Zeit haben, von der Mitte des Strömungsprofils zu der stationären Phase zu diffundieren und mit ihr zu wechselwirken. Damit werden im Extremfall einige Moleküle mitgerissen und treten in gar keine Wechselwirkung mit der stationären Phase, während andere wechselwirken und einige Zeit demobilisiert verweilen.

Kombiniert man nun alle drei Terme nach Formel 3-1 und trägt sie in ein Diagramm mit der Strömungsgeschwindigkeit auf der x-Achse und der mittleren Trennstufenhöhe auf der y-Achse auf, so erhält man das in Abbildung 3-6 dargestellte Bild. Wie man sieht, ergibt sich ein deutliches Minimum der Funktion, bei dem eine möglichst niedrige Stufenhöhe einer möglichst großen Fließgeschwindigkeit gegenübersteht. Die Fließgeschwindigkeit sollte möglichst groß gehalten werden, um die Analysezeit pro Probe möglichst gering zu halten. Schließlich ist die Dauer einer Analyse ein wichtiger ökonomischer Faktor und kann entscheidend bei der Wahl der Analysemethode sein.

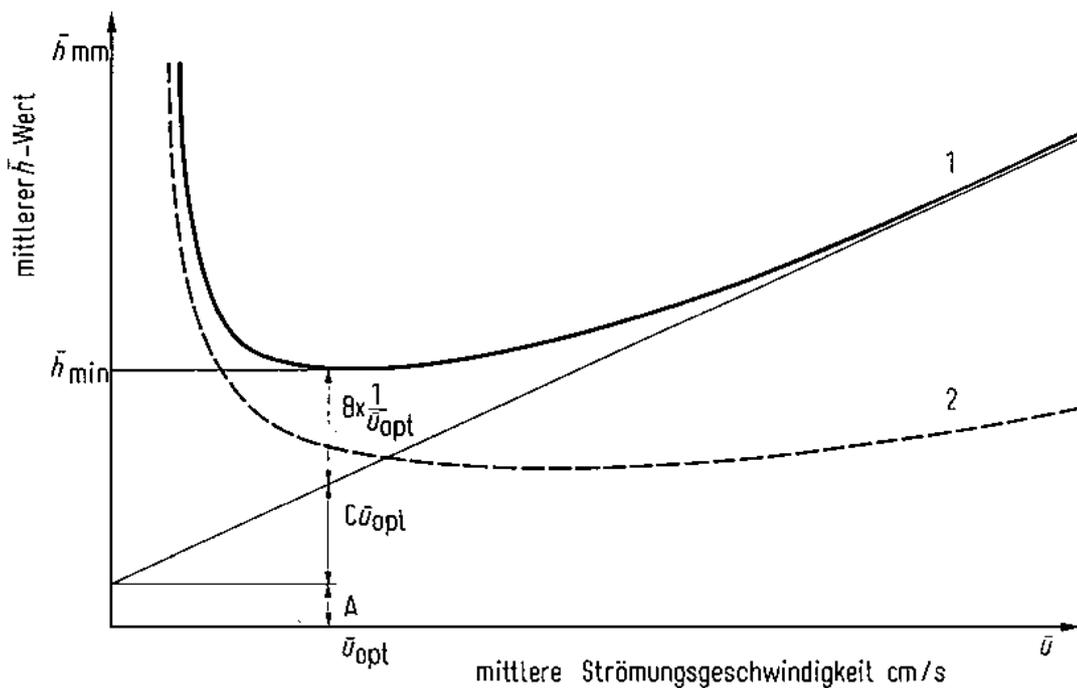


Abbildung 3-6: exemplarischer Verlauf der Van-Deemter-Gleichung (Jentzsch 1971, S.24)

Kapillarsäulen können verwendet werden, um die Trennstufenhöhen zu verringern. Dadurch entfällt der komplette A-Term und die Kurve verschiebt sich parallel nach unten. Allerdings verändert sich die Lage des Minimums auf der x-Achse nicht. Es werden geringere Trennstufenhöhen erreicht, ohne mit höheren Geschwindigkeiten arbeiten zu können. Durch eine Abnahme des C-Terms, wie zum Beispiel in Abbildung 3-6 mit der Kurve 2 dargestellt, kann jedoch sowohl die Geschwindigkeit gesteigert, als auch die Trennstufenhöhe herabgesetzt werden. (Jentzsch 1971, S.26)

Mit Hilfe einer Optimierung der Van-Deemter-Gleichung kann also die Effizienz eines Systems gesteigert werden.

Ein weiterer in der Chromatographie häufig gebrauchter Begriff ist die Auflösung. Sie gibt Auskunft darüber, wie gut zwei Peaks voneinander getrennt sind. In die Auflösung gehen sowohl die Selektivität als auch die Effizienz ein, siehe Abbildung 3-7.

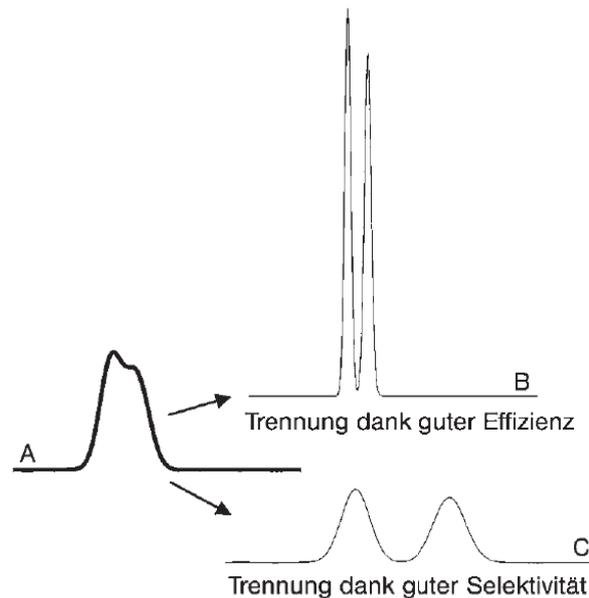


Abbildung 3-7: Trennung eines unaufgelösten Peaks durch B) gute Effizienz oder C) gute Selektivität (Kromidas und Kuss 2008, S.9)

Die Gleichung für die Auflösung ist Formel 3-5 zu entnehmen. Darin geht die relative Retention α (Kapazitätsfaktor der langsamer eluierenden Komponente durch jenen der schnelleren), die theoretische Bodenzahl N_2 und der Kapazitätsfaktor k_2 der langsameren Komponente ein. (Kromidas und Kuss 2008, S.10)

$$R = 0,25 * \frac{\alpha - 1}{\alpha} * \sqrt{N_2} * \frac{k_2}{1 + k_2} \quad \text{Formel 3-5}$$

Die Selektivität hat also über α einen großen Einfluss auf die Auflösung. Wenn α bei 1 liegt, ist die Auflösung 0 und durch höhere α kann die Auflösung stark gesteigert werden. Man kann die Auflösung auch über die Effizienz und somit die Zahl der theoretischen Böden steigern, zum Beispiel durch Kapillarsäulen oder durch längere Säulen. Allerdings geht nur die Wurzel der Bodenzahl in die Auflösung ein. Außerdem bringen etwa längere Säulen auch Nachteile mit sich, wie etwa längere Analysezeiten oder einen größeren Druckabfall über die Säule hinweg. Wenn Peaks nahe an der Totzeit liegen, also kleine k Werte besitzen, „kann die Auflösung durch vergrößern von k (Verringern der Elutionskraft des Eluenten) stark gesteigert werden“ (Kromidas und Kuss 2008, S.10). Insgesamt sind Auflösungen von zirka 1,5-2 anzustreben. Damit sind die Peaks basisliniengetrennt, die Analysedauer wird aber nicht unnötig in die Länge gezogen.

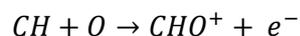
3.2 Gas-Chromatographie (GC)

Wie der Name schon vermuten lässt, wird in der GC ein gasförmiger Stoff als mobile Phase eingesetzt. Die stationäre Phase kann dabei entweder ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein. Häufig eingesetzte Gase sind etwa Helium, Stickstoff oder Wasserstoff. Alle Gase sind inert und wechselwirken selber nicht mit den Analyten. Dieser Umstand vereinfacht die Planung und Phasenauswahl, da nur Interaktionen zwischen den Probenbestandteilen und der stationären Phase berücksichtigt werden müssen. (Naumer und Heller 2003, S.34) Verwendete feste stationäre Phasen sind zum Beispiel Silicagel, Aluminiumoxid, Aktivkohle oder Polystyrol. Ist die stationäre Phase hingegen flüssig, so wird meist eine dünne Schicht auf eine Kieselgurbasis aufgebracht. Die Flüssigkeit selbst muss hohe Siedetemperaturen aufweisen, sowie über eine niedrige Viskosität, gute Benetzungseigenschaften und über geringe Alterungserscheinungen verfügen. Ein Beispiel für solche Flüssigkeiten sind Silikone. (Naumer und Heller 2003, S.35)

Zur Detektion werden vor allem der Wärmeleitfähigkeits- sowie der Flammenionisationsdetektor verwendet. Außerdem sind Thermoionische-, Elektroneneinfang-, Photoionisations-, Helium- und Flammenphotometrische Detektoren im Einsatz.

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) misst die Unterschiede der Leitfähigkeit des reinen Trägergases im Vergleich zum Trägergas, wenn es Probenmoleküle enthält. Im WLD befinden sich Messzellen mit einem stromdurchflossenen Heizdraht. Dieser Draht wird durch das durchfließende Trägergas gekühlt und befindet sich in einem Gleichgewichtszustand. Befindet sich nun eine Probe im Gasgemisch, so verändert sich die Leitfähigkeit. Dadurch wird der Draht heißer und somit verändert sich auch der Widerstand im Draht. In einer zweiten Messzelle wird die ganze Zeit reines Trägergas transportiert und daher befindet es sich auf einer anderen Temperatur. Die Messzellen sind so zusammengeschaltet, dass dadurch eine Signalspannung entsteht, die detektiert wird. Der WLD arbeitet zerstörungsfrei und kann daher mit anderen Analysemethoden gekoppelt werden. Er ist nicht für bestimmte Substanzen spezifisch und ist somit für alle Substanzen einsetzbar, die sich in ihrer Leitfähigkeit stark genug von dem Trägergas unterscheiden und die Drähte der Messzellen nicht korrosiv angreifen. (Naumer und Heller 2003, S.41f)

Ein weiterer oft verwendeter Detektor ist der Flammenionisationsdetektor oder FID. Hier wird die Probe in einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme verbrannt. In der Probe enthaltene C-C oder C-H Bindungen werden hierbei nach Formel 3-6 ionisiert und die Ladungsträger durch ein elektrisches Feld auf eine Sammelelektrode geleitet, bei der sie registriert werden.



Formel 3-6

Das Signal ist somit der pro Zeiteinheit verbrannten Substanzmenge proportional. Hierbei handelt es sich um einen zerstörenden Detektor, der spezifisch auf oxidierbaren Kohlenstoff reagiert. Er ist jedoch äußerst empfindlich und besitzt ein schnelles Ansprechvermögen. (Naumer und Heller 2003, S.42f)

Die GC ist eine vielfältig anwendbare Methode. Mit ihr können sowohl quantitative als auch qualitative Analysen durchgeführt werden. Quantitative Analysen lassen sich dank Detektoren mit einem weiten linearen Messbereich (wichtig für die Erstellung von Kalibrationen) sowie einigen Detektoren, die hochspezifisch reagieren, durchführen. Qualitative Aussagen lassen sich hingegen oft schwerer treffen, da die Retentionszeit auf der Säule sowohl von der Siedetemperatur als auch von dem Aktivitätskoeffizienten des Analyten abhängig ist. Jedoch lassen sich durch die Kopplung von mehreren Säulen verschiedener Polarität Aussagen über verschiedene Substanzklassen treffen. Darüber hinaus

können mittels GC auch Gase, Dämpfe und sogar Spurengase mittels einer Gradientenfalle untersucht werden. Dabei wird ein Temperaturgradient über die Säule angelegt. Die einzelnen Substanzen werden somit bei einer gewissen Temperatur fokussiert, bevor sie mittels heißem Dampf wieder mobilisiert und analysiert werden. Ein oft genannter Nachteil der GC ist, dass nur Substanzen analysiert werden können, die zersetzungsfrei in die Gasphase überführbar sind oder zumindest charakteristische, verdampfbare Fragmente bilden. Ein Weg, diese Beschränkung auszuweiten, ist, verdampfbare Derivate der Analyten zu bilden. So können viele Substanzen mit OH-, H₂N- oder HOOC-Gruppen methyliert, acetyliert oder trifluoracetyliert werden. Ein häufig verwendetes Beispiel hierfür ist die Analyse von Fetten über die Bildung von Fettsäuremethylestern. (Naumer und Heller 2003, S.44-47)

Die GC lässt sich mit anderen Analysemethoden koppeln, vor allem mit solchen, die die Analyten gleich gasförmig verarbeiten können, wie zum Beispiel mit einem Massenspektrometer, Atomemissions- oder Atomabsorptionsspektrometer.

3.3 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Die HPLC ist eine Form und Weiterentwicklung der Flüssigchromatographie. Früher wurde sie auch High Pressure Liquid Chromatography genannt, da sehr hohe Drücke (bis über 400bar) verwendet wurden. Das ist ein großer Unterschied zur traditionellen Säulenchromatographie, bei der die mobile Phase rein aufgrund der Schwerkraft durch die Säule wandert, was naturgemäß zu sehr langen Analysezeiten führt. (Ahuja 2003, S.154) Somit erfüllt der hohe Druck zwei Aufgaben, einerseits wird die Analyse stark beschleunigt, andererseits wird der Einsatz von kleineren Partikeln für die stationäre Phase möglich. Durch ihren Einsatz können geringere Trennstufenhöhen erreicht werden. Nach Formel 3-2 sinkt der A-Term der Van-Deemter Gleichung linear mit dem Teilchendurchmesser ab. Auch der C-Term wird nach Formel 3-4 mit abnehmender Teilchengröße geringer. In Abbildung 3-8 ist die Van-Deemter Gleichung bei unterschiedlich großen Partikeln der stationären Phase abgebildet.

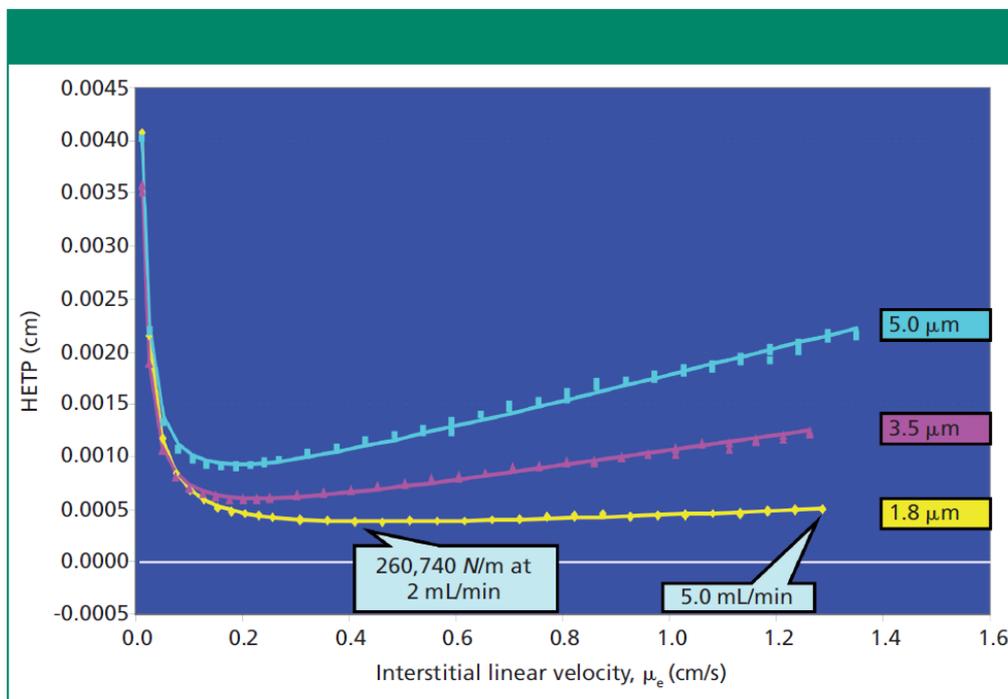


Abbildung 3-8: Van-Deemter Gleichung bei unterschiedlichen Partikelgrößen, HETP=height equivalent to one theoretical plate, entspricht h (Henry 2014, S.14)

Wie in Abbildung 3-8 zu sehen ist, verschiebt sich durch den A-Term das Minimum weiter nach unten. Gleichzeitig wird auch der C-Term geringer, der besonders bei hohen Flussgeschwindigkeiten eine

Rolle spielt. Die Kurve wird dadurch bei höheren Geschwindigkeiten flacher, was es erlaubt, höhere Geschwindigkeiten bei nur einem minimalen Verlust an Effizienz zu verwenden. Obwohl die Linie mit 1,8 μm in Abbildung 3-8 suggeriert, dass die Geschwindigkeit fast beliebig gesteigert werden könnte, gibt es auch hier Limitierungen durch die Stabilität der Kolonnen und die dafür benötigten Drücke (Henry 2014, S.14).

Die stationäre Phase sollte außerdem aus möglichst gleichmäßigen, sphärischen Partikeln mit einer engen Partikelverteilung bestehen. Solche Partikel bieten einerseits den Vorteil von verminderten Arbeitsdrücken. Dewaele et al. haben in ihrer Arbeit „Influence of the particle size distribution of the packing material in reversed-phase high-performance liquid chromatography“ stationäre Phasen verschiedener Partikelgrößen gemischt und die ungemischten mit den gemischten Partikeln verglichen. Dabei stellten die Autoren fest, dass die breitere Partikelverteilung nur geringe Effekte auf die Effizienz beim Van-Deemter Minimum aufwies, allerdings zu einem erhöhten Druckabfall über die Kolonne führte. (Dewaele und Verzele 1983, S.20) Andererseits können nicht-sphärische Partikel zu einer starken mechanischen Abnutzung der Säule führen sowie Abrieb generieren, der zur Kontamination des Produkt und einem Verstopfen der Fritten am Ende der Kolonne führen kann. (Wellings 2005, S.9) Abbildung 3-9 zeigt die Entwicklung von unregelmäßigen stationären Phasen zu heute erhältlichen sphärischen Phasen.

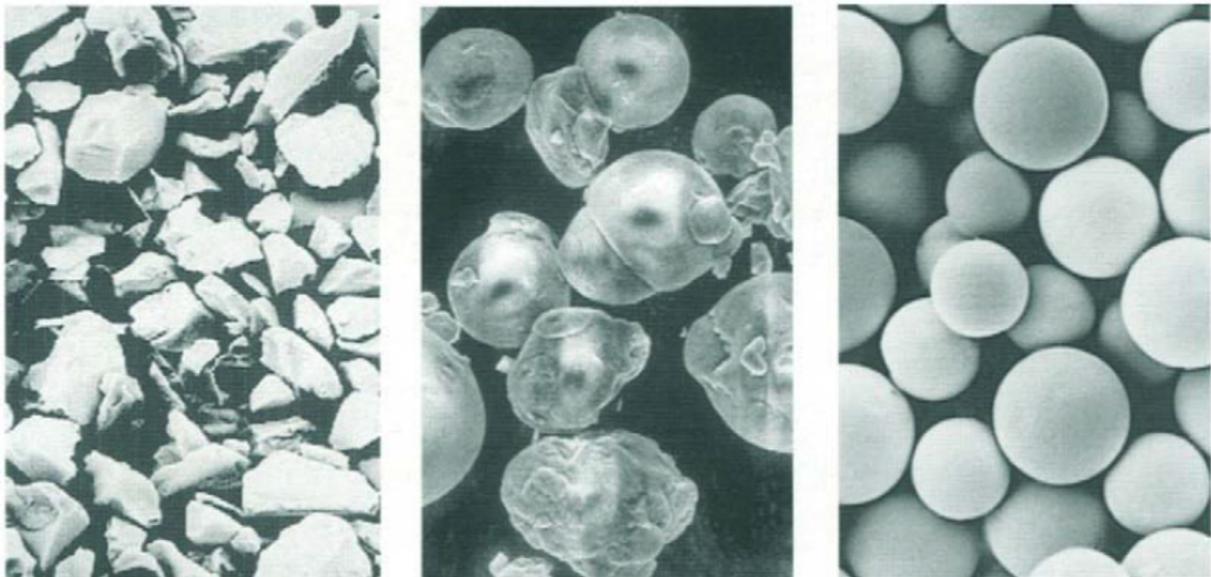


Abbildung 3-9: Entwicklung von stationären Phasen in der HPLC (Wellings 2005, S.9)

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ist es heute möglich eine Effizienz von $H_{min} = 2 * d_p$ zu erhalten. (Naumer und Heller 2003, S.48)

Oft wird Silikagel/Kieselgel als stationäre Phase verwendet, entweder in reiner Form oder mit chemischen Modifikationen. Silikagel besteht aus Siliziumatomen, die mittels Sauerstoffatomen verknüpft sind. An der Oberfläche besitzen sie freie OH-Gruppen, die je nach ihrer Umgebung sauer wirken können. Eine schematische Darstellung eines Silikagels ist der Abbildung 3-10 zu entnehmen. Darin ist angedeutet, dass zum Beispiel OH-Gruppen neben einem Metallion sauer agieren. Es lässt sich weiter entnehmen, dass die Oberflächen von Kieselgelen heterogen sind. Wichtige Eigenschaften von Silikagelen sind etwa die Porenweite, die spezifische Oberfläche, Porenverteilung, Dichte und pH-Beständigkeit. (Meyer 2008, S.117) Chemische Modifikation von Silikagelen schafft die Möglichkeit, ganz spezifische Eigenschaften zu erstellen. So können zum Beispiel die OH-Gruppen an der Oberfläche des Silikagels mit Alkoholen verestert werden. Dadurch wird das Kieselgel wesentlich apolarer. Allerdings wird so nur die Oberfläche modifiziert und die gebildeten Ester sind hydrolyseempfindlich.

Um dem entgegenzuwirken, kann eine Umsetzung mit Thionylchlorid vollzogen werden, die anschließend mit Aminen Silizium-Stickstoffbindungen formen, die wesentlich Hydrolyse-beständiger sind. Am stabilsten sind jedoch funktionelle Gruppen, die über Silizium-Sauerstoff-Silizium-Gruppen gebunden sind. Meist wird hier ein C18-Rest verwendet, der die stationäre Phase sehr apolar werden lässt. (Meyer 2008, S.118)

Einige weitere stationäre Phasen in der HPLC umfassen zum Beispiel Aluminiumoxid, poröses Glas und Hydroxyapatit. (Meyer 2008, S.125)

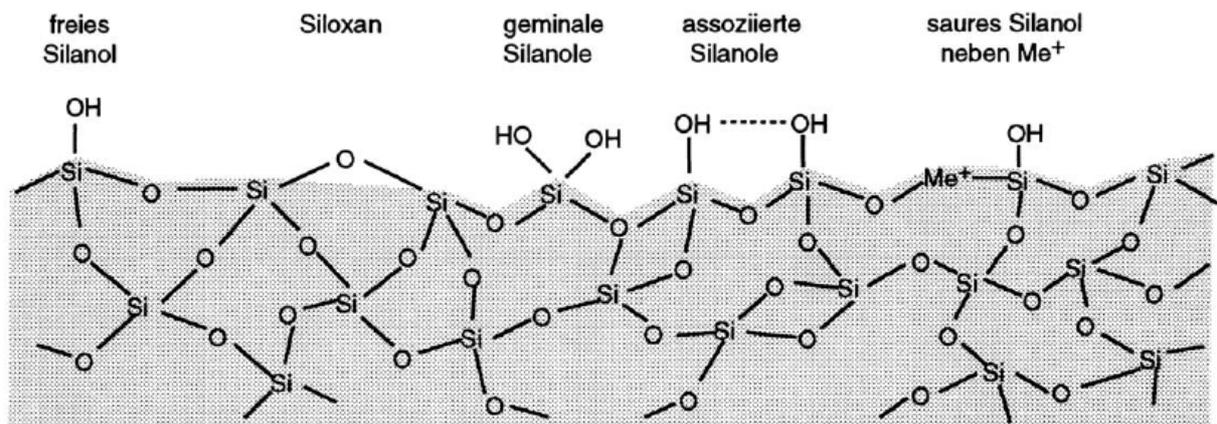


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche von unbehandelten Silikagelen (Meyer 2008, S.116)

Auch die Auswahl der mobilen Phase ist bei der HPLC ein wichtiger Schritt, da ihre Elutionskraft die Trennung mitbestimmt. Es kann eine Vielzahl von organischen und wässrigen Phasen verwendet werden, allerdings müssen sie spezifische Eigenschaften aufweisen. So sollte ihre Elutionsstärke dem Trennproblem angemessen sein. Sie sollten keine allzu hohe Viskosität aufweisen, da sonst sehr hohe Drücke benötigt werden sowie einen höheren Siedepunkt aufweisen, um Lösungsmittelverluste beim Entgasen zu vermeiden und sicherzustellen, dass sich keine Dampfblasen während der Trennung bilden. Wird ein UV-Detektor verwendet, so sollte auch darauf geachtet werden, dass das Lösungsmittel keine starke eigene Absorption zeigt, da es sonst Produktpeaks überlagern könnte. (Meyer 2008, S.76f)

Weiters könnte Gradientenelution durchgeführt werden. Dabei wird die Elutionskraft der mobilen Phase während der Messung verändert, indem die Zusammensetzung variiert wird. Dies kann zum Beispiel von Vorteil sein, wenn man Proben mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften analysieren will. So könnte zum Beispiel eine Komponente wenig Wechselwirkungen mit der stationären Phase aufweisen und bei einem starken Elutionsmittel gleich mit dem Lösungsmittel eluieren. Wenn nun aber die Stärke des Elutionsmittels verringert wird, wird die Analysedauer stark erhöht, wenn eine zweite Komponente sehr starke Wechselwirkungen mit der stationären Phase aufweist. Bei einer Gradientenelution kann nun mit dem schwächeren Elutionsmittel begonnen werden und nach und nach mehr vom stärkeren Elutionsmittel dazu gemischt werden. So eluiert die erste Substanz nicht sofort und gleichzeitig kann eine rasche Trennung erfolgen.

Wichtig für eine gute Auftrennung einer Probe sind außerdem ein stetiger Fluss der mobilen Phase sowie eine präzise Aufgabe der Probe. Häufig verwendete Pumpen sind Kolbenpumpen. Diese arbeiten jedoch pulsierend, was zu einem un stetigen Fluss bzw. einer un stetigen Flussgeschwindigkeit führt und somit die Van-Deemter Gleichung nach Formel 3-1 beeinflusst. Um dem entgegenzusteuern, werden zwei Kolben mit einer Dämpfung und elektronischen Regelung verwendet, wodurch eine annähernd

gleichbleibende Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden kann. (Naumer und Heller 2003, S.49)
 Zum Aufgeben der Proben wird meist ein Sechs-Wege-Ventile verwendet.

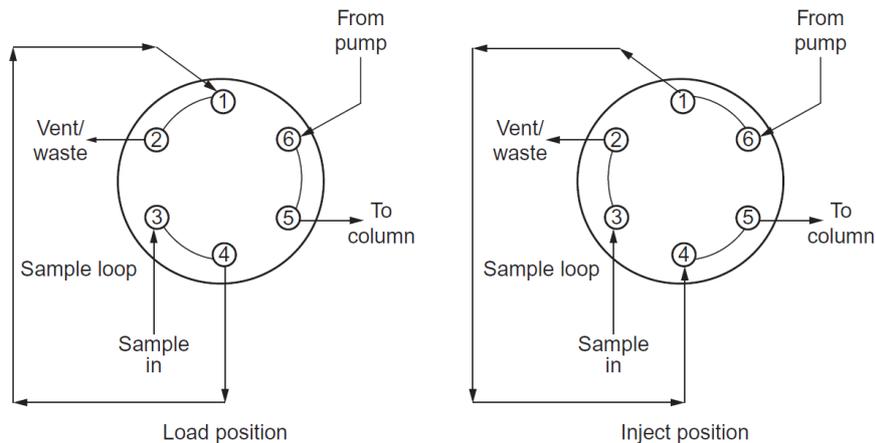


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Sechs-Wege-Ventiles (Fanali et al. 2017, S.421)

In Abbildung 3-11 ist die schematische Funktionsweise eines solchen abgebildet. In der Ladeposition wird unter Umgebungsdruck die Ladeschleife mit Probe gespült und befüllt. In solchen Ladeschleifen können etwa 5 bis 500 µl Probe aufgenommen werden. Anschließend wird das Ventil bewegt, sodass die Schleife nun von der unter Druck stehenden, mobilen Phase durchflossen und die Probe so weiter zur Kolonne geleitet wird. Dadurch wird ein möglichst reproduzierbarer Peak mit definiertem Volumen in die Säule eingebracht. (Fanali et al. 2017, S.420f)

Anschließend durchwandert die Probe die Säule, um am Ende detektiert zu werden. Ein weit verbreiteter Detektor ist der Differentialrefraktometer. Er detektiert eine Veränderung des Brechungsindex der reinen mobilen Phase im Vergleich zu der mobilen Phase mit Probe. Dieses Signal ist konzentrationsabhängig, nicht jedoch spezifisch für eine Substanz. Somit ist der Detektor allgemein einsetzbar. Nachteilig ist hierbei jedoch, dass die Nachweisgrenze im Vergleich etwa zum UV-Detektor relativ niedrig liegt (10^{-7} bis 10^{-8} g/ml) und er für das Arbeiten mit Elutionsmittelgradienten nicht geeignet ist. (Naumer und Heller 2003, S.50)

Ein weiterer gängiger Detektor ist der UV-Detektor. Er ist ein spezifischer Detektor, da nicht alle Substanzen mit UV-Licht wechselwirken. UV-Detektoren können entweder nur auf einer Wellenlänge messen, z.B. bei der 254nm Linie einer Hg-Lampe oder auf mehreren, wie es etwa bei Photodioden-Array-UV-Detektoren der Fall ist. Bei der Messung auf einer Wellenlänge kann eine große Lichtstärke erreicht werden und somit eine große Empfindlichkeit, während bei Array-Detektoren mehrere Wellenlängen gleichzeitig gemessen und somit 3D-Chromatogramme erstellt werden können.

Weitere Detektoren, die bei der HPLC zum Einsatz kommen, sind der Fluoreszenzdetektor, der allerdings spezifisch für fluoreszierende Substanzen ist und somit oft Markierungen der zu analysierenden Substanzen erfordert, der IR-Detektor und das Massenspektrometer.

Als Vorteile der HPLC nennt McMaster in seinem Buch „HPLC – a practical user’s guide“ die große Vielfalt der Methode. Es können Substanzen mit ganz unterschiedlichen Molekulargewichten (54 bis 450000 Dalton) und unterschiedlichen Eigenschaften untersucht werden. Im Gegensatz zu der GC ist es hier keine Voraussetzung, dass Substanzen verdampfbar sind und es können die unterschiedlichsten Polaritäten sowie thermolabile Substanzen untersucht werden, mit oft nur einfacher Probenvorbereitung. Außerdem wird ein breiter Bereich von Probenmengen abgedeckt, von einigen Nanogramm auf einem analytischen Level bis zu mehreren Gramm in der präparativen Analytik. (McMaster 2007, S.3)

Zu den Nachteilen dieser Methode zählen jedoch, oft lange Analysenzeiten im Vergleich zu einer GC, teures Equipment und die Notwendigkeit große Mengen von Eluent zu besorgen und auch zu entsorgen. Außerdem ist es durch die komplexen Wechselwirkungen zwischen Probe, mobiler und stationärer Phase oft schwer, ideale Messbedingungen auszumachen. Nichtsdestotrotz ist die HPLC eine weit verbreitete und oft eingesetzte Methode in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es sich sowohl bei der GC als auch bei der HPLC um Techniken der Hochleistungschromatographie handelt. Mit einer GC lassen sich etwa 20% aller bekannten organischen Verbindungen ohne Vorbehandlung analysieren. (Meyer 2008, S.11) Dafür glänzt sie durch rasche Analysen, hohe Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase, einfache Handhabung und hohe Trennstufenzahlen. Bei der HPLC ist die Bedingung für eine Analyse, dass sich die Probe in der mobilen Phase löst. Da aber ein breites Spektrum an Lösungsmitteln in Frage kommt, lassen sich eine Vielzahl von Substanzen analysieren. Dafür ist eine HPLC gerätetechnisch oft recht aufwendig, erfordert in vielen Fällen den Gebrauch von organischen Lösungsmitteln in großen Mengen und ist komplizierter zu optimieren. In Tabelle 3-1 sind die Eigenschaften und typischen Trennstufenzahlen der beiden Techniken nochmals zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Eigenschaften und Trennstufen der GC und HPLC im Vergleich (Meyer 2008, S.11)

Anforderung	GC	HPLC
Schwierige Trennungen	möglich	möglich
Raschheit	ja	ja
Automatisierung	möglich	möglich
Anpassung des Systems	durch Änderung der stationären Phase	durch Änderung der stationären und mobilen Phase
Anwendung begrenzt durch	fehlende Flüchtigkeit, thermische Zersetzung	Unlöslichkeit

Typische Trennstufenzahlen	pro Säule	pro Meter
GC (gepackte Säule)	2000	1000
GC (Kapillarsäule)	50000	3000
Klassische Flüssigchromatographie	100	200
HPLC	5000	50000

4 Materialien und Methoden

In dieser Arbeit sollten zwei spezifische Membranen auf ihrer Eignung getestet werden, ABE von Wasser abzutrennen. Weiters sollten die Effekte von verschiedenen Komponenten, die in realen Fermentationsbrühen zugegen sind, auf die Membran getestet werden. Dazu werden verschiedene Experimente bei definierten Bedingungen durchgeführt und anschließend die Proben analysiert und ausgewertet. Das folgende Kapitel soll einen Einblick in den Versuchsablauf, die verwendeten Geräte und die Berechnung der Ergebnisse liefern.

4.1 Versuchsanlage

Alle Pervaporationsversuche werden an der in Abbildung 4-1 dargestellten Pervaporationsanlage durchgeführt. Der Feed wird aus einem Vorratsbehälter (1) mit einer Pumpe (3), über einen Wärmetauscher (4) auf die Membran (5 oder 6) geleitet. Die eingestellte Feedgeschwindigkeit beträgt dabei 100 l/h. Die Temperatur der Flüssigkeit wird sowohl vor als auch nach dem Vorbeiströmen an der Membran gemessen. Durch das Verdampfen des Feeds an der Membran kühlt dieser ab, weshalb der Wärmetauscher während des ganzen Versuches in Betrieb ist, um die Lösung auf konstanter Temperatur zu halten. Alle Versuche werden bei 35 °C durchgeführt. Die Masse des Vorratsbehälters mit dem Feed wird auch gemessen (2), um abschätzen zu können, wie viel des Feeds in das Permeat übergegangen ist. An die Permeatseite wird über eine Vakuumpumpe (8) Vakuum angelegt. Alle Versuche zum Vergleich der Membranen werden bei 10 mbar durchgeführt. Zwischen der Membran und der Vakuumpumpe sind zwei Kühlfallen parallel (7) angebracht. Eine Kühlfalle ist dabei während des Experiments in Betrieb und wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um sicherzustellen, dass das komplette Permeat kondensiert und gefroren wird. Die zweite Kühlfalle ist der Umgebung gegenüber offen und enthält das Permeat des vorherigen Experiments, das zuerst auf Raumtemperatur gebracht werden muss, um anschließend ausgewogen zu werden.

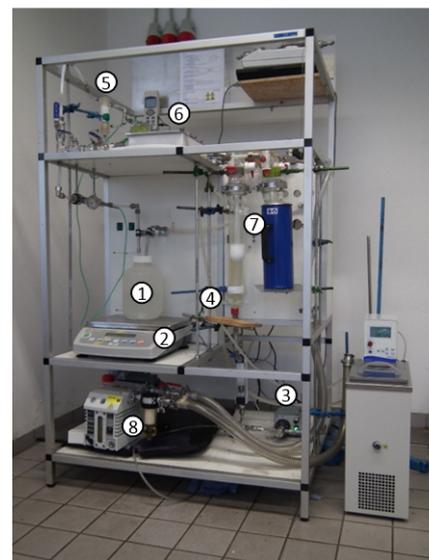
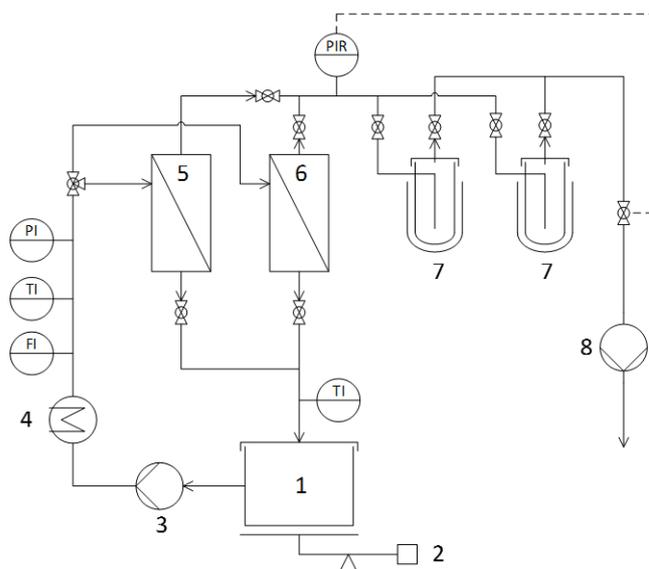


Abbildung 4-1: Fließbild und Foto der Pervaporationsanlage

4.2 Membranen

Im Laufe dieser Arbeit werden zwei Membranen untersucht. Die Membranen unterscheiden sich sowohl im verwendeten Material als auch in der Modulauslegung. Einerseits wurde ein Hohlfasermodul verwendet, siehe Abbildung 4-2, andererseits ein Modul für Flachmembranen, dargestellt in Abbildung 4-3.



Abbildung 4-2: Hohlfasermodul



Abbildung 4-3: Flachmembranmodul

Die untersuchte Flachmembran ist eine experimentelle Membran vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht und besteht aus **Polyoctylmethylsiloxan (POMS)**, siehe Abbildung 4-4. Sie wird in ein Flachmembranmodul, bestehend aus einer Edelstahlhülle mit Tefloninnenteilen, eingesetzt. Die aktive Fläche in diesem Modul belüftet sich auf 144 cm².

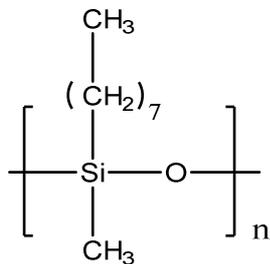


Abbildung 4-4: Polyoctylmethylsiloxan

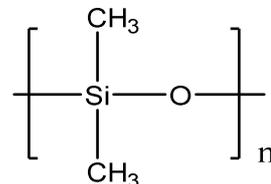


Abbildung 4-5: Polydimethylsiloxan

Das Hohlfasermodul PDMSXA 2500 S enthält **Polydimethylsiloxan (PDMS)** Membranen und wurde von der Firma PermSelect - MedArray, Inc. bezogen. Die Struktur von PDMS ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Die aktive Fläche belüftet sich trotz des kompakten Moduls auf 2500 cm². Laut dem beiliegenden Data Sheet, haben die einzelnen Fasern eine Wandstärke von 55 µm, die Dicke der selektiven Schicht ist jedoch nicht aufgelistet. (MedArray)

4.3 Untersuchte Parameter

Ziel der Versuche ist es, den Einfluss von verschiedenen Nebenkomponenten und des ABEs auf das Verhalten und die Leistungsfähigkeit der Membranen zu testen. Die untersuchten Komponenten sind einerseits Ammoniumchlorid und Glucose und andererseits Essigsäure und Propionsäure. Aceton, Butanol und Ethanol werden immer im Verhältnis von 3:6:1 zugesetzt, mit einem Anteil von Butanol an der Gesamtlösung von 1,5wt%. Glucose ist ein Nährmedium für die verwendeten Mikroorganismen, Ammoniumchlorid ein verwendetes Nährsalz. Essig- und Propionsäure werden von den Mikroorganismen als Zwischenprodukt produziert und erst in einem zweiten Schritt in die Lösungsmittel überführt. Somit kommen alle Substanzen bei einer kontinuierlichen, inline Abtrennung

mit der Membran in Berührung. Auch der Einfluss des pH-Werts wird untersucht. Die Fermentation wird oft bei beinahe neutralen Bedingungen gestartet. Laut der Veröffentlichung von Kießlich et al. 2017 wurde die Fermentation bei pH 6,8 begonnen, der pH-Wert allerdings nicht weiter verfolgt. Durch die Präsenz der Säuren in der Fermentationsbrühe liegt allerdings oft ein leicht saures Milieu vor. Durch eine nicht ideale Umwandlung der Säuren in die Lösungsmittel kann der pH-Wert auch deutlich kippen, weshalb ein pH Bereich von 7 bis 3,5 untersucht wurde.

Um den Einfluss der verschiedenen Substanzen zu quantifizieren und qualifizieren, werden pro Membran drei Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der einzelnen Einflussgrößen durchgeführt. So werden Versuchsreihen zum Einfluss von Glucose mit einer Konzentration von 50 g/l, 75 g/l und 100 g/l durchgeführt. Bei Ammoniumchlorid werden Versuchsreihen mit 2 g/l, 3 g/l und 4 g/l durchgeführt. Die Säuren werden immer in einer Konzentration von 4 g/l zugegeben, allerdings wird hier der pH-Wert von 7 über 5 bis 3,5 variiert. Um den gewünschten pH-Wert im Feed zu erreichen, werden Essigsäure bzw. Propionsäure und Natronlauge zugesetzt.

4.4 Versuchsablauf

Zu Beginn jedes Versuches werden 2,5 l Feedlösung (=Zulauflösung) vorbereitet. Dafür werden 1-Butanol, Aceton, Ethanol, D-Glucose, Ammoniumchlorid, Essig- und Propionsäure in analytischer Reinheit genutzt. Die verwendete Natronlauge wird aus Plätzchen selbst hergestellt. Das verwendete Wasser wird über ein Sartorius arium 611UV Gerät aufbereitet. Es wird dabei zuerst ionengetauscht (Widerstand 18,2 MΩcm) und anschließend entkeimt (TOC < 20 ppb).

Jede Versuchsreihe besteht aus sechs einzelnen Experimenten, die jeweils eine Stunde dauern. Während dieser Stunde werden jeweils drei Feed- und eine Permeatsprobe gezogen. Die Feedproben werden direkt aus dem laufenden Feedstrom entnommen. Das Permeat wird während des Versuches in flüssigem Stickstoff ausgefroren und nach Ende des Versuchs unter Umgebungsbedingungen aufgetaut. Anschließend wird das Permeat ausgewogen und mit Wasser verdünnt, um sicherzustellen, dass das Gemisch einphasig ist. Wasser und 1-Butanol bilden eine Mischungslücke zwischen ca. 7,7 wt% und 79,9 wt% (Friedl 2016, S.3). Typische Konzentrationen im Permeat liegen bei ca. 20 wt%, weshalb eine Verdünnung nötig ist. Ein zweiphasiges Gemisch ist in Abbildung 4-6 zu sehen. Nach der Zugabe von Wasser trübt sich die Flüssigkeit (siehe Abbildung 4-7) und es wird Wasser zugegeben, bis eine einphasige, klare Lösung vorliegt.



Abbildung 4-6: Zweiphasengemisch Wasser und 1-Butanol



Abbildung 4-7: Trübung des Wasser- Butanol Gemisches bei Zugabe von Wasser

Beiden Membranen werden nach demselben Versuchsschema untersucht. Nach dem Einbau der Membran in die Versuchsanlage wird die Membran zuerst mit Wasser in Berührung gebracht. Es wird

vier Mal für je eine Stunde Permeat gesammelt und ausgewogen. Dadurch kann der Fluss durch die Membran abgeschätzt werden und als Referenzpunkt für weitere Experimente verwendet werden.

Nach den Wasserversuchen wird die Membran mit ABE-Lösung in Kontakt gebracht. Die Membran wird zwei Tage einer synthetischen ABE-Mischung ausgesetzt, ohne Permeat zu sammeln. Nach dieser Zeit wird eine Versuchsreihe mit sechs Experimenten vorgenommen. Anschließend ein neuer Feed hergestellt und wieder für weitere zwei Tage über die Membran geleitet. Dieser Vorgang wird danach noch einmal wiederholt, sodass insgesamt drei Versuchsreihen zum Einlaufverhalten vorliegen. Bei manchen Membranen nehmen die Experimente erst nach einigen Stunden Kontakt mit der Probelösung konstante Werte an. Mit diesem Vorgehen kann sichergestellt werden, dass dieses Einlaufverhalten keinen Effekt auf alle weiteren Versuchsreihen hat. Die letzte Versuchsreihe dient als Referenzpunkt, um Veränderungen, ausgelöst durch die untersuchten Einflussparameter, zu erkennen.

Anschließend wird der Einfluss der Glucose und des Ammoniumchlorids untersucht. Zu jedem der zwei Einflussparameter werden je drei Experimente durchgeführt. Danach wird der Einfluss der Säuren und des pH-Werts ermittelt. Dazu wird zuerst zwei Tage ABE-Lösung, eingestellt auf den passenden pH-Wert mit Essigsäure und Natronlauge, über die Membran geleitet. Anschließend wird eine Versuchsreihe mit reinem Wasser durchgeführt und die Ergebnisse mit der ersten Wasserversuchsreihe verglichen, um festzustellen, ob die Membran beschädigt wurde.

Nach jedem eingestellten pH-Wert werden nun eine reine ABE-Versuchsreihe, eine Versuchsreihe mit Essigsäure, eine mit Propionsäure und eine mit allen Einflussfaktoren zusammen durchgeführt. Danach wird die Membran auf den nächst niedrigeren pH-Wert eingestellt und die Versuchsreihen werden wiederholt, bis alle in Kapitel 4.3 beschriebenen Parameter untersucht worden sind.

4.5 Analyse

Die Analysen werden an einem GC-FID sowie an einer HPLC, die mit einem Brechungsindex- und einem UV-Vis Detektor ausgestattet ist, durchgeführt. Die GC ist eine GC-2010 Plus von Shimadzu mit eingebautem FID und einem AOC-5000 Autosampler. Die verwendete Säule ist eine JW Kapillarsäule (30 m x 0,32 mm) mit einer stationären Phase bestehend aus 3 µm dickem DB1. Der FID Detektor eignet sich gut für die Analyse der organischen Lösungsmittel (Ethanol, Butanol und Aceton). Allerdings entstehen bei den Messungen mit Essigsäure und Propionsäure Überlagerungen zwischen Butanol und der Propionsäure, siehe Abbildung 4-8.

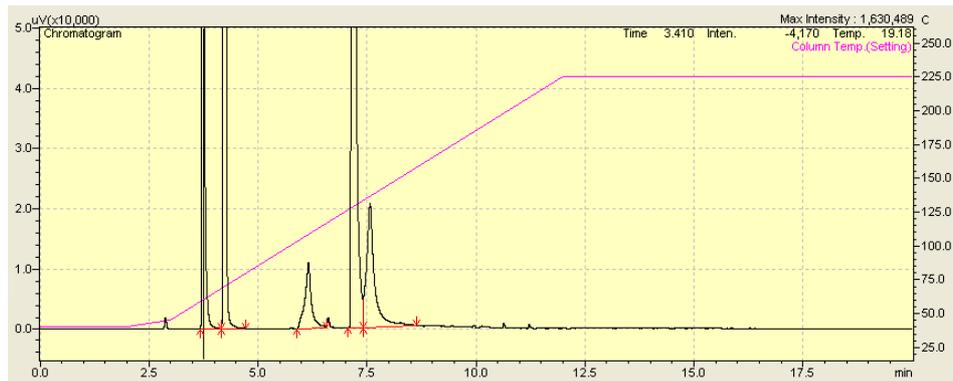


Abbildung 4-8: exemplarisches Chromatogramm mit einer Überlappung zwischen Butanol und Propionsäure (Peaks von links nach rechts: Ethanol, Aceton, Essigsäure, Butanol und Propionsäure)

Es werden zwei verschiedene Methoden verwendet, um zu sehen, ob die Peaks grundliniengenrennt werden können.

Bei der ersten Methode wird der Injektor auf 180 °C sowie der Detektor auf 250 °C aufgeheizt. Das verwendete Splitverhältnis beträgt 20. Die Ofentemperatur wird 2 Minuten bei 40 °C gehalten, dann mit einer Rate von 5 °C/min auf 45 °C erhöht und anschließend mit 20 °C/min auf eine Endtemperatur von 225 °C angehoben und diese für 8 Minuten gehalten.

Bei der zweiten Methode wird einer Injektionstemperatur von 140 °C und einer Detektortemperatur von 250 °C verwendet. Das Temperaturprogramm wird bei 35 °C begonnen und für 6 Minuten gehalten. Anschließend wird auf 200 °C mit einer Steigung von 20 °C/min aufgeheizt und 5 Minuten gehalten. Bei beiden Methoden wird 1 µl Probe injiziert mit einem Splitverhältnis von 25.

Zuerst werden hierfür zwei unabhängige Standardreihen erstellt und die Proben mit beiden Methoden fünf bis sechs Mal gemessen. Anschließend werden die Standardabweichungen der beiden Methoden nach Formel 4-1 berechnet und verglichen. Hier steht s für die empirische Standardabweichung, x für den Messwert, \bar{x} für den arithmetischen Mittelwert (berechnet nach Formel 4-2) und n steht für die Anzahl der Messwerte.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad \text{Formel 4-1}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n x \quad \text{Formel 4-2}$$

Die erste Methode zeigt eine etwas bessere Standardabweichung besonders für Aceton und Ethanol. Hier sind exemplarisch die Werte des höchsten Standards aufgeführt. Der Standard enthält Aceton:Butanol:Ethanol im Verhältnis 3:6:1 und es werden 5 g/kg Butanol eingewogen. Für beide Methoden wird bei der Kalibrierung ein linearer Zusammenhang erhalten.

Tabelle 4-1: Mittelwert und Standardabweichung der Standards, gemessen mit zwei unterschiedlichen Methoden

	Methode2			Methode 1		
	BuOH	Aceton	EtOH	BuOH	Aceton	EtOH
Sollwert Kal. 1 [g/kg]	5,0	2,5	0,83	5,0	2,5	0,83
Sollwert Kal. 2 [g/kg]	5,0	2,5	0,83	5,0	2,5	0,83
Mittelwert \bar{x} [g/kg]	5,13	2,44	0,83	5,37	2,5	0,83
s1	0,06	0,05	0,02	0,06	0,02	0,01
s2	0,08	0,03	0,02	0,05	0,03	0,004

Bei der zweiten Methode wird eine etwas bessere Trennung von Butanol und den Säuren erhalten, allerdings kann auch hier keine Grundlinientrennung erzielt werden.

Weiter kann Glucose mit der GC nicht detektiert werden, da eine zersetzungsfreie Verdunstung nicht möglich ist. Allerdings bildet die eingespritzte Glucose auf dem Liner eine Schicht, siehe Abbildung 4-9, die möglicherweise weitere Messungen beeinflussen könnte.

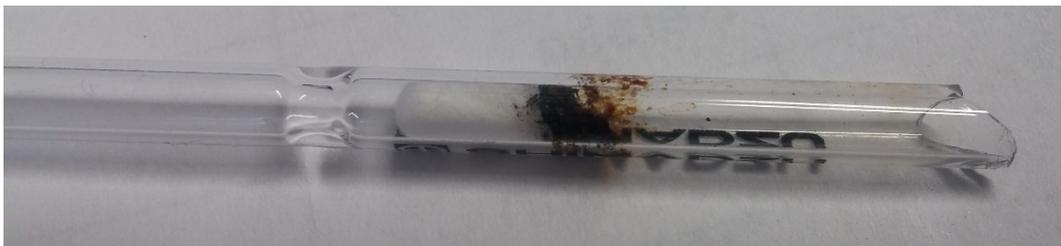


Abbildung 4-9: Glucoseablagerung auf der Glaswolle des Liners

Daher wird in der vorliegenden Arbeit die Analyse mittels HPLC in Betracht gezogen. Dabei handelt es sich um ein Gerät der Prominence Linie von Shimadzu. Zuerst wird das Laufmittel (0,005 molare Schwefelsäure) entgast, bevor 10 μ l Probe eingespritzt werden und auf die Säule (Shodex Sh1011) gelangt. Als Detektoren werden ein RID-10A Differential Refraktive Detektor und der SPD-M20A Photodiod Array UV-Vis verwendet. Die Messungen werden bei einer konstanten Säulentemperatur von 50 °C und einem Fluss von 0,6 ml/min vorgenommen.

Über den Brechungsindex Detektor können hier sowohl die Glucose, als auch Butanol sowie die Essig- und Propionsäure detektiert werden. Die Peaks von Aceton und Ethanol fallen jedoch auf die gleiche Retentionszeit, siehe Abbildung 4-10.

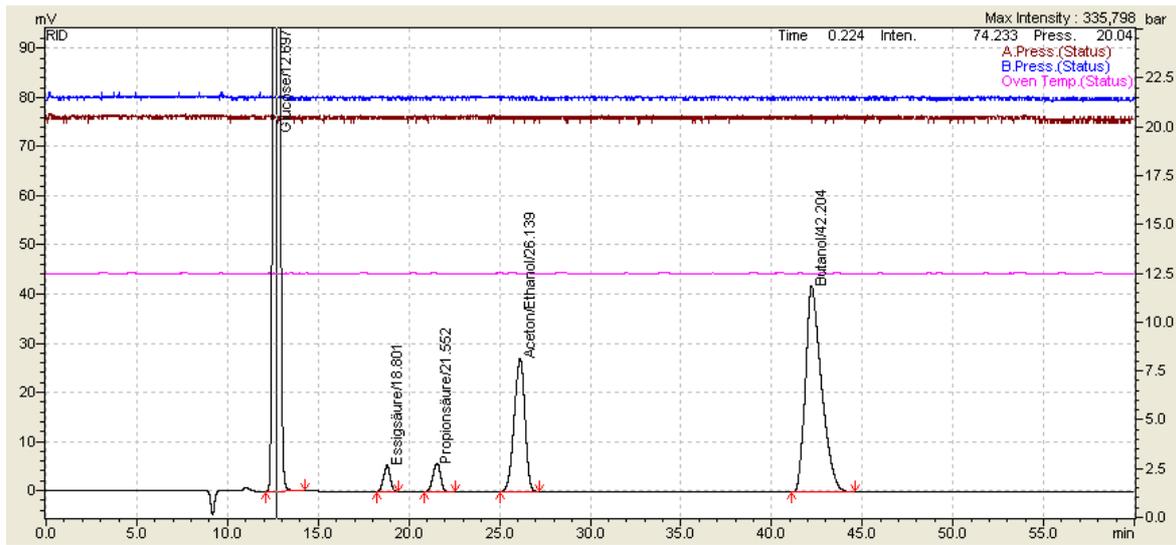


Abbildung 4-10: HPLC Chromatogramm mit der Überlappung von Aceton und Ethanol

Um den Peak von Aceton und Ethanol auswerten zu können, wird auf die Daten des UV-Vis Detektors zurückgegriffen. Bei Messungen der Reinsubstanzen konnte festgestellt werden, dass Aceton bei 265 nm ein Peakmaximum aufweist. Bei keiner der anderen Substanzen kann in diesem Wellenlängenbereich ein merkliches Signal festgestellt werden. Daher wird eine Kalibrierung für Aceton und eine für Ethanol erstellt. Sowohl für die Detektion von Aceton im UV-Vis- als auch im Brechungsindexdetektor kann ein linearer Trend festgestellt werden, siehe Abbildung 4-11. Auch die Ethanol-Peaks verhalten sich linear, wenn man sie der eingewogenen Konzentration gegenüberstellt, siehe Abbildung 4-12. Um eine Ethanol Konzentration ausrechnen zu können, wird aus dem UV-Vis-Signal für Aceton die entsprechende Aceton Konzentration berechnet. Diese Konzentration wird nun in die entsprechende Peakfläche im Brechungsindexdetektor umgerechnet. Diese Fläche wird vom Aceton-Ethanol-Peak abgezogen und mit der Restfläche die Ethanolkonzentration berechnet.

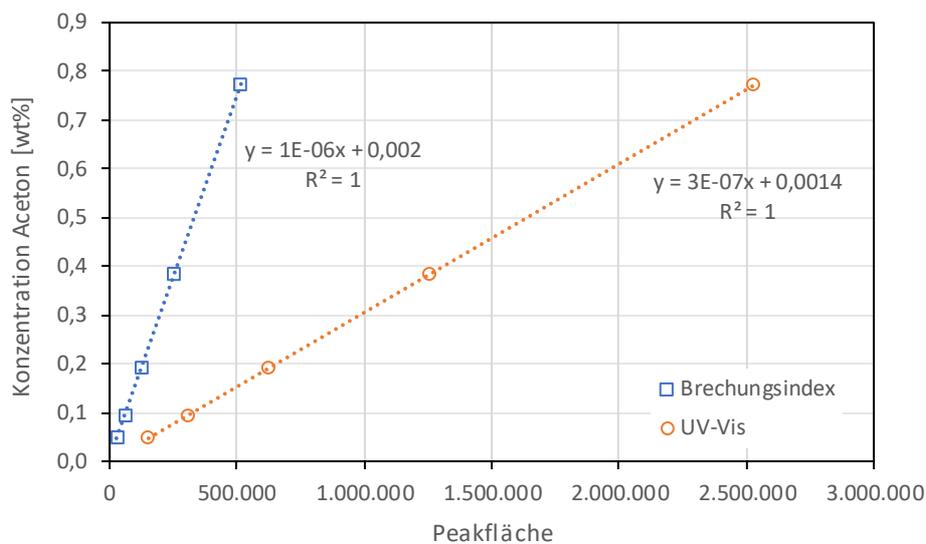


Abbildung 4-11: Kalibrierung Aceton mittels Brechungsindex und UV-Vis Detektor

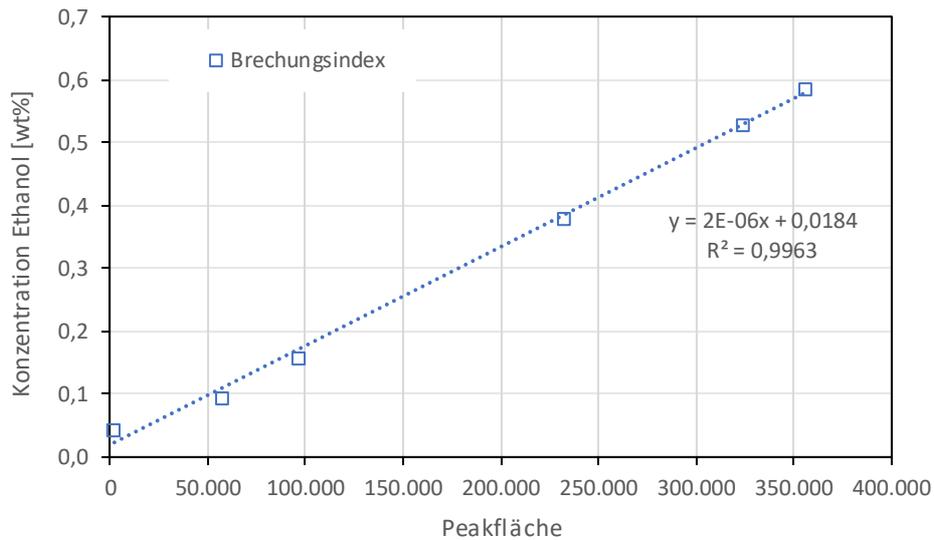


Abbildung 4-12: Kalibrierung des Ethanol-Peaks mittels Brechungsindexdetektor

Die Proben werden für beide Analysen in Glasvials abgefüllt. Für Messungen mit der HPLC werden die Proben gravimetrisch eins zu eins mit Wasser verdünnt, um zu hohe Konzentrationen von Glucose und Säuren auf der Säule zu vermeiden. Sowohl für die GC als auch die HPLC werden jeweils Doppelbestimmungen der Proben vorgenommen.

Vials, bei denen eine Messung nicht unverzüglich möglich ist, werden bis zur Analyse in einem Tiefkühler aufbewahrt, um Verdunstungsverluste zu vermeiden.

4.6 Auswertung

Während dem Experiment werden, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, pro Stunde drei Feed- und eine Permeatsprobe gezogen. Es wird jeweils eine Probe der Ausgangskonzentration (F0), nach einer halben Stunde (F1) und am Ende des Experiments (F2) gezogen. In der zweiten Stunde wird ein neues Experiment begonnen und eine neue Permeatprobe gesammelt. Es wird jedoch fortgesetzt, ohne den Feed zu verändern, weshalb F2 als F0 des zweiten Experiments verwendet werden kann. Und es werden wieder nach jeweils einer halben (F3) und einer Stunde (F4) weitere Proben gezogen.

In den ersten beiden Stunden werden also insgesamt 7 Proben genommen - fünf Feedproben (F0, F1, F2, F3, F4) und zwei Permeatproben (P1, P2). Nun wird der Feed verdünnt, um die Abdeckung eines möglichst großen Konzentrationsbereiches zu ermöglichen. Zuerst wird mit 500 ml Wasser verdünnt, was die Ursprungskonzentration von 1,5 % Butanol auf etwa 1,25 % senkt. Nach weiteren zwei Stunden wird mit 750 ml verdünnt, um die Lösungsmittelkonzentration auf circa 1% Butanol zu verringern. Diese Konzentrationen stimmen natürlich nicht mit den tatsächlichen gemessenen Werten überein, da durch die Membran ein guter Teil des ABEs ins Permeat gelangt.

Zu einem bestimmten Einflussfaktor werden 6 Experimente durchgeführt und 21 Proben erstellt. Sechs davon enthalten das gesammelte, verdünnte Permeat, der Rest besteht aus Feedproben.

Um die Messungen nun auswerten zu können, wird der Feed dem Permeat gegenübergestellt. Für den Feed wird aus den drei pro Stunde gezogenen Proben ein Mittelwert gebildet.

Der transmembrane Gesamtfluss ist als Stoffmenge, die pro Zeit und Fläche durch die Membran gelangt, definiert. Somit kann der Fluss aus den Analyseergebnissen des Permeats mit der bekannten Membranfläche und der Probennahmedauer von einer Stunde berechnet werden.

Aus den Analyseergebnissen kann weiters der Stoffmengenanteil für alle Komponenten im Feed und Permeat berechnet werden. Der Partialdruck der reinen Komponenten wird über die Antoine-Gleichung berechnet. Die verwendeten Konstanten werden der NIST-Datenbank entnommen, siehe Tabelle 11-1. Mit den Stoffkonstanten A, B und C kann mittels Formel 4-3 der Partialdruck der einzelnen Komponenten errechnet werden. Dieser wird wiederum verwendet, um nach Formel 2-4 den partialen Dampfdruck der Komponente i im Feed auszurechnen.

$$\log_{10}(p_i^0) = A - \frac{B}{(T + C)} \quad \text{Formel 4-3}$$

Die Aktivitätskonstanten werden mithilfe von Aspen+ Version 10 berechnet. Für Aceton und Ethanol werden die in Aspen+ Version 10 enthaltenen Stoffdaten verwendet, während für die Berechnung zu Butanol Daten aus einer Veröffentlichung von Rom et al. entnommen werden. (Rom et al. 2014, S.93) Die verwendeten Daten sind

Tabelle 11-2 zu entnehmen. Da in dem hier betrachteten Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen den Massenanteilen und den Aktivitätskoeffizienten besteht, können für jede Feedkonzentration die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Wie im Kapitel 2.2 beschrieben, kann mithilfe dieser Größen die Permeanz berechnet werden. Alle weiteren Kenngrößen der Membran werden nach Kapitel 2.5 berechnet.

Um die Einflussfaktoren miteinander vergleichen zu können, werden alle Experimente eines Tages, also eines bestimmten Einflussfaktors bei einer bestimmten Konzentration, zusammengefasst. Dazu werden der Mittelwert und die Standardabweichung, nach Formel 4-1 bzw. Formel 4-2, berechnet. Nur der transmembrane Fluss wird anders dargestellt. Zuerst wurde überlegt, die Flüsse als Mittelwert darzustellen, da alle anderen Kenngrößen auch so dargestellt werden. Da der Fluss jedoch durch die Abnahme der Anteile von ABE im Feed kontinuierlich sinkt, ist dies zweifelhaft sinnvoll. Zumindest sind die Werte nur spezifisch für den betrachteten Konzentrationsbereich gültig. So sind die Mittelwerte eigentlich nur vergleichbar, wenn mit genau der gleichen Anfangskonzentration gestartet wird. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Einwaagen von Versuchsreihe zu Versuchsreihe leicht variieren. Um den Fluss allgemein gültiger darzustellen, müsste eigentlich die Geradengleichung der Regressionsgerade der 6 Experimente einer Versuchsreihe angegeben werden. Dies ist allerdings unpraktisch, da es einen Vergleich zwischen Versuchsreihen oder auch Membranen wesentlich schwieriger macht. Schließlich wurde entschieden, den Fluss mittels der Geradengleichung bei einer ganz spezifischen Feedkonzentration darzustellen. Es wurde eine Konzentration gewählt, die im betrachteten Konzentrationsbereich liegt und somit die gemessenen Daten gut darstellen sollte. Für Butanol wurde hier 1 wt% gewählt, für Aceton 0,5 wt% und für Ethanol 0,2 wt%. Die Flüsse der Säuren wurden immer bei 0,4 wt% berechnet, um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten. Statt der Standardabweichung wird hier außerdem die Reststandardabweichung angegeben, siehe Formel 4-4. Sie beschreibt die Abweichung eines gemessenen Wertes von dem durch eine Gerade angenäherten Messwert, also die Abweichung eines Messpunkts vom idealen, durch die Gerade beschriebenen Verhalten. In Formel 4-4 steht y für den Messwert, \bar{y} für den durch die Gerade beschriebenen Messwert bei gleichem x-Wert und n für die Anzahl der vorhandenen Messpunkte.

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y - \bar{y})^2}{n - 2}} \quad \text{Formel 4-4}$$

5 Ergebnisse und Diskussion

In dem folgenden Teil der Arbeit sollen die Ergebnisse dargelegt und diskutiert werden. Je drei Versuchsreihen bei jeder Membran werden zu einem Kapitel zusammengefasst. So werden etwa alle Glucose Versuchsreihen zusammen besprochen und es wird verglichen, ob sich durch die Änderung der zugegebenen Menge etwas verändert. Außerdem werden alle Versuchsreihen mit einer „Standardversuchsreihe“ verglichen. Zu diesem Zweck ist die jeweils letzte Versuchsreihe (siehe Kapitel 5.2) verwendet worden. In dieser sollte das Einlaufen bereits vollendet sein und die Membran ist zu diesem Zeitpunkt nur in Berührung mit Wasser und ABE gewesen. Aus diesem Grund wird diese Messung auch als „reines ABEW“ bezeichnet. Die Membranen werden hinsichtlich ihres Flusses, ihrer Permeanz, Permselectivität und ihres Trennfaktors beurteilt.

5.1 Wasserversuche

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben wird zuerst der Durchfluss an reinem Wasser getestet. Dabei wird ein durchschnittlicher Fluss von 666,7 ml/hm² bei der POMS und 45,6 ml/hm² bei der PDMS Membran gemessen.

Dieser Versuch wird noch weitere zweimal wiederholt, jeweils nachdem die Membran den pH-Werten von 5 bzw. 3,5 ausgesetzt war. Bei nicht pH-stabilen Membranen ist nach der Beanspruchung durch den pH-Wert oft ein sprunghafter Anstieg des Flusses festzustellen. Nachdem die Membran für zwei Tage einem pH-Wert von 5 ausgesetzt war, ist der Fluss durch die POMS Membran auf durchschnittlich 1369 ml/hm² gestiegen. Nach dem Einlaufen auf einen pH-Wert von 3,5 lag der Fluss bei durchschnittlich 1451 ml/hm². Der Fluss steigt also deutlich mit sinkendem pH-Wert. In Vorversuchen hat sich allerdings gezeigt, dass - bei einer Beschädigung der Membran oder des Pottings durch die stark sauren Bedingungen - der Fluss stärker ansteigt. Da in diesem ersten Schritt keine Beeinträchtigung der Membran festgestellt werden kann, wird mit weiteren Experimenten fortgefahren.

Bei der PDMS Permelect hingegen sinkt der Fluss auf durchschnittlich 34 ml/hm² bei einem pH-Wert von 5 und steigt bei einem pH-Wert von 3,5 auf 44 ml/hm². Alles in allem kann gesagt werden, dass die unterschiedlichen pH-Werte keinen Einfluss auf den Wasserfluss durch die Membran haben.

Weiters ist deutlich zu erkennen, dass die POMS-Membran einen wesentlich höheren Fluss aufweist. Dieses Verhalten kann einerseits durch eine höhere Affinität zu Wasser erklärt werden, andererseits kann hier auch die Dicke der selektiven Schicht ausschlaggebend sein.

5.2 Einlaufverhalten und reine ABE-Versuche

Nach den Wasserversuchen wird die Membran mit ABE-Lösung in Kontakt gebracht. Es wird immer für zwei Tage ABE über die Membran geleitet und anschließend eine Versuchsreihe durchgeführt. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Mit diesem Vorgehen kann sichergestellt werden, dass das Einlaufverhalten keinen Effekt auf alle weiteren Experimente hat. Außerdem wird die letzte Versuchsreihe des Einlaufverhaltens als Referenz für alle weiteren Versuchsreihen verwendet. Es wird angenommen, dass das Einlaufen beendet ist und ein stabiles Verhalten der Membran vorliegt. Die Membran ist zu diesem Punkt nur mit ABE und Wasser in Berührung gekommen und daher eignet sich diese Versuchsreihe gut zu Referenz- bzw. Vergleichszwecken, um die Einflüsse der verschiedenen Faktoren auf die Membran zu bewerten. In allen weiteren Tabellen wird dieser Versuch als „reines ABEW“ bezeichnet, da die Membran bis dahin nur mit reinen Aceton-Butanol-Ethanol-Wasser Mischungen getestet wurde.

5.2.1 POMS

In Abbildung 5-1 ist exemplarisch der transmembrane Fluss von Butanol durch die Membran dargestellt. Zwischen den Experimenten zu ABE1, ABE2 und ABE3 liegen zwei Tage, in denen die Membran ABE-Lösung ausgesetzt gewesen ist. Wie man erkennen kann, ist, mit Ausnahme des ersten Experiments (bei der höchsten ABE-Konzentration), ein linearer Zusammenhang zwischen dem Fluss und dem Anteil von Butanol im Feed zu erkennen. Die Messwerte beim ersten und zweiten Experiment bei ABE1 liegen eindeutig unter den anderen beiden Versuchsreihen, was die Sinnhaftigkeit des Einlaufens bekräftigt. Da sich der Fluss bei der zweiten und dritten Versuchsreihe kaum noch ändert, kann davon ausgegangen werden, dass der Einlaufprozess abgeschlossen ist. Die transmembranen Flüsse von Aceton und Ethanol zeigen ein sehr ähnliches Bild und können als Abbildung 12-1 und Abbildung 12-2 im Anhang eingesehen werden. Dieser lineare Zusammenhang zwischen transmembranen Fluss und Feedkonzentration stimmt auch mit dem Lösungsdiffusionsmodell überein. Wie im Kapitel 2.1 beschrieben, ist der Fluss direkt proportional der Partialdruckdifferenz von der Permeat- zu der Feedseite der Membran. Und der Partialdruck im Feed steht im Zusammenhang mit dem Stoffmengenanteil (siehe Formel 2-1 und Formel 2-4).

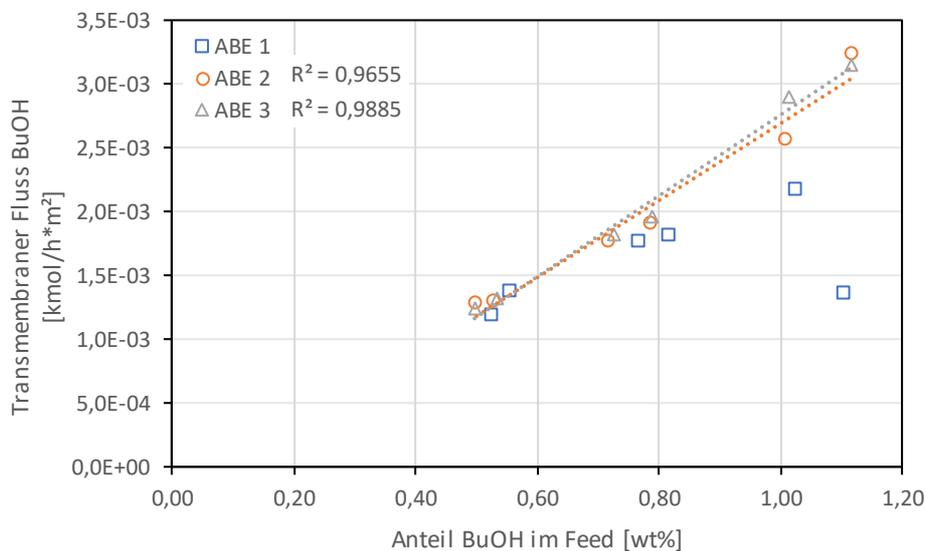


Abbildung 5-1: Transmembraner Fluss von Butanol beim Einlaufprozess (POMS)

Einzig der Fluss von Wasser verhält sich anders. Wie in Abbildung 5-2 zu sehen ist, verhält sich der Fluss fast konstant über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich. Bei den höchsten Lösungsmittelkonzentrationen wird auch der höchste Fluss an Wasser gemessen, was möglicherweise auf eine leichte Feedkopplung hindeutet. Wie bereits im Kapitel 2.5 erwähnt, kann die Anwesenheit von gut in der Membran löslichen Komponenten den Durchtritt von weniger gut löslichen Stoffen durch die Membran begünstigen. Ein weiterer potentieller Grund für den höheren Fluss könnte ein Verdunsten von Wasser über Nacht sein. Nach dem letzten Experiment wird das Vakuum ausgeschaltet, allerdings ist reines Wasser ständig in Berührung mit der Membran. Durch diesen Konzentrationsunterschied könnte während der Nacht Wasser durch die Membran verdampfen und bei dem ersten Experiment am nächsten Tag einen höheren Fluss vortäuschen.

Tabelle 5-1: Transmembraner Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung während der Einlaufversuche und dessen Reststandardabweichung (POMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O
ABE 1	1,78E-03 ±2,93E-04	1,73E-03 ±3,76E-04	2,56E-04 ±5,15E-05	6,13E-02 ±1,65E-02
ABE 2	2,69E-03 ±1,59E-04	2,59E-03 ±1,25E-04	2,49E-04 ±1,01E-04	7,22E-02 ±1,21E-02
ABE 3	2,76E-03 ±9,57E-05	2,64E-03 ±1,81E-04	3,19E-04 ±3,91E-05	8,01E-02 ±9,69E-03

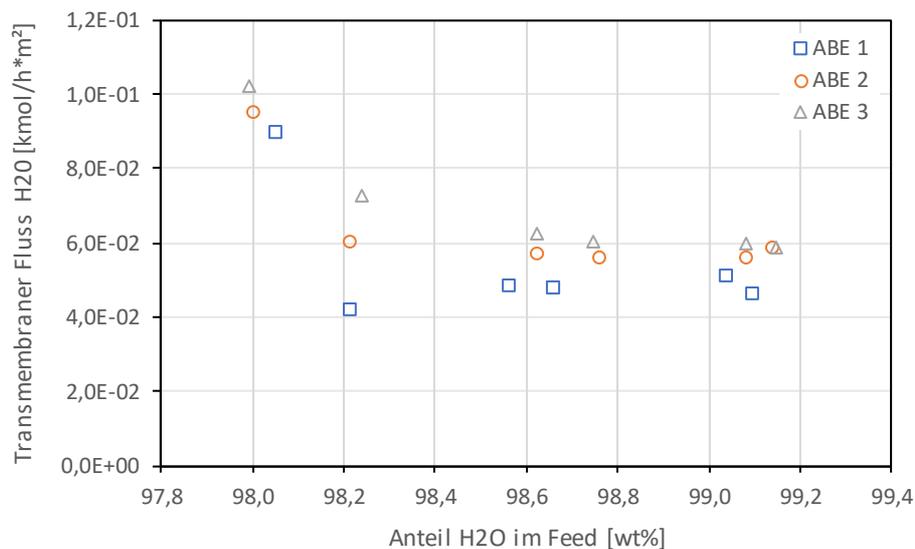


Abbildung 5-2: Transmembraner Fluss von Wasser beim Einlaufprozess (POMS)

Auch bei den Absolutwerten für den transmembranen Fluss sieht man den steigenden Trend, siehe Tabelle 5-1. Außerdem ist zu erkennen, dass Wasser den höchsten Fluss durch die Membran aufweist. Den zweit höchsten Fluss zeigt Butanol, gefolgt von Aceton und Ethanol.

Die Permeanz für Butanol ist in Abbildung 5-3 zu sehen. Da diese beschreibt, wie groß die Wechselwirkung zwischen der betrachteten Komponente und der Membran ist, erwartet man keine Abhängigkeit von der Feedkonzentration. Dies ist, mit Ausnahme des ersten Experiments, auch deutlich in Abbildung 5-3 zu sehen. Möglicherweise sind auf der Permeatseite der Anlage noch Wasserreste gewesen oder über Nacht ist trotz fehlender Druckdifferenz Wasser durch die Membran diffundiert, was auch eine andere mögliche Erklärung für den gesteigerten Wasserfluss bei dem ersten Messpunkt ist. Die Permeanzen von Aceton und Ethanol (Abbildung 12-3 bzw. Abbildung 12-4) verhalten sich ähnlich wie jene von Butanol. Die Permeanz von Wasser zeigt im Gegensatz dazu beim ersten Messpunkt eine erhöhte Permeanz, allerdings pendelt sie ab der zweiten Versuchsreihe auf einen konstanten Wert ein, siehe Abbildung 12-5. Außerdem kann man bei allen Substanzen einen leicht steigenden Trend von der ersten zur dritten Versuchsreihe beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die Membran erst nach einiger Zeit ihr volles Potential erreicht hat. Möglicherweise ist die frische Membran mit einer Coating-Schicht zum Schutz versehen, die sich während des Einlaufens herunterlöst.

Tabelle 5-2: Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz während der Einlaufversuche (POMS)

Permeanz [kmol/h*m ² *bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
ABE 1	1,11 \pm 0,27	0,49 \pm 0,11	0,58 \pm 0,10	1,17 \pm 0,38
ABE 2	1,32 \pm 0,08	0,58 \pm 0,04	0,74 \pm 0,13	1,37 \pm 0,33
ABE 3	1,33 \pm 0,10	0,59 \pm 0,06	0,73 \pm 0,14	1,49 \pm 0,36

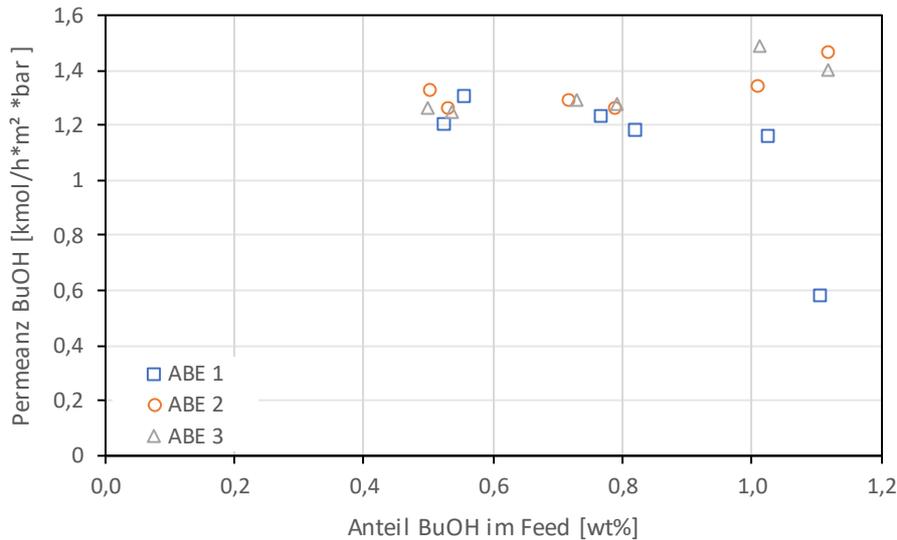


Abbildung 5-3: Permeanz von Butanol beim Einlaufprozess (POMS)

Auch die in Abbildung 5-4 dargestellte Permselectivität, also das Verhältnis zweier Permeanzen, zeigt ein ähnliches Verhalten. Sie ist auch unabhängig von der Feedzusammensetzung, und zeigt nur bei dem ersten Experiment der allerersten Versuchsreihe eine leichte Abweichung. Es ist wieder exemplarisch der Verlauf von Butanol zu sehen. Die Abbildungen für Aceton und Ethanol sind dem Anhang zu entnehmen (Abbildung 12-6 und Abbildung 12-7). Wie Tabelle 5-3 zu entnehmen ist, sinkt die Permselectivität für alle Substanzen über den Einlaufvorgang hinweg und das obwohl alle Permeanzen steigen. Allerdings steigt die Permeanz von Wasser am stärksten, weshalb die Permselectivität sinkt. Das deutet nochmals auf eine hydrophobe Schutzschicht hin. Durch das Einlaufen wird sie weggespült, wodurch die Membran hydrophiler wird, weshalb die Permeanz von Wasser deutlich steigt. Interessant ist, dass alle gemessenen Permselectivitäten (bis auf die von Butanol bei der ersten Versuchsreihe) unter einem Wert von eins liegen. Das bedeutet, dass die Membran am selektivsten für Wasser ist, was äußerst ungünstig für die Trennung ist.

Der Trennfaktor zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie die anderen, bereits betrachteten Parameter und sinkt leicht. Der Trennfaktor sinkt vermutlich auf Grund der steigenden Permeanz von Wasser. Auch die Trennfaktoren von Aceton und Ethanol beziehungsweise der Anreicherungsfaktor zeigen das gleiche Bild und sind daher im Anhang zu finden (Abbildung 12-8 bis Abbildung 12-12). Außerdem sind die Mittelwerte der Permselectivität und des Trennfaktors Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 zu entnehmen. Die Tabelle für den Anreicherungsfaktor ist im Anhang unter Tabelle 12-1 zu finden.

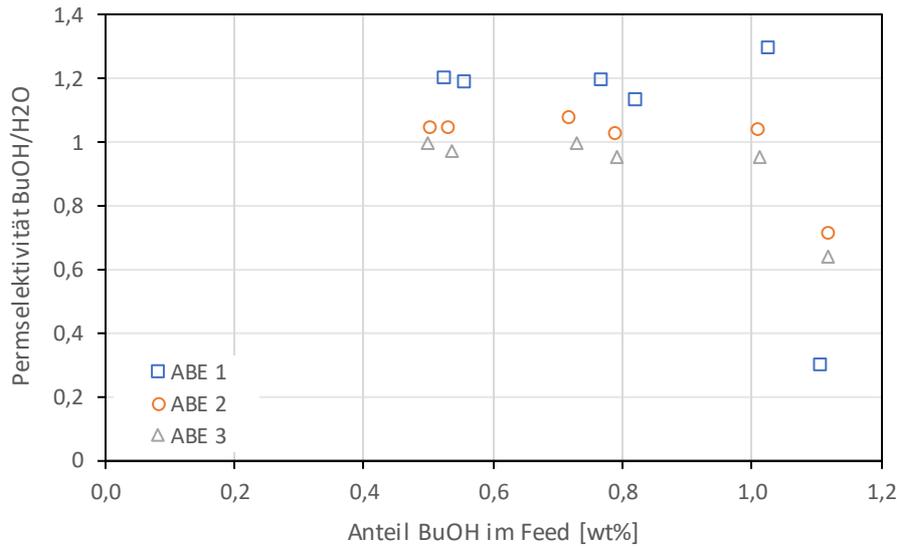


Abbildung 5-4: Permeabilität von Butanol zu Wasser beim Einlaufprozess

Tabelle 5-3: Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeabilität während der Einlaufversuche (POMS)

Permeabilität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
ABE 1	1,05 \pm 0,37	0,46 \pm 0,16	0,55 \pm 0,18
ABE 2	0,99 \pm 0,14	0,44 \pm 0,06	0,55 \pm 0,04
ABE 3	0,92 \pm 0,14	0,41 \pm 0,07	0,5 \pm 0,03

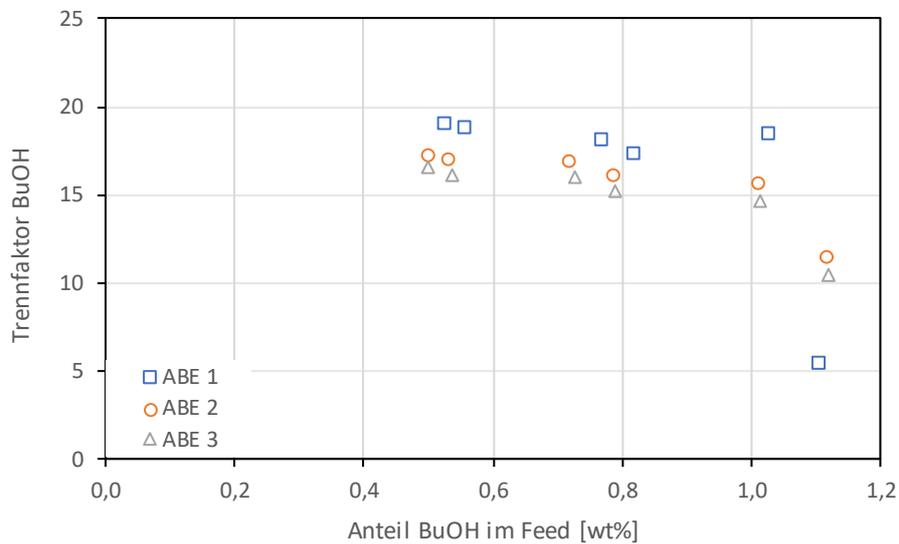


Abbildung 5-5: Trennfaktor Butanol beim Einlaufprozess (POMS)

Tabelle 5-4: Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors während der Einlaufversuche (POMS)

Trennfaktor α				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
ABE 1	16,70 \pm 5,53	25,24 \pm 8,43	6,00 \pm 1,81	0,07 \pm 0,05
ABE 2	16,18 \pm 2,2	24,17 \pm 3,26	6,07 \pm 0,38	0,06 \pm 0,01
ABE 3	15,21 \pm 2,27	22,93 \pm 3,69	5,60 \pm 0,34	0,06 \pm 0,01

5.2.2 PDMS

Auch bei dem Hohlfasermodule wird das Einlaufverhalten betrachtet. Da vorherige Module sensibel auf die verwendeten Lösungsmittel reagiert haben, wurde vor den Versuchen mit ABE eine Versuchsreihe mit Butanol durchgeführt. In Abbildung 5-8 ist der transmembrane Fluss von Butanol dargestellt. Dabei sticht vor allem die Versuchsreihe ABE 3 ins Auge. Die Konzentration im Feed ist wesentlich geringer. Bei dieser Versuchsreihe wurden die Proben in Vials mit einem geschlitzten Deckel gefüllt. Diese Deckel waren allerdings augenscheinlich nicht dicht (siehe Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7), weshalb es zu einer starken Verdunstung gekommen ist. Durch das undichte Vial konnte während der Lagerungszeit Substanz verdampfen. Die Effekte werden durch die Lagerung im Eiskasten bzw. Tiefkühler minimiert, da durch die gesenkte Temperatur der Dampfdruck aller Komponenten niedriger ist. Die Verluste sind auch nicht gleich für alle Komponenten, sondern den unterschiedlichen Dampfdrücken der Substanzen proportional. Daher ist dieser Effekt bei Aceton und Ethanol stärker zu sehen, da ihr Dampfdruck merklich höher liegt, siehe Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10. Bei Aceton sind eindeutig die stärksten Verluste zu sehen, was gut mit den Dampfdruckdaten übereinstimmt. Zumindest scheint der Verlust über alle sechs Experimente ähnlich stark aufzutreten, da weiterhin ein linearer Zusammenhang zwischen Fluss und Anteil im Feed festgestellt werden kann.

Außerdem springt einem das erste Experiment der Versuchsreihe ABE 1 ins Auge. Hier konnte das Permeat nicht ausgewertet werden. Daher ist der Punkt in allen weiteren Diagrammen null gesetzt.



Abbildung 5-6: Geschlitzte Vials



Abbildung 5-7: Unterseite der geschlitzten Vials nach Verwendung

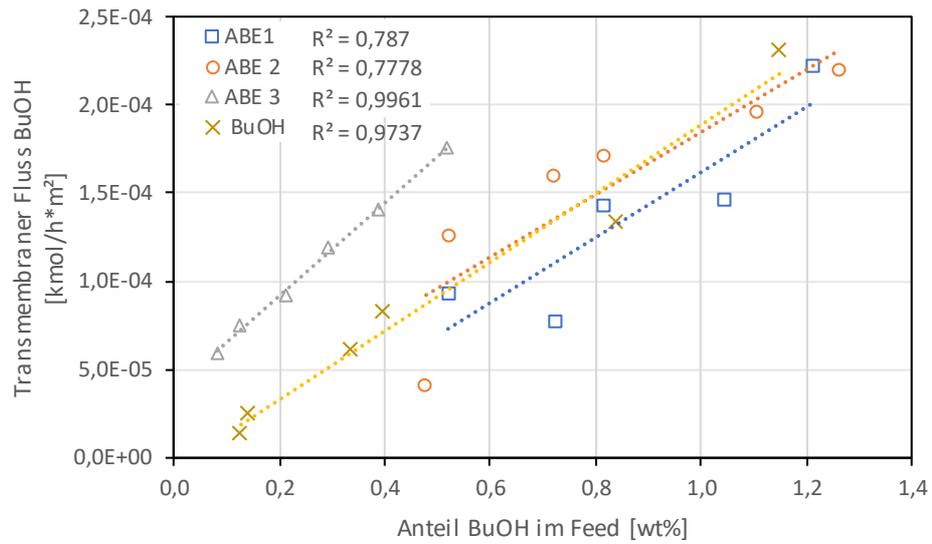


Abbildung 5-8: Transmembraner Fluss von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS)

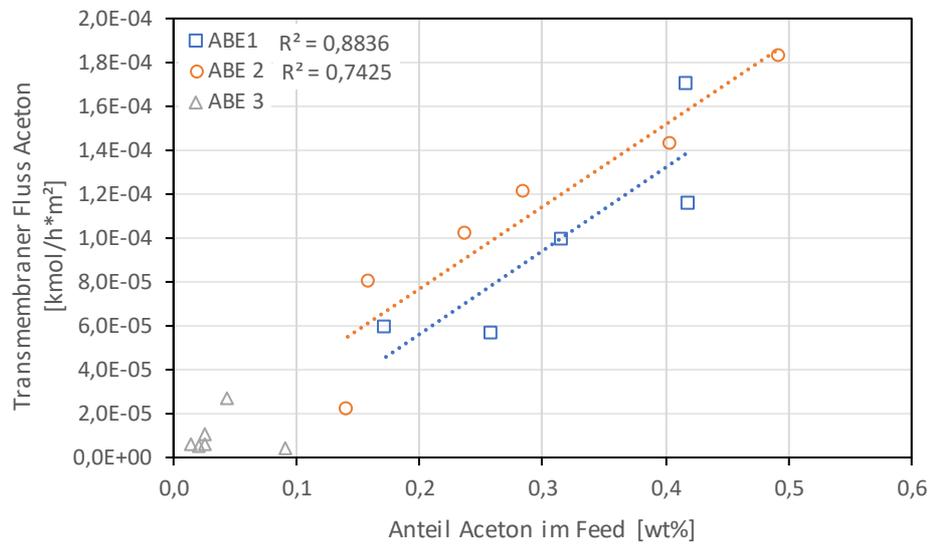


Abbildung 5-9: Transmembraner Fluss von Aceton beim Einlaufprozess (PDMS)

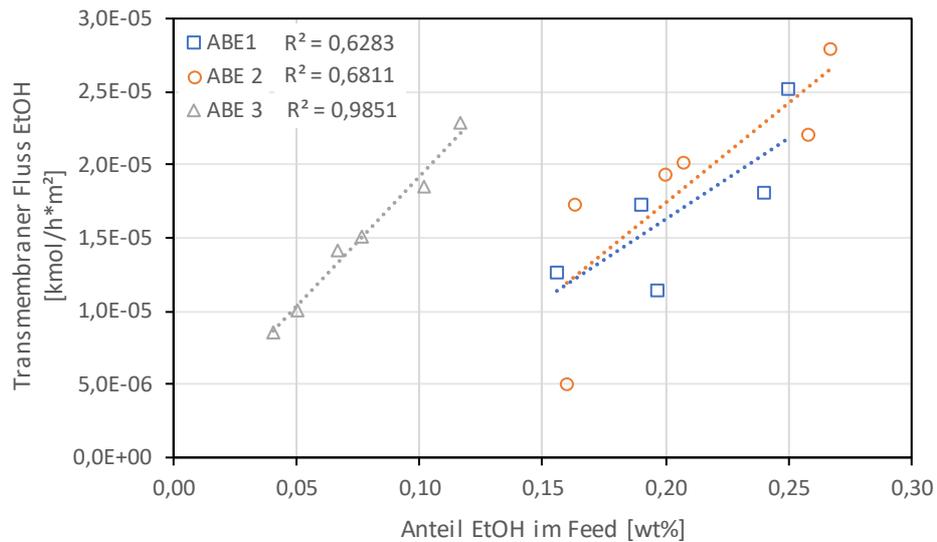


Abbildung 5-10: Transmembraner Fluss von Ethanol beim Einlaufprozess (PDMS)

Bei allen weiteren Diagrammen wird die Versuchsreihe ABE 3 exkludiert, da die Werte nicht mit den anderen Versuchsreihen korrelieren. Glücklicherweise wurden die Proben direkt nach den Experimenten auch mit dem GC gemessen. Wie man in Abbildung 5-11 sieht, ist der Fluss der dritten Versuchsreihe sehr ähnlich der der zweiten, weshalb davon ausgegangen wird, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine merkliche Verdunstung stattgefunden hat.

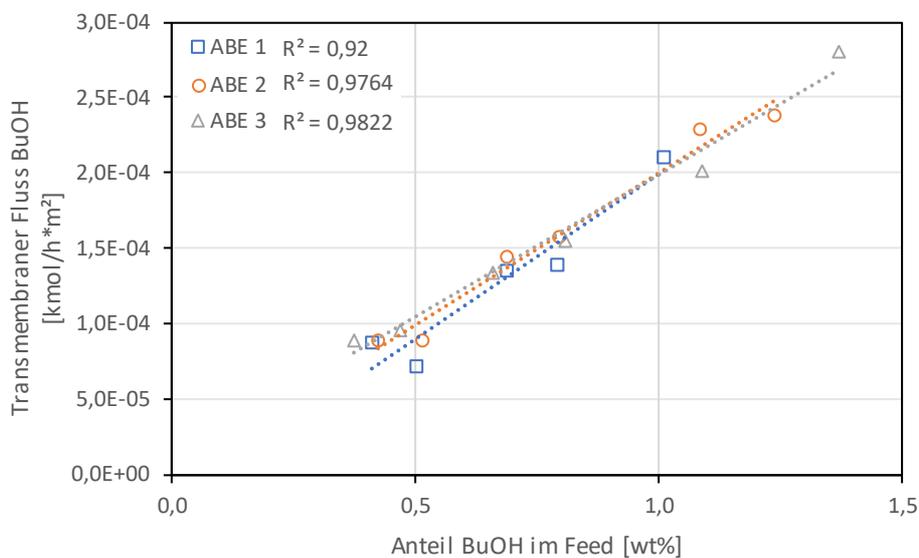


Abbildung 5-11: Transmembraner Fluss von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

In Abbildung 5-12 werden nun die Ergebnisse der Butanol GC-FID-Messungen mit denen der HPLC verglichen. Wie man sieht, zeigen die Messungen einen ähnlichen Trend. Auch für Aceton (Abbildung 12-13) und Ethanol (Abbildung 5-13) bestätigt sich dies. Aus diesem Grund werden bei den Proben, bei denen es zu Verdunstungsverlusten gekommen ist, die Daten der GC verwendet, aber natürlich sind die Ergebnisse der HPLC in Anhang einzusehen (Abbildung 12-23 bis Abbildung 12-34)

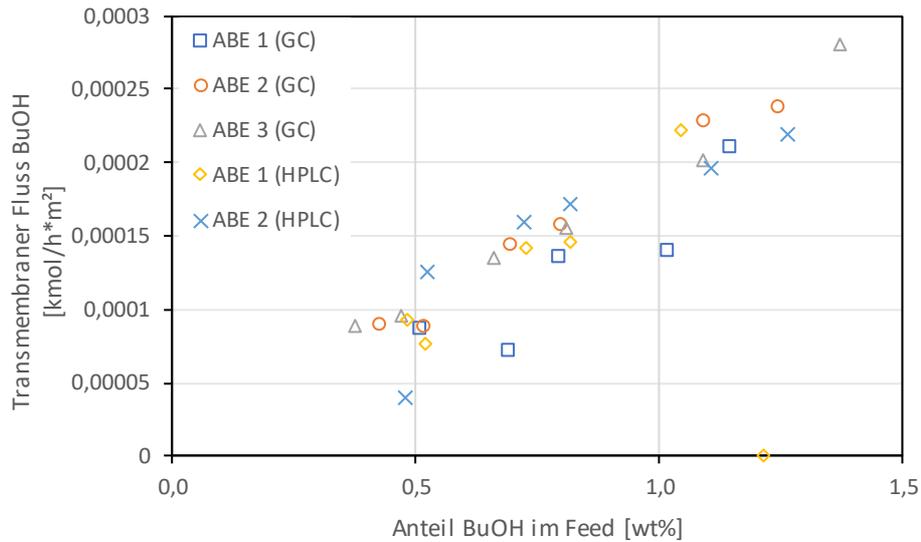


Abbildung 5-12: Vergleich der GC-HPLC Daten anhand des transmembranen Flusses von Butanol (PDMS)

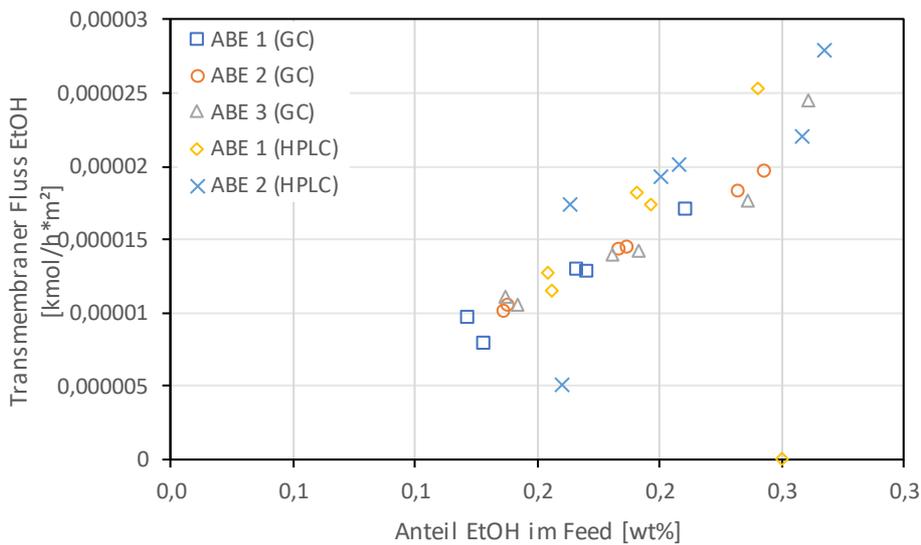


Abbildung 5-13: Vergleich der GC-HPLC Daten anhand des transmembranen Flusses von Ethanol (PDMS)

Tabelle 5-5: Transmembraner Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung während der Einlaufversuche und dessen Reststandardabweichung (PDMS), gemessen mit GC-FID

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O
ABE 1	1,99E-04 ±1,78E-05	1,93E-04 ±7,74E-06	1,60E-05 ±9,84E-07	2,66E-03 ±2,27E-04
ABE 2	2,00E-04 ±1,12E-05	2,02E-04 ±1,38E-06	1,58E-05 ±2,03E-07	3,35E-03 ±5,56E-04
ABE 3	1,98E-04 ±1,08E-05	1,96E-04 ±7,26E-06	1,61E-05 ±1,73E-06	4,15E-03 ±1,37E-03

Wie man in Tabelle 5-5 sieht bleibt hier der Fluss des ABEs von der Versuchsreihe ABE1 bis ABE3 in etwa gleich, während der Fluss von Wasser zunimmt. Auch hier ist ein Effekt des Einlaufens zu

erkennen. Möglicherweise ist auch hier eine Schutzschicht vorhanden, die sich bei den Experimenten löst und somit die Durchlässigkeit der Membran für Wasser erhöht.

Die Permeanz von Butanol während des Einlaufens ist, wie auch bei der POMS Membran, relativ konstant und somit unabhängig von der Zusammensetzung des Feeds, siehe Abbildung 5-14. Der Einfluss des Einlaufens scheint hier allerdings schwächer zu sein als bei der POMS Membran, da über die Versuchsreihen hinweg nur ein sehr geringer Anstieg der Permeanz feststellbar ist. Der Verlauf für Ethanol und Aceton sieht sehr ähnlich aus und ist daher dem Anhang unter Abbildung 12-14 und Abbildung 12-15 zu entnehmen. Die Mittelwerte sind wiederum in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Wie dieser zu entnehmen ist, zeigt die Membran die höchste Permeanz für Butanol. Das bedeutet, dass die Membran in dieser Hinsicht gut für die Trennaufgabe geeignet ist, da Butanol das Hauptprodukt ist. Die Permeanzen für Aceton und Ethanol sind niedriger als die von Wasser, weshalb die Anreicherung dieser Komponenten nicht von der Membran verstärkt wird. Dies lässt sich leicht der Tabelle 5-7 entnehmen.

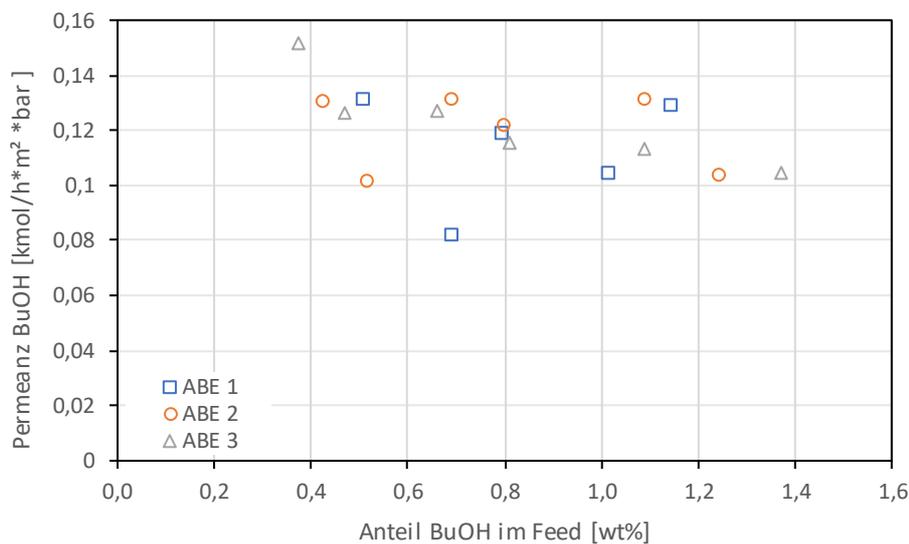


Abbildung 5-14: Permeanz von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 5-6: Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz während der Einlaufversuche (PDMS), gemessen mit GC-FID

Permeanz [kmol/h*m²*bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
ABE 1	0,11 \pm 0,02	0,05 \pm 0,005	0,03 \pm 0,004	0,05 \pm 0,005
ABE 2	0,12 \pm 0,01	0,05 \pm 0,003	0,04 \pm 0,001	0,06 \pm 0,02
ABE 3	0,12 \pm 0,02	0,05 \pm 0,002	0,04 \pm 0,003	0,07 \pm 0,04

Die Selektivität zeigt einen sehr ähnlichen Trend wie die Permeanz. Abbildung 5-15 stellt die Permselectivität von Butanol gegenüber Wasser dar. Ein durchschnittlicher Wert von etwa zwei zeigt hier an, dass Butanol eine doppelt so hohe Affinität (Selektivität) zur Membran hat. Die Abbildungen für Aceton und Ethanol lassen sich unter Abbildung 12-16 und Abbildung 12-17 dem Anhang entnehmen.

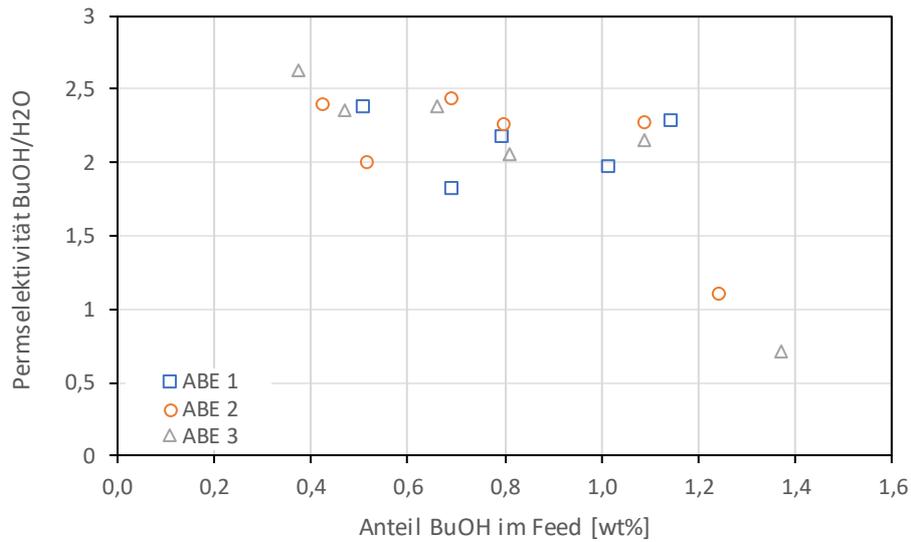


Abbildung 5-15: Permeabilität von Butanol zu Wasser beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 5-7: Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeabilität während der Einlaufversuche (PDMS), gemessen mit GC-FID

Permeabilität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
ABE 1	2,13 \pm 0,23	0,87 \pm 0,01	0,65 \pm 0,01
ABE 2	2,08 \pm 0,5	0,83 \pm 0,15	0,61 \pm 0,11
ABE 3	2,05 \pm 0,69	0,78 \pm 0,23	0,58 \pm 0,15

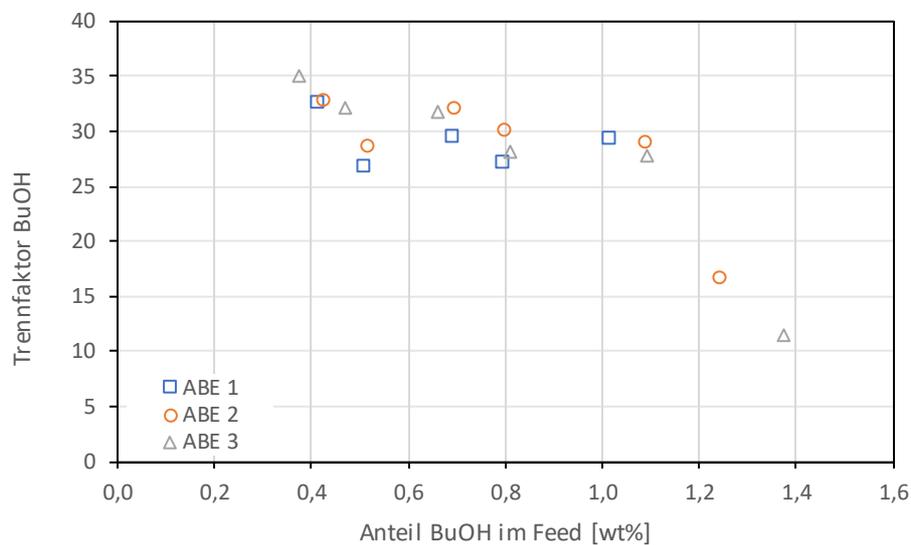


Abbildung 5-16: Trennfaktor von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 5-8: Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktor während der Einlaufversuche (PDMS), gemessen mit GC-FID

Trennfaktor α				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
ABE 1	29,2 \pm 2,32	44,12 \pm 1,29	7,03 \pm 0,25	0,03 \pm 0,002
ABE 2	28,27 \pm 5,9	41,75 \pm 7,19	6,55 \pm 1,22	0,04 \pm 0,01
ABE 3	27,76 \pm 8,43	39,55 \pm 10,8	6,26 \pm 1,56	0,04 \pm 0,02

Wie auch bei der POMS-Membran zu sehen ist, sinkt der Trennfaktor leicht während des Einlaufprozesses. Wie sehr dieser Trend auf das Einlaufen zurückführbar ist, ist allerdings schwer zu erkennen. Denn wenn man Abbildung 5-16 betrachtet, so scheint es logisch, dass der Trennfaktor der zweiten und dritten Versuchsreihe etwas geringere Werte aufweist, da hier die jeweils ersten Experimente sehr geringe Trennfaktoren liefern. Dieser Effekt könnte, wie bereits erwähnt, durch Wasserreste in der Anlage zustande kommen. Insgesamt scheint der Trennfaktor aber relativ unabhängig von der Feedzusammensetzung zu sein und sich durch das Einlaufen und die Belastung durch die Lösungsmittel nur gering zu verändern. Die höchsten Werte werden für Aceton gemessen, was realistisch erscheint, da sich der Trennfaktor nach Formel 2-8 aus der Selektivität und dem Flüssigdampfgleichgewicht zusammensetzt. Nun ist die Permselectivität für Aceton gegenüber Wasser nicht so groß, allerdings wird der Trennfaktor durch den hohen Dampfdruck von Aceton stark positiv beeinflusst.

Der Verlauf des Anreicherungsfaktor ist dem des Trennfaktors sehr ähnlich und wird daher hier nicht gezeigt, er ist jedoch im Anhang unter Abbildung 12-32 bis Abbildung 12-34 und Tabelle 12-2 einzusehen.

5.3 Einfluss von Glucose

Der Einfluss von Glucose (siehe Abbildung 5-17) auf die Versuchsreihen wird bei drei unterschiedlichen Konzentrationen von 50 g/l, 75 g/l und 100 g/l gemessen. Bei bisherigen Versuchsreihen (Martin Miltner, Florian Kirchbacher, Walter Wukovits, Michael Harasek, Anton Friedl) wurde erst bei sehr hohen Konzentrationen von 200 g/l ein reversibler, negativer Effekt auf den Fluss festgestellt. Nun soll festgestellt werden, ob die hier betrachteten Membranen ein ähnliches Verhalten aufweisen. Die Ergebnisse werden auch mit der letzten Versuchsreihe des Einlaufens verglichen, um einen direkten Vergleich mit Experimenten ganz ohne Glucose anstellen zu können.

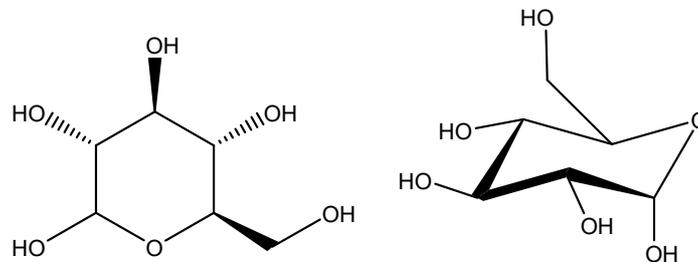


Abbildung 5-17: Chemische Struktur von D-Glucose

5.3.1 POMS

Zuerst wird wieder der transmembrane Fluss betrachtet. Wie in Abbildung 5-18 zu sehen ist, scheint die Glucose hier einen Einfluss auf den Fluss zu haben. Der lineare Zusammenhang zwischen der Feedkonzentration und dem Fluss bleibt zwar nach wie vor bestehen, allerdings sieht man eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Flüssen bei höheren Glucosekonzentrationen. Auch bei Aceton ist der gleiche Trend festzustellen, siehe Abbildung 12-35. Eine mögliche Erklärung für das Absinken des Flusses durch die Membran für alle Feedkomponenten ist eine Anreicherung der Glucose an der Membran und eine dadurch entstehende negative Polarisierung. Alle Komponenten bis auf Glucose gelangen durch die Membran und werden daher an der Membran angereichert, während die Glucose zurückbleibt. Glucose gelangt nicht durch die Membran, da sie keinen Dampfdruck besitzt und somit ist auch die Triebkraft für die Pervaporation nicht gegeben.

Gegen die Theorie spricht jedoch, dass nicht sehr viel Permeat abgezogen wird und ein relativ hoher Feedfluss herrscht. Eine Möglichkeit diese Theorie zu testen, ist, den Feedstrom zu verändern. Wenn das Absinken des Flusses auf eine Polarisation zurückführbar ist, dann müsste der Effekt größer werden, wenn der Feedstrom gesenkt wird bzw. kleiner bei einem größeren Fluss.

Bei Ethanol wird bei der ersten Versuchsreihe ein negativer Fluss gemessen. Dieses Ergebnis ergibt keinen Sinn, da ein negativer Fluss nicht möglich ist. Allerdings werden die Ergebnisse für Ethanol aus einer Differenz des Ethanol-Aceton-Peaks im Brechungsindexdetektor und des Aceton-Peaks im UV/Vis-Detektor errechnet. Bei einem sehr großen Aceton-Peak kann somit eine negative Fläche für Ethanol erhalten werden. Dieser Fall ist allerdings nur bei einer einzigen Versuchsreihe aufgetreten. Die Werte sind trotzdem in den Tabelle 5-9 bis Tabelle 5-12 einzusehen. Aus Abbildung 12-36 wurde die Messung jedoch entfernt, da der Trend der Experimente sonst schwerer zu erkennen ist. Der Fluss von Wasser ist hingegen, wie erwartet, über die ganze Versuchsreihe unabhängig von dem Wasseranteil im Feed, jedoch ist auch hier ein sinkender Fluss mit ansteigender Glucosekonzentration festzustellen (siehe Abbildung 12-37 und Tabelle 5-9). Dabei ist aber festzuhalten, dass keine Glucose ins Permeat gelangt. Da Glucose keinen Dampfdruck besitzt, ist auch die Triebkraft für die Pervaporation nicht gegeben. Deshalb können auch kein Fluss und keine weiteren Parameter für Glucose berechnet werden.

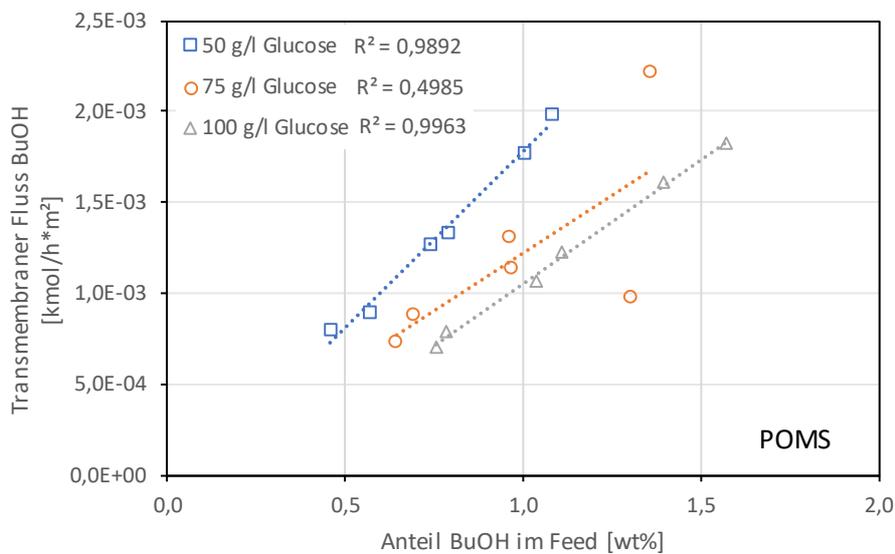


Abbildung 5-18: Einfluss der Glucose auf den transmembranen Fluss von Butanol (POMS)

Tabelle 5-9: Einfluss der Glucose auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (POMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H2O
reines ABEW	2,76E-03 ±9,57E-05	2,64E-03 ±1,81E-04	3,19E-04 ±3,91E-05	8,01E-02 ±9,69E-03
50g/l Glucose	1,77E-03 ±5,45E-05	2,09E-03 ±5,77E-05	-9,56E-04 ±1,15E-04	3,64E-02 ±3,61E-03
75g/l Glucose	1,23E-03 ±4,22E-04	1,46E-03 ±3,64E-04	1,89E-04 ±5,81E-05	6,83E-02 ±1,31E-02
100g/l Glucose	1,05E-03 ±3,04E-05	1,15E-03 ±5,89E-05	1,53E-04 ±1,08E-05	4,87E-02 ±2,38E-03

Die Flüsse für Aceton und Ethanol sind in Abbildung 12-35 und Abbildung 12-36 abgebildet und zeigen ein sehr ähnliches Bild. Nur der Fluss von Wasser zeigt das gewohnte Bild von einer konstanten Permeanz, siehe Abbildung 12-37. In Abbildung 5-19 ist die Permeanz gegen den Anteil von Butanol im Feed aufgetragen und auch hier ist der Trend von abnehmender Leistungsfähigkeit der Membran mit steigender Glucosekonzentration klar zu erkennen.

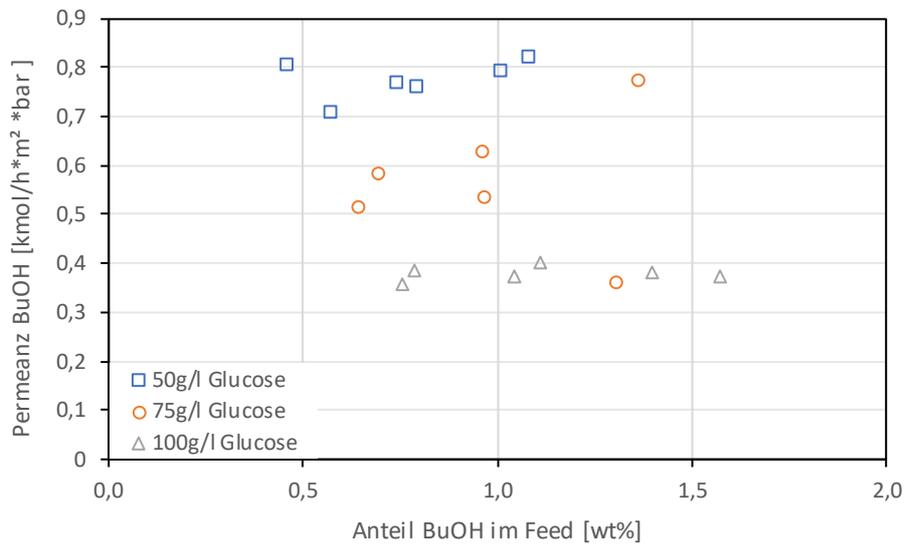


Abbildung 5-19: Einfluss der Glucose auf die Permeanz von Butanol (POMS)

Tabelle 5-10: Einfluss der Glucose auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (POMS)

	Permeanz [kmol/h*m²*bar]			
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	1,33 \pm 0,10	0,59 \pm 0,06	0,73 \pm 0,14	1,49 \pm 0,36
50g/l Glucose	0,77 \pm 0,04	0,43 \pm 0,03	-0,66 \pm 0,33	1,20 \pm 0,13
75g/l Glucose	0,56 \pm 0,14	0,30 \pm 0,07	0,40 \pm 0,09	1,10 \pm 0,28
100g/l Glucose	0,38 \pm 0,02	0,19 \pm 0,01	0,26 \pm 0,02	1,28 \pm 0,1

Der Tabelle 5-10 ist zu entnehmen, dass Butanol nach Wasser die höchste Permeanz aufweist. Dass Wasser die höchste Permeanz zeigt, ist an sich nicht ideal, da eine Membran gesucht wird, die eine möglichst kleine Affinität zu Wasser und eine möglichst große zu den Lösungsmitteln aufweist. Butanol weist jedoch die zweit-höchste Permeanz auf, was gut ist, da Butanol ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist. Auch die Permeanz von Ethanol und Aceton ist wesentlich kleiner als die von Wasser, was noch deutlicher in Tabelle 5-11 zu sehen ist. Alle drei Lösungsmittel weisen eine Permelektivität von kleiner eins aus, was bedeutet, dass die Membran eine höhere Affinität zu Wasser aufweist als zu den Lösungsmitteln. Wegen des Dampfdrucks und der günstigen Aktivitätskoeffizienten, kommt es trotzdem zu einer Anreicherung im Permeat. Nichtsdestotrotz wäre es wünschenswert, eine Membran zu verwenden, die zumindest für Butanol eine Permelektivität von größer eins zeigt. Der negative Einfluss der Glucose ist auch bei der Permelektivität zu erkennen, wie auch in Abbildung 12-38 und Abbildung 12-39 anhand des Verlaufs von Aceton und Ethanol zu sehen ist.

Tabelle 5-11: Einfluss der Glucose auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität (POMS)

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	0,92 \pm 0,14	0,41 \pm 0,07	0,5 \pm 0,03
50g/l Glucose	0,65 \pm 0,06	0,36 \pm 0,02	-0,53 \pm 0,22
75g/l Glucose	0,53 \pm 0,09	0,28 \pm 0,06	0,38 \pm 0,09
100g/l Glucose	0,3 \pm 0,03	0,15 \pm 0,02	0,21 \pm 0,02

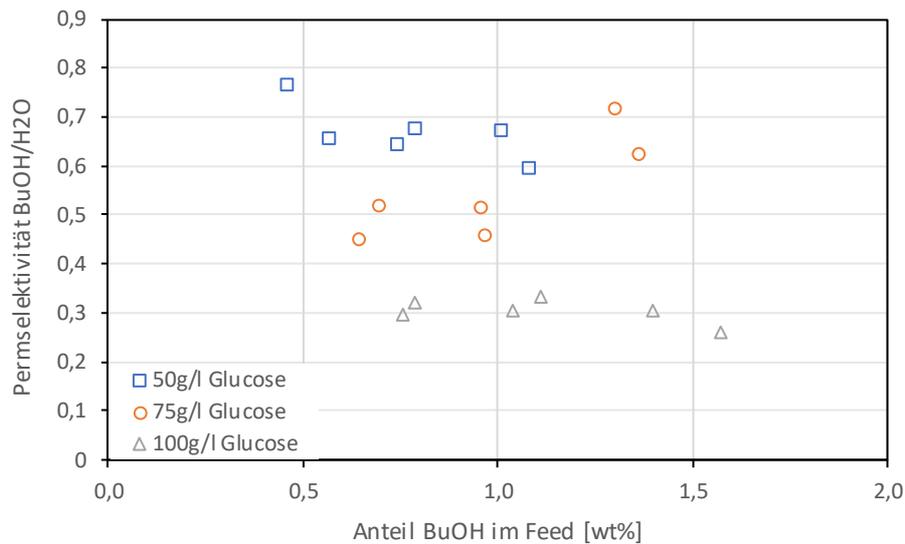


Abbildung 5-20: Einfluss der Glucose auf die Permselectivität von Butanol zu Wasser (POMS)

Der Trennfaktor zeigt auch ein sehr ähnliches Bild mit dem geringsten Wert für ABE bei den höchsten Glucosekonzentrationen, siehe Abbildung 5-21, Abbildung 12-43, Abbildung 12-44 sowie Tabelle 5-12. Nur der Trennfaktor von Wasser steigt. Das ist interessant, da weder der Fluss noch die Permeanz von Wasser steigt. Es liegt also vermutlich daran, dass mehr Wasser im Vergleich zu ABE durch die Membran gelangt, was bedeutet, dass die Lösungsmittel stärker vom Einfluss der Glucose betroffen sind als das Wasser. Der Anreicherungsfaktor bestätigt diesen Trend weiterhin und ist im Anhang in Abbildung 12-45 bis Abbildung 12-47 und Tabelle 12-3 abgebildet.

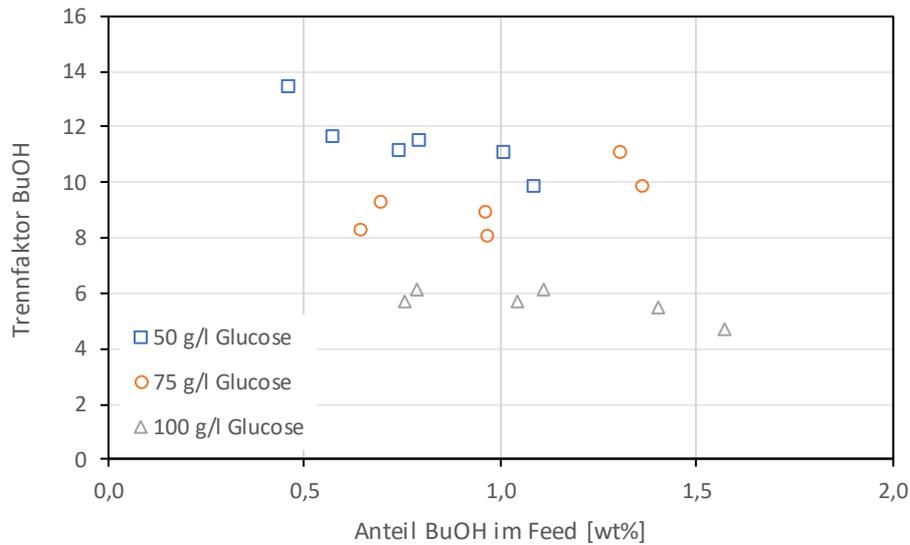


Abbildung 5-21: Einfluss der Glucose auf den Trennfaktor von Butanol (POMS)

Tabelle 5-12: Einfluss der Glucose auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (POMS)

Trennfaktor α				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	15,21 \pm 2,27	22,93 \pm 3,69	5,6 \pm 0,34	0,06 \pm 0,010
50g/l Glucose	11,48 \pm 1,17	20,61 \pm 1,48	-7,85 \pm 3,47	0,28 \pm 0,02
75g/l Glucose	9,28 \pm 1,11	16,37 \pm 3,11	4,4 \pm 0,81	0,22 \pm 0,04
100g/l Glucose	5,64 \pm 0,51	9,27 \pm 0,97	2,59 \pm 0,3	1,03 \pm 0,10

5.3.2 PDMS

Die PDMS-Membran weist ein deutlich anderes Bild auf, als die zuvor betrachtete POMS-Membran. Abbildung 5-22 zeigt eindeutig, dass die zugesetzte Glucose kaum einen negativen Effekt auf den Butanolfluss hat. Die Versuchsreihe mit 100 g/l Glucose zeigt sogar einen etwas höheren Fluss als die anderen drei Versuchsreihen. Allerdings ist kein Trend in eine Richtung zu erkennen, da die Versuchsreihe mit 75 g/l den niedrigsten Fluss zeigt. Ethanol zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie Butanol, mit jeweils dem höchsten Fluss bei 100 g/l, gefolgt von 50 g/l und anschließend 75 g/l, siehe Abbildung 12-48. Bei Aceton werden etwas höhere Flüsse bei 75 g/l gemessen, siehe Abbildung 5-23. Interessant ist, dass die Steigerungen der Geraden, bei den drei Versuchsreihen unterschiedlich sind. Theoretisch gesehen würde die Veränderung der Steigerung bedeuten, dass der Einfluss der Feedkonzentration auf den Fluss bei höheren Glucosekonzentrationen höher ist. Die Werte und Reststandardabweichungen der Flüsse sind Tabelle 5-13 zu entnehmen und weisen wie erwartet die höchsten Flüsse für Wasser, gefolgt von Butanol, Aceton und schlussendlich Ethanol, auf. Weiters sieht man, dass die Werte bei den verschiedenen Glucosekonzentrationen sich zwar nur wenig unterscheiden, aber trotzdem niedriger sind als ohne Glucose. Das deutet eventuell auf einen kleinen negativen Effekt der Glucose auf den Fluss hin, der allerdings unabhängig von der Glucosekonzentration ist, zumindest im betrachteten Bereich. Dieser Einfluss wirkt sich auf alle Substanzen aus, selbst der Fluss von Wasser durch die Membran nimmt etwas ab. Ähnlich wie bei der POMS-Membran könnte also die Glucose eine negative Feedkopplung bewirken, nur ist sie wesentlich weniger stark ausgeprägt. Das könnte auf den Fakt zurückgeführt werden, dass der Fluss durch die Membran wesentlich niedriger ist und somit die Polarisierung wesentlich weniger ausgeprägt ist.

Tabelle 5-13: Einfluss der Glucose auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (PDMS), gemessen mit GC-FID

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O
reines ABEW	1,98E-04 ±1,08E-05	1,96E-04 ±7,26E-06	1,61E-05 ±1,73E-06	4,15E-03 ±1,37E-03
50g/l Glucose	1,67E-04 ±9,61E-06	7,87E-05 ±1,52E-05	1,36E-05 ±8,97E-07	3,04E-03 ±3,89E-04
75g/l Glucose	1,55E-04 ±1,54E-05	1,26E-04 ±1,53E-05	1,28E-05 ±1,30E-06	2,84E-03 ±1,71E-04
100g/l Glucose	2,09E-04 ±3,43E-06	1,57E-04 ±6,43E-06	1,67E-05 ±2,48E-07	3,12E-03 ±8,99E-05

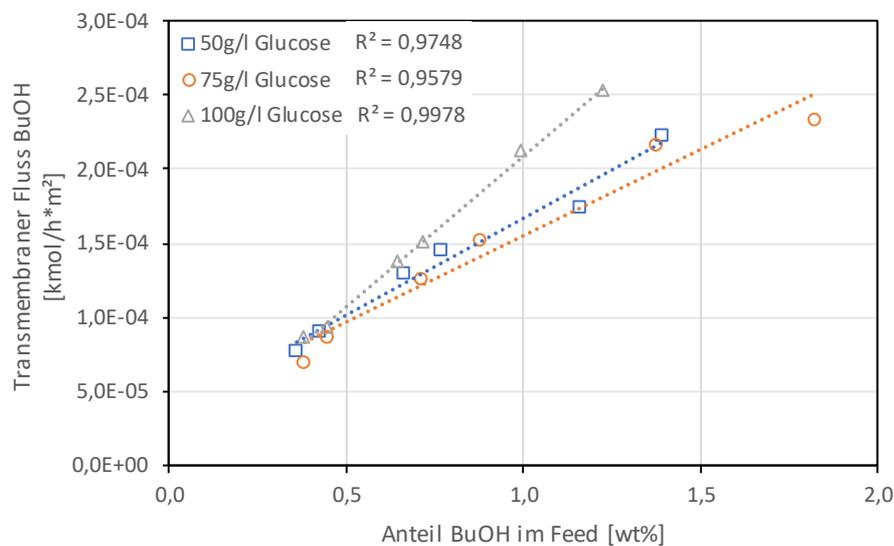


Abbildung 5-22: Einfluss der Glucose auf den transmembranen Fluss von Butanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

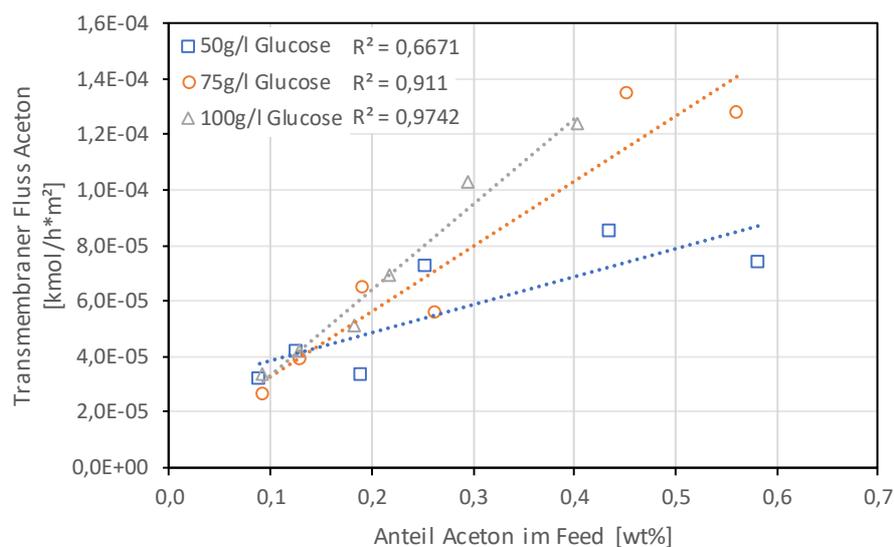


Abbildung 5-23: Einfluss der Glucose auf den transmembranen Fluss von Aceton (PDMS), gemessen mit GC-FID

Die Permeanzen von Butanol, Ethanol und Aceton sind in Abbildung 5-24, Abbildung 5-25 und Abbildung 12-49 dargestellt. Hinsichtlich des Einflusses von Glucose zeigt sich auch hier kein Trend. Die

Ergebnisse und Diskussion

Versuchsreihe bei 100 g/l Glucose zeigt auch hier etwas höhere Werte, aber der Unterschied ist, besonders unter Berücksichtigung der Standardabweichung (siehe Tabelle 5-14), kaum merklich. Auch der Trend der steigenden Permeanz mit niedrigeren Feedkonzentrationen ist interessant, aber nicht stark ausgeprägt. Hier lässt sich auch kein Unterschied zu der Versuchsreihe ohne Glucose feststellen.

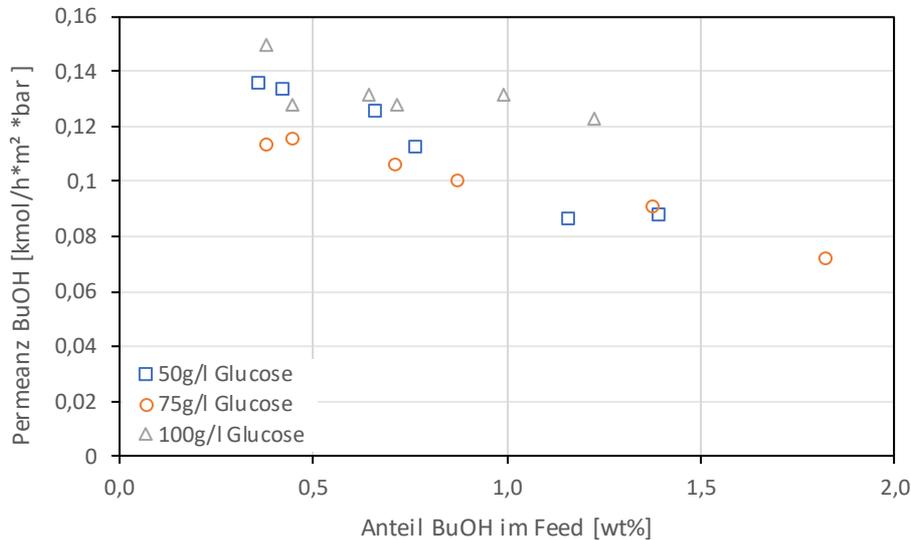


Abbildung 5-24: Einfluss der Glucose auf die Permeanz von Butanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

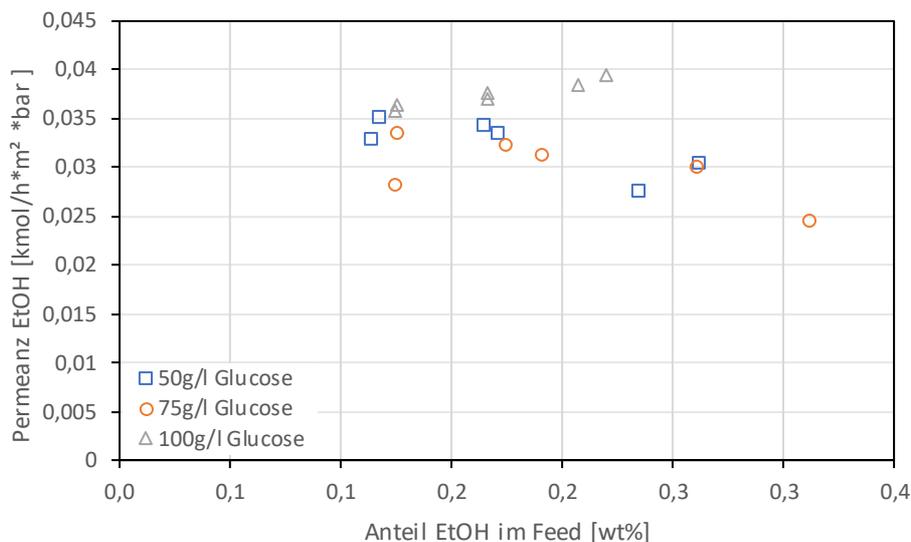


Abbildung 5-25: Einfluss der Glucose auf die Permeanz von Ethanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 5-14: Einfluss der Glucose auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (PDMS), gemessen mit GC-FID

	Permeanz [kmol/h*m²*bar]			
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	0,12 \pm 0,02	0,05 \pm 0,002	0,04 \pm 0,003	0,07 \pm 0,04
50g/l Glucose	0,11 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01	0,03 \pm 0,003	0,06 \pm 0,01
75g/l Glucose	0,10 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01	0,03 \pm 0,003	0,06 \pm 0,01
100g/l Glucose	0,13 \pm 0,01	0,04 \pm 0,004	0,04 \pm 0,001	0,06 \pm 0,01

Auch alle weiteren betrachteten Größen zeigen einen sehr ähnlichen Trend. Sie zeigen erhöhte Werte bei niedrigeren Anteilen von Butanol im Feed und keinen Trend hinsichtlich des Einflusses von Glucose.

In Abbildung 5-26 und Abbildung 5-27 sind exemplarisch die Permeanz bzw. der Trennfaktor von Butanol dargestellt, die restlichen Substanzen sind im Anhang aufgeführt (Abbildung 12-50 bis Abbildung 12-53). Die Tabelle 5-15 und Tabelle 5-16 enthalten die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen. Der Anreicherungsfaktor ist in Abbildung 12-54 bis Abbildung 12-56 und Tabelle 12-4 zu finden.

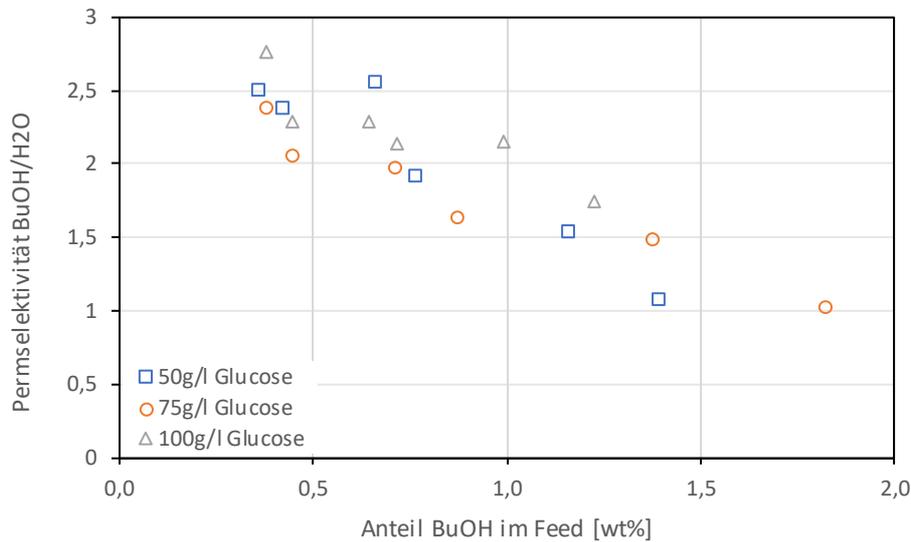


Abbildung 5-26: Einfluss der Glucose auf die Permeaktivität von Butanol zu Wasser (PDMS), gemessen mit GC-FID

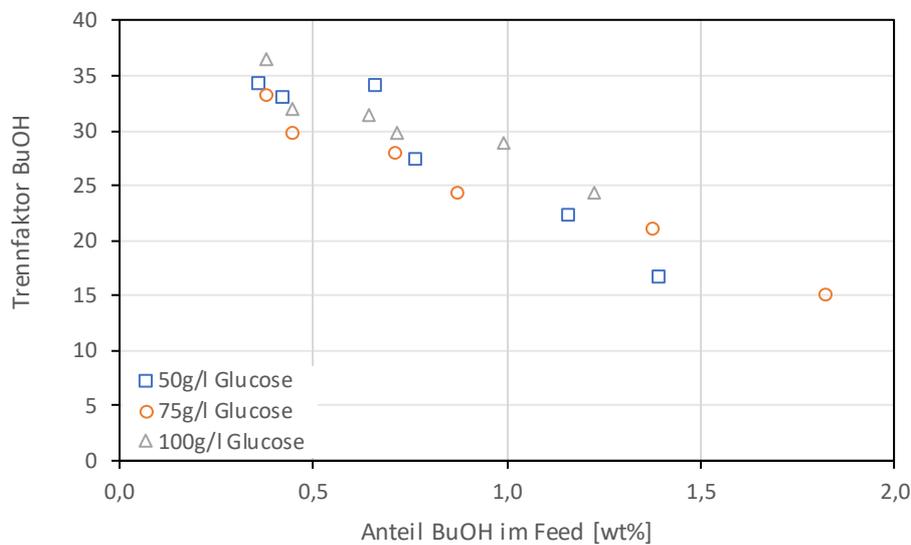


Abbildung 5-27: Einfluss der Glucose auf den Trennfaktor von Butanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 5-15: Einfluss der Glucose auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeaktivität (PDMS), gemessen mit GC-FID

	Permeaktivität		
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	2,05 \pm 0,69	0,78 \pm 0,23	0,58 \pm 0,15
50g/l Glucose	2,00 \pm 0,6	0,53 \pm 0,25	0,56 \pm 0,12
75g/l Glucose	1,76 \pm 0,48	0,60 \pm 0,17	0,52 \pm 0,1
100g/l Glucose	2,23 \pm 0,33	0,67 \pm 0,12	0,63 \pm 0,04

Tabelle 5-16: Einfluss der Glucose auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (PDMS), gemessen mit GC-FID

Trennfaktor				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	27,76 \pm 8,43	39,55 \pm 10,80	6,26 \pm 1,56	0,04 \pm 0,02
50g/l Glucose	27,91 \pm 7,24	28,54 \pm 12,73	6,23 \pm 1,3	0,05 \pm 0,02
75g/l Glucose	25,17 \pm 6,49	31,88 \pm 8,95	5,8 \pm 1,22	0,05 \pm 0,01
100g/l Glucose	30,44 \pm 4,05	35,35 \pm 6,02	6,86 \pm 0,6	0,04 \pm 0,003

5.4 Einfluss von Ammoniumchlorid

Der Zusatz verschiedener Salze zur Fermentationsbrühe ist oft notwendig, um ein ungestörtes Wachstum der Bakterien zu sichern. Es werden meist Mischungen aus verschiedensten Salzen verwendet, um die Mikroorganismen mit gut zugänglichen Nährstoffen und Spurenelementen, wie zum Beispiel Stickstoff, Phosphat und Schwefel oder Kobalt, Mangan und Nickel, zu versorgen. Kießlich et al. haben bei der ABE-Fermentation etwa unter anderem KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeSO_4 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ der Fermentationsbrühe zugesetzt. (Kießlich et al. 2017, S.81) Da dies jedoch ein relativ komplexer Mix ist und die Zusammensetzung auch variiert, wurde beschlossen, Ammoniumchlorid (NH_4Cl) als Vertreter für Nährsalze generell zu betrachten. Ammoniumchlorid wird dabei gewählt, da es relativ kostengünstig, leicht in der Handhabung und relativ ungefährlich ist, sofern es nicht in die Augen gelangt oder verschluckt wird (Carl Roth GmbH + Co KG). Außerdem wird in einer Studie der Università degli studi di Napoli Federico II Ammoniumchlorid als höchst dosiertes Salz bei einer ABE Fermentation genannt. Der angegebene Gehalt beträgt etwa 2 g/l Ammoniumchlorid und insgesamt wurde eine Nährsalzkonzentration von 3 g/l verwendet (Milter 2017). Aus diesem Grund wurde der Bereich von 2-4 g/l in dieser Arbeit untersucht.

5.4.1 POMS

In Gegensatz zur Glucose zeigt der Einsatz von Ammoniumchlorid keinen Einfluss auf die Membran. Die transmembranen Flüsse der drei Versuchsreihen sind nahezu ident für alle drei betrachteten Konzentrationen und zeigen einen linearen Zusammenhang mit der Feedzusammensetzung, siehe Abbildung 5-28 sowie Abbildung 12-57 und Abbildung 12-58. Auch die Werte für den Fluss in Tabelle 5-17 sind sehr ähnlich den Flüssen mit reinen ABEW.

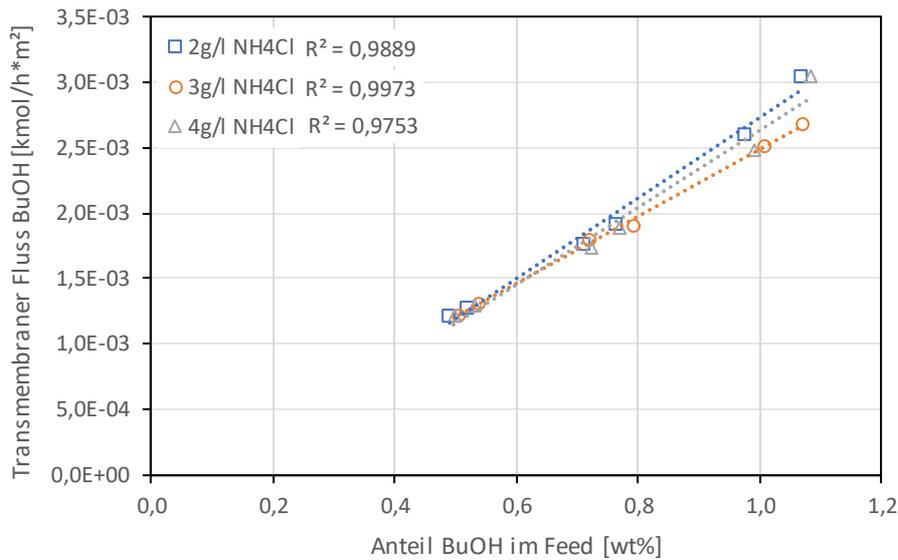


Abbildung 5-28: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss von Butanol (POMS)

Tabelle 5-17: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (POMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H2O
reines ABEW	2,76E-03 ±9,57E-05	2,64E-03 ±1,81E-04	3,19E-04 ±3,91E-05	8,01E-02 ±9,69E-03
2 g/l NH₄Cl	2,74E-03 ±8,55E-05	2,78E-03 ±1,13E-04	3,16E-04 ±2,22E-05	8,21E-02 ±9,79E-03
3 g/l NH₄Cl	2,49E-03 ±3,49E-05	2,48E-03 ±7,64E-05	3,06E-04 ±1,48E-05	6,55E-02 ±3,21E-03
4 g/l NH₄Cl	2,64E-03 ±1,25E-04	2,60E-03 ±1,04E-04	3,03E-04 ±2,95E-05	6,90E-02 ±5,42E-03

Die Permeanz zeigt ein nahezu unabhängiges Verhalten von der Feedzusammensetzung, eventuell ein leichtes Sinken der Werte mit abnehmender Feedkonzentration, siehe Abbildung 5-29, Abbildung 12-59 und Abbildung 12-60 sowie

Tabelle 5-18. Die Werte sind dabei denen der reinen ABEW Versuchsreihe sehr ähnlich und wesentlich höher als die der Versuchsreihen mit Glucose. Das bedeutet, dass der negative Einfluss der Glucose reversibel ist. Das würde wiederum die Theorie der Polarisation bekräftigen, da durch das Entfernen der Glucose auch die Polarisation aufgehoben werden würde.

Ergebnisse und Diskussion

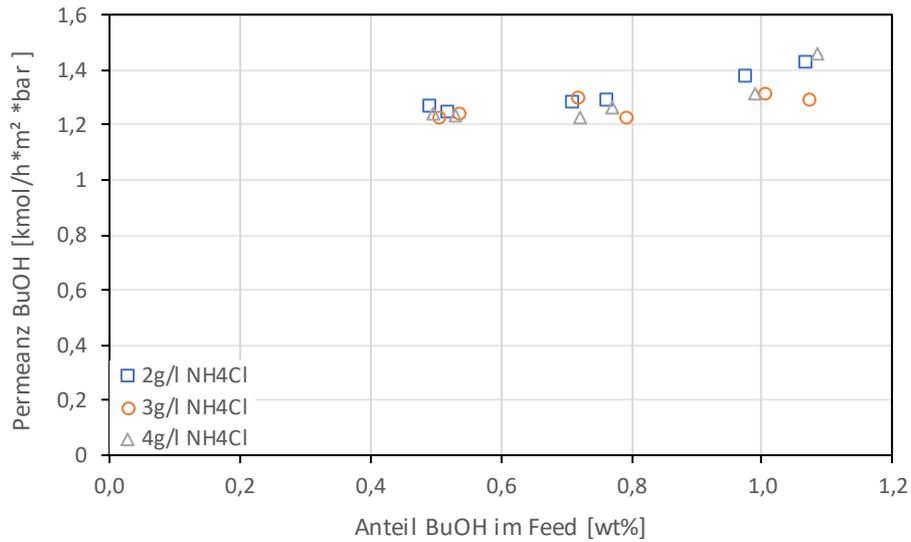


Abbildung 5-29: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeanz von Butanol (POMS)

Tabelle 5-18: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (POMS)

Permeanz [kmol/h*m ² *bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	1,33 \pm 0,10	0,59 \pm 0,06	0,73 \pm 0,14	1,49 \pm 0,36
2 g/l NH₄Cl	1,31 \pm 0,07	0,6 \pm 0,06	0,71 \pm 0,1	1,51 \pm 0,33
3 g/l NH₄Cl	1,26 \pm 0,04	0,57 \pm 0,03	0,68 \pm 0,07	1,33 \pm 0,11
4 g/l NH₄Cl	1,28 \pm 0,09	0,57 \pm 0,05	0,69 \pm 0,09	1,37 \pm 0,16

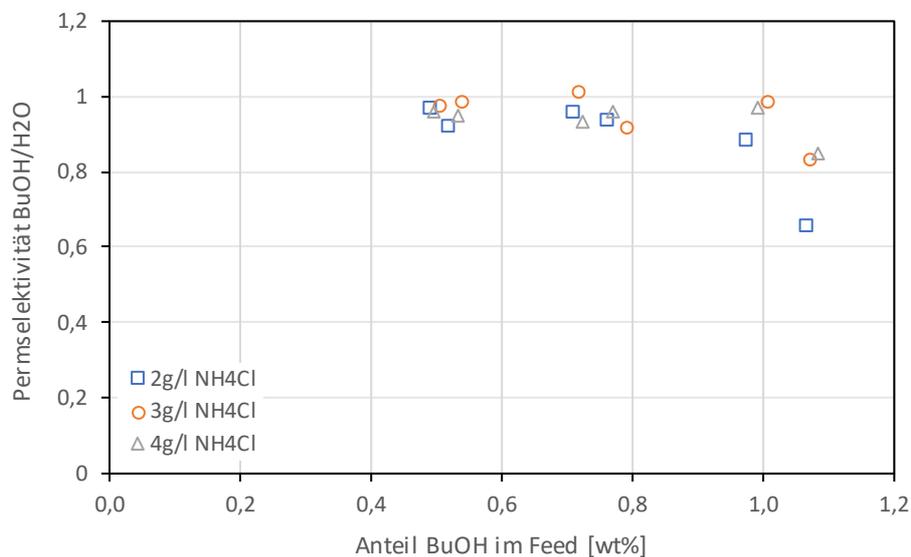


Abbildung 5-30: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeabilität von Butanol zu Wasser (POMS)

Tabelle 5-19: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität (POMS)

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	0,92 \pm 0,14	0,41 \pm 0,07	0,5 \pm 0,03
2 g/l NH₄Cl	0,89 \pm 0,12	0,4 \pm 0,04	0,48 \pm 0,04
3 g/l NH₄Cl	0,95 \pm 0,07	0,43 \pm 0,03	0,51 \pm 0,03
4 g/l NH₄Cl	0,94 \pm 0,04	0,42 \pm 0,02	0,51 \pm 0,03

Die Permselectivität ist bis auf das erste Experiment unabhängig von der Feedzusammensetzung, liegt aber für Butanol, Aceton und Ethanol unter einem Wert von eins (siehe Tabelle 5-19 sowie Abbildung 5-30, Abbildung 12-61 und Abbildung 12-62). Der Anreicherungsfaktor ist Tabelle 12-5 und Abbildung 12-65 bis Abbildung 12-67 zu entnehmen. Grundsätzlich ist zu sagen, dass die verwendeten Ammoniumchloridkonzentrationen keinen Einfluss auf die betrachteten Parameter aufweisen.

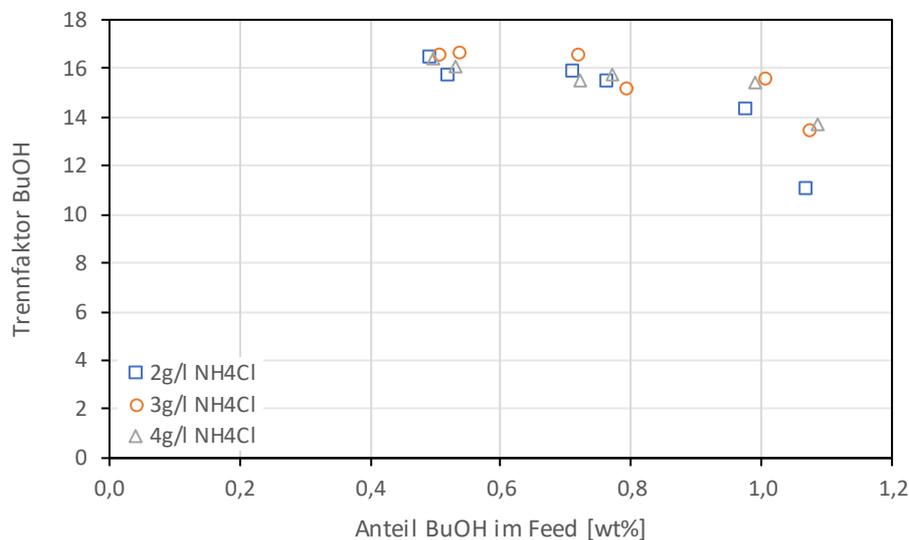


Abbildung 5-31: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Trennfaktor von Butanol (POMS)

Tabelle 5-20: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (POMS)

Trennfaktor α				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	15,21 \pm 2,27	22,93 \pm 3,69	5,60 \pm 0,34	0,06 \pm 0,01
2 g/l NH₄Cl	14,89 \pm 1,98	22,66 \pm 2,44	5,45 \pm 0,48	0,07 \pm 0,01
3 g/l NH₄Cl	15,71 \pm 1,25	24,06 \pm 1,84	5,76 \pm 0,19	0,06 \pm 0,003
4 g/l NH₄Cl	15,51 \pm 0,95	23,14 \pm 1,1	5,68 \pm 0,2	0,06 \pm 0,002

5.4.2 PDMS

Auch beim Hohlfasermodul zeigt sich kein Einfluss des Ammoniumchlorids. Die Flüsse der einzelnen Versuchsreihen liegen sehr nahe beieinander und zeigen einen nahezu linearen Zusammenhang, siehe Abbildung 5-32 sowie Abbildung 12-68 und Abbildung 12-69. Die Versuchsreihe mit 3 g/l Ammoniumchlorid zeigt zwar ein kleineres R², die Werte stimmen aber in etwa mit den anderen zwei Versuchsreihen überein. Allerdings ist die Reststandardabweichung des Flusses wesentlich größer als bei den anderen Versuchsreihen, da sie ein Abweichen von einem linearen Trend beschreibt. Aber

auch bei den restlichen betrachteten Parametern wird durch eine höhere Streuung der Werte eine höhere Standardabweichung erhalten, wie leicht den Tabelle 5-21bis Tabelle 5-24 zu entnehmen ist.

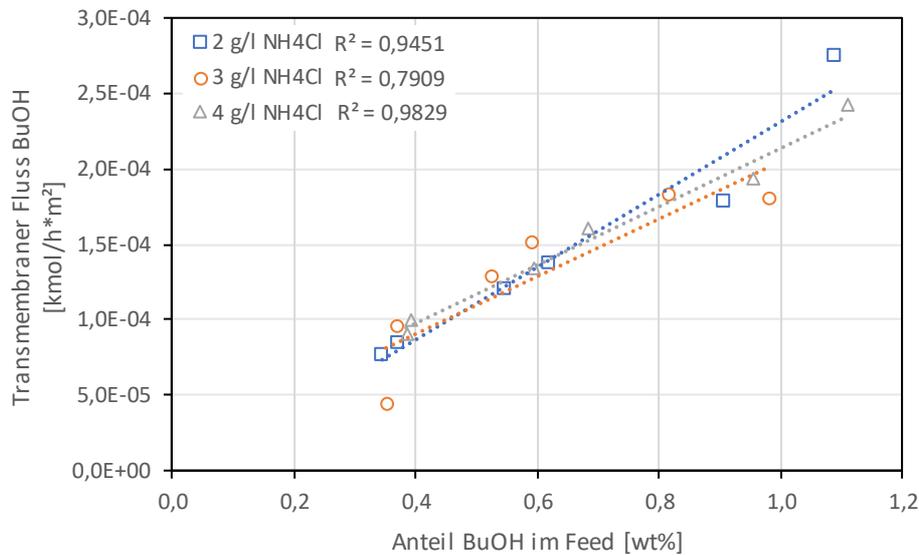


Abbildung 5-32: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss von Butanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 5-21: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung, gemessen mit GC-FID

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O
reines ABEW	1,98E-04 ±1,08E-05	1,96E-04 ±7,26E-06	1,61E-05 ±1,73E-06	4,15E-03 ±1,37E-03
2 g/l NH₄Cl	2,31E-04 ±1,92E-05	2,60E-04 ±1,48E-06	1,96E-05 ±1,19E-06	3,20E-03 ±2,33E-04
3 g/l NH₄Cl	2,05E-04 ±2,74E-05	1,96E-04 ±2,82E-05	1,73E-05 ±2,03E-06	3,42E-03 ±2,56E-04
4 g/l NH₄Cl	2,14E-04 ±8,44E-06	2,21E-04 ±2,17E-05	1,73E-05 ±6,56E-07	2,90E-03 ±1,34E-04

Die Permeanz verhält sich weiterhin unabhängig von der Feedkonzentration (siehe Abbildung 5-33, Abbildung 12-70 und Abbildung 12-71). Auch die Absolutwerte der Permeanz in Tabelle 5-22 stimmen mit den Ergebnissen der bisherigen Versuchsreihen überein. Die Permeanzen von Aceton und Butanol sind sogar etwas höher als bei der Versuchsreihe mit reinem ABEW. Die Permselektivität der drei verwendeten Lösungsmittel ist in Abbildung 5-34, Abbildung 12-72, Abbildung 12-73 sowie Tabelle 5-23 dargestellt. Auch hier sind die Werte ähnlich denen der reinen ABEW-Experimente und zeigen weiterhin, dass sich die Membran gut eignet um ABE anzureichern. Außerdem ist positiv anzumerken, dass das Hauptprodukt Butanol die höchsten Permselektivitäten aufweist.

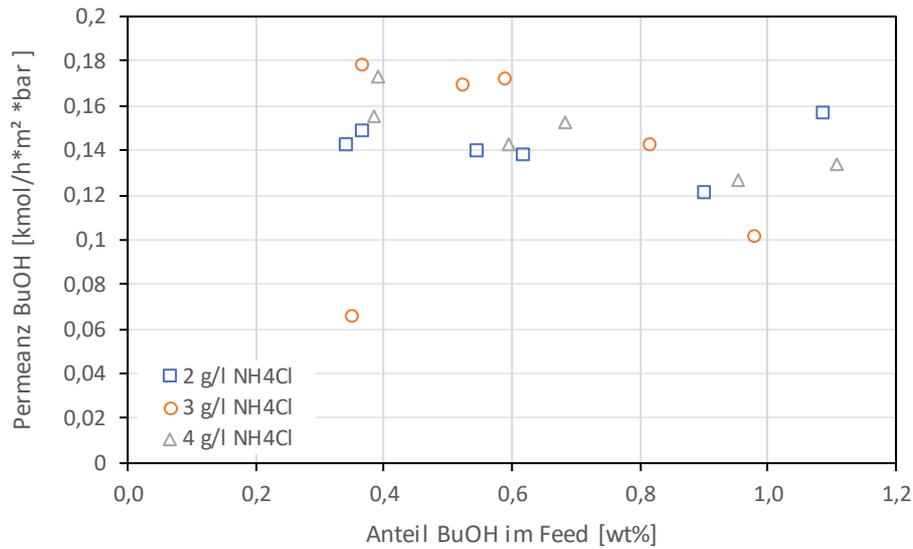


Abbildung 5-33: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeanz von Butanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 5-22: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (PDMS), gemessen mit GC-FID

Permeanz [kmol/h*m ² *bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	0,12 \pm 0,02	0,05 \pm 0,002	0,04 \pm 0,003	0,07 \pm 0,04
2 g/l NH₄Cl	0,14 \pm 0,01	0,07 \pm 0,001	0,04 \pm 0,004	0,06 \pm 0,01
3 g/l NH₄Cl	0,14 \pm 0,05	0,06 \pm 0,04	0,04 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
4 g/l NH₄Cl	0,15 \pm 0,02	0,07 \pm 0,02	0,04 \pm 0,002	0,06 \pm 0,004

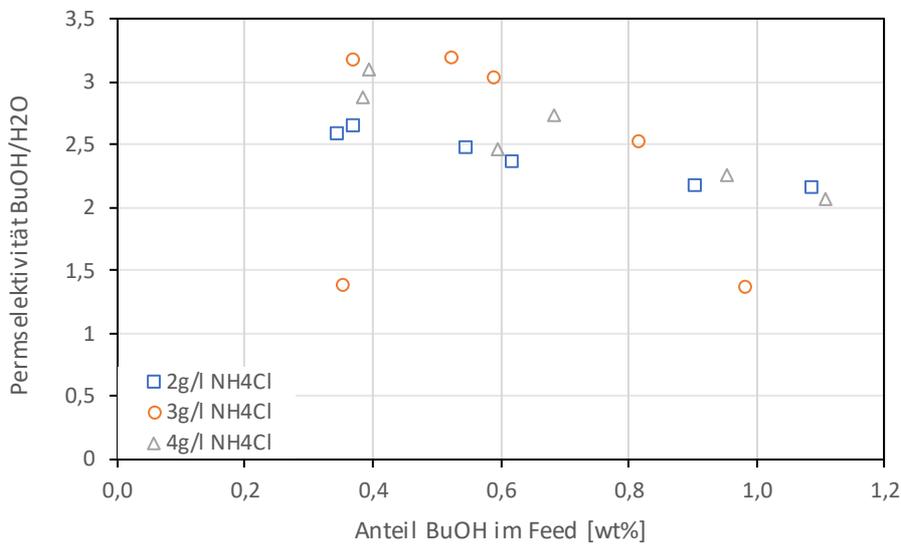


Abbildung 5-34: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeabilität von Butanol zu Wasser (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 5-23: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität (PDMS), gemessen mit GC-FID

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	2,05 \pm 0,69	0,78 \pm 0,23	0,58 \pm 0,15
2 g/l NH ₄ Cl	2,41 \pm 0,2	1,13 \pm 0,11	0,71 \pm 0,02
3 g/l NH ₄ Cl	2,46 \pm 0,86	1,09 \pm 0,69	0,69 \pm 0,17
4 g/l NH ₄ Cl	2,60 \pm 0,39	1,23 \pm 0,43	0,72 \pm 0,05

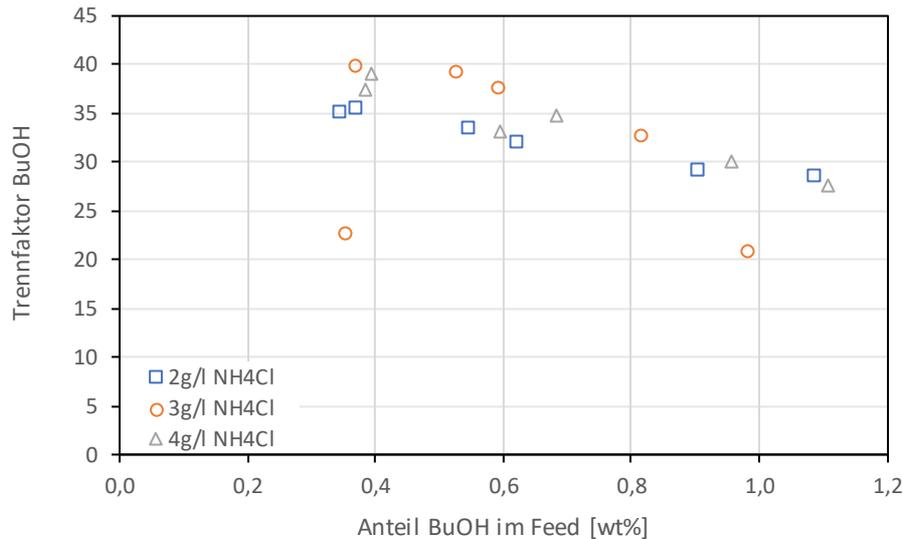


Abbildung 5-35: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Trennfaktor von Butanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

Der Verlauf des Trennfaktors ist auch wie erwartet und daher in Abbildung 5-35 nur exemplarisch für Butanol dargestellt, die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 5-24. In Abbildung 5-35 ist wieder deutlich zu sehen, wieso die Standardabweichung bei 3 g/l Ammoniumchlorid größer ist als bei den anderen Versuchsreihen. Die Werte des ersten und letzten Experiments liegen deutlich unter den anderen vier Experimenten. Die restlichen Abbildungen des Trenn- sowie des Anreicherungs-faktors finden sich in Abbildung 12-74 bis Abbildung 12-78.

Tabelle 5-24: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (PDMS), gemessen mit GC-FID

Trennfaktor				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	27,76 \pm 8,43	39,55 \pm 10,8	6,26 \pm 1,56	0,04 \pm 0,02
2 g/l NH ₄ Cl	32,33 \pm 2,92	55,42 \pm 5,33	7,7 \pm 0,47	0,03 \pm 0,001
3 g/l NH ₄ Cl	32,15 \pm 8,43	50,85 \pm 29,18	7,51 \pm 1,6	0,04 \pm 0,02
4 g/l NH ₄ Cl	33,68 \pm 4,39	58,02 \pm 16,4	7,77 \pm 0,79	0,03 \pm 0,003

5.5 Einfluss des pH-Werts

Eine gewisse Stabilität der Membranen gegenüber veränderten Bedingungen des pH-Werts ist eine Voraussetzung für die in-situ Entfernung der Lösungsmittel aus der ABE-Fermentationsmaische. Dies hat sich jedoch in Versuchen mit verschiedenen Membranen oft als problematisch erwiesen. Deshalb werden die Membranen auf ihr Verhalten gegenüber Änderungen des pH-Werts getestet. Dazu wird als Erstes die Membran für zwei Tage einer ABE-Mischung mit gewünschtem pH-Wert, eingestellt mit Essigsäure und Natronlauge, ausgesetzt. Danach wird eine Versuchsreihe mit reiner ABE-Lösung durchgeführt, um zu sehen, wie sich die Werte durch die Exposition der Membran den sauren Bedingungen gegenüber, verändert haben.

5.5.1 POMS

Der Fluss von Butanol scheint vom pH-Wert beeinflusst zu sein. Allerdings ist kein klarer Trend zu sehen. Die Versuchsreihe bei pH 5 weist den niedrigsten Fluss auf, während bei einem pH-Wert von pH 3,5 der höchste Fluss vorliegt, siehe Abbildung 5-36. Außerdem ist durch die Versuchsreihen mit reinem Wasser bekannt, dass zumindest der Wasserfluss durch die Membran zugenommen hat, siehe Kapitel 5.1. Allerdings scheint bei der Versuchsreihe hier mit ABEW der Fluss von Wasser über alle Versuchsreihen relativ konstant zu sein, siehe Abbildung 5-37. Der Fluss von Aceton ist in Abbildung 5-38 dargestellt. Auch hier zeigt die Versuchsreihe bei einem pH-Wert von 3,5 den höchsten Fluss und den geringsten bei 5.

Ethanol zeigt ein leicht anderes Verhalten, siehe Abbildung 5-39. Alle drei Versuchsreihen liegen sehr nahe beisammen besonders bei den ersten Experimenten bei hohen Ethanol Feedanteilen. Bei den späteren Experimenten zeigt sich jedoch ein ähnlicher Trend mit dem höchsten Fluss bei einem pH-Wert von 3,5. Die Unterschiede zwischen den Versuchsreihen sind jedoch sehr gering. Alles in allem ist kein eindeutiger Einfluss des pH-Werts auf die Flüsse der Komponenten festzustellen, siehe auch Tabelle 5-25.

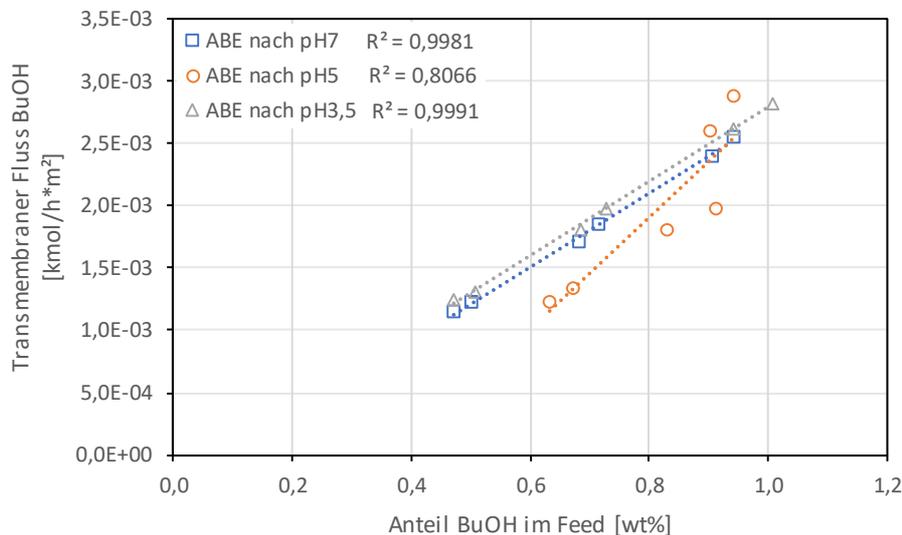


Abbildung 5-36: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Butanol (POMS)

Ergebnisse und Diskussion

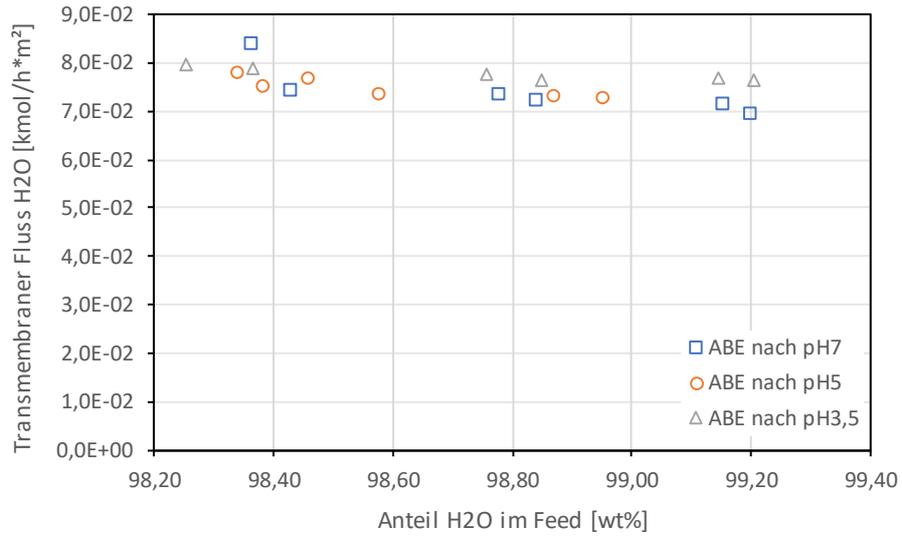


Abbildung 5-37: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Wasser (POMS)

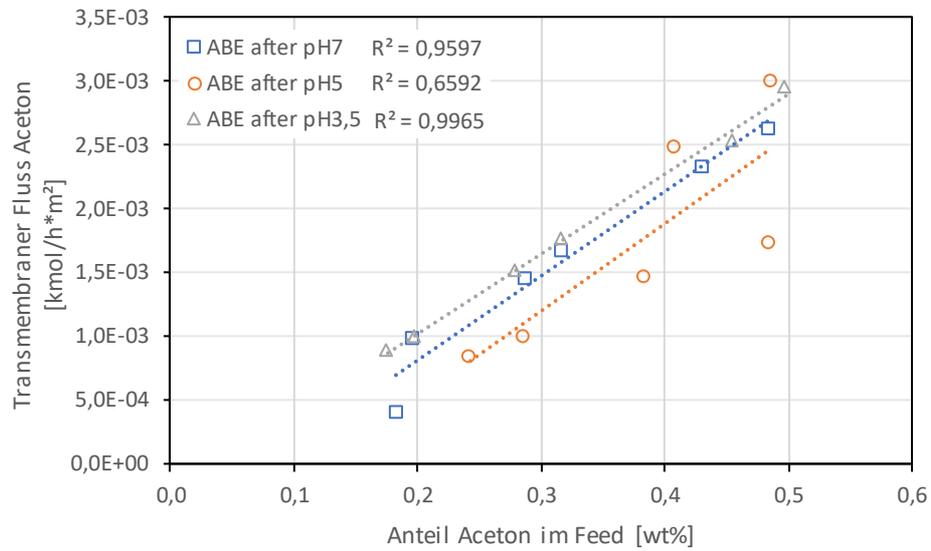


Abbildung 5-38: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Aceton (POMS)

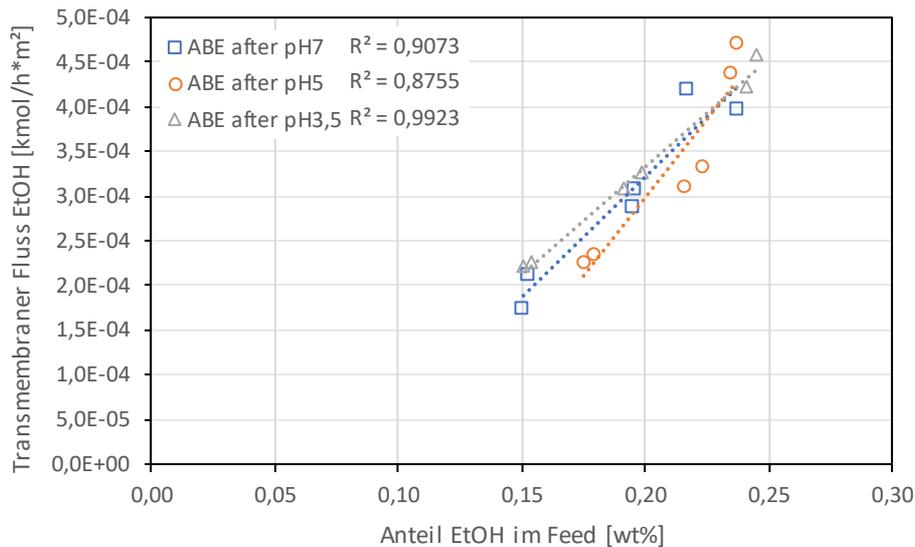


Abbildung 5-39: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Ethanol (POMS)

Tabelle 5-25: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (POMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O
reines ABEW	2,76E-03 ±9,57E-05	2,64E-03 ±1,81E-04	3,19E-04 ±3,91E-05	8,01E-02 ±9,69E-03
pH7	2,79E-03 ±2,15E-05	2,90E-03 ±5,49E-05	3,33E-04 ±9,60E-06	7,91E-02 ±5,28E-04
pH5	2,81E-03 ±3,25E-04	2,56E-03 ±5,52E-04	5,41E-04 ±3,02E-04	7,69E-02 ±1,23E-03
pH3,5	2,69E-03 ±2,85E-05	2,79E-03 ±1,85E-04	3,22E-04 ±3,31E-05	7,99E-02 ±3,42E-03

Die Permeanz zeigt eindeutiger als der Fluss einen Einfluss des pH-Werts, dies ist nicht erstaunlich, da bei der Permeanz die Triebkraft herausgerechnet wird. Die höchste Permeanz ist bei allen vier Komponenten bei dem niedrigsten pH-Wert zu finden, siehe Tabelle 5-26. Dieser Trend ist zwar erstaunlich, zeigt aber auch, dass die Membran geeignet ist, bei den geforderten pH-Werten zu arbeiten. Die einzelnen Permeanzen sind in Abbildung 5-40 bis Abbildung 5-42 abgebildet, mit dem deutlichsten Trend bei den Permeanzen von Butanol und Aceton. Es wird eine steigende Permeanz von Wasser gemessen, was weiter darauf hindeutet, dass ein gesenkter pH-Wert den Durchtritt von Wasser durch die Membran begünstigt. Allerdings ist dieser Trend sehr schwach ausgeprägt und man könnte argumentieren, dass der Trend innerhalb der Messungenauigkeit untergeht, was durchaus valide ist, wenn man sich die Standardabweichungen ansieht.

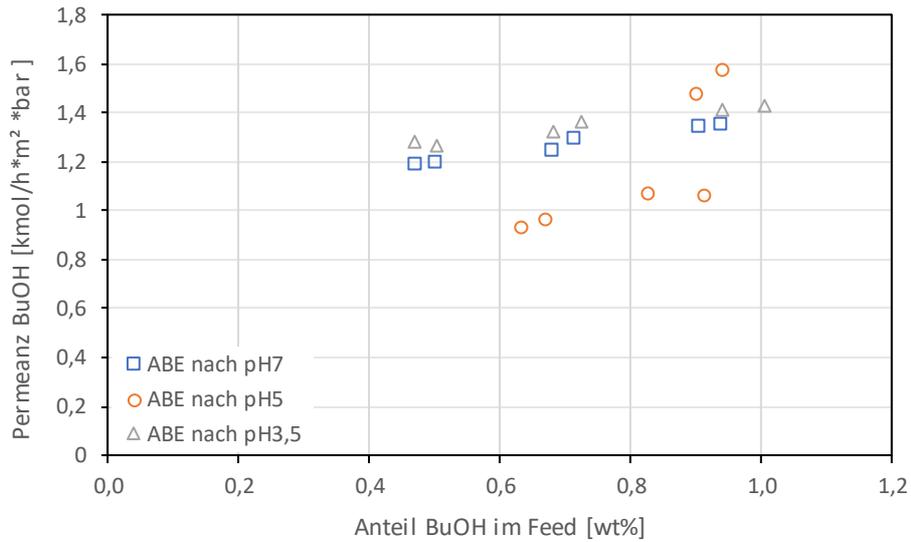


Abbildung 5-40: Einfluss des pH-Werts auf die Permeanz von Butanol (POMS)

Tabelle 5-26: Einfluss des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (POMS)

Permeanz [kmol/h*m²*bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	1,33 \pm 0,10	0,59 \pm 0,06	0,73 \pm 0,14	1,49 \pm 0,36
pH7	1,27 \pm 0,07	0,55 \pm 0,15	0,69 \pm 0,13	1,59 \pm 0,11
pH5	1,18 \pm 0,28	0,52 \pm 0,17	0,71 \pm 0,15	1,61 \pm 0,04
pH3,5	1,34 \pm 0,07	0,64 \pm 0,04	0,73 \pm 0,08	1,67 \pm 0,02

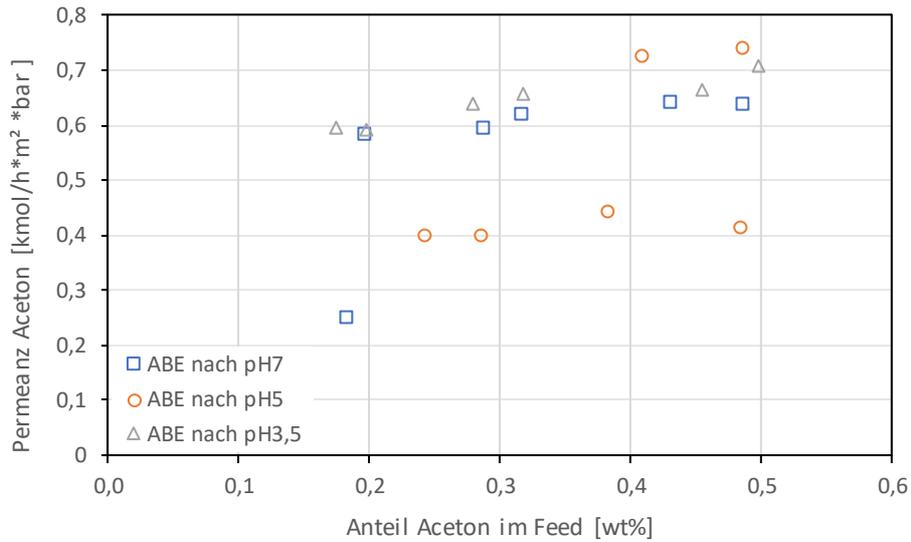


Abbildung 5-41: Einfluss des pH-Werts auf die Permeanz von Aceton (POMS)

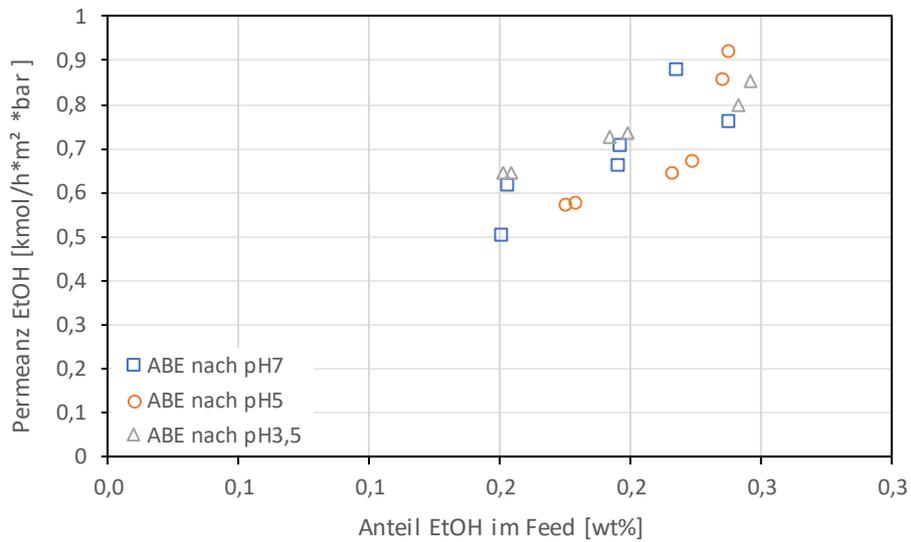


Abbildung 5-42: Einfluss des pH-Werts auf die Permeanz von Ethanol (POMS)

Die Permselectivität zeigt ein sehr ähnliches Bild wie die Permeanz, weshalb hier exemplarisch Butanol dargestellt ist (Abbildung 5-43). Die Diagramme für Aceton und Ethanol können den Anhang entnommen werden (Abbildung 12-90 und Abbildung 12-91). Insgesamt jedoch kann festgestellt werden, dass die Permselectivität etwas niedrigere Werte liefert, als bei der Versuchsreihe mit reinem ABEW. Das liegt aber nicht an einer Senkung der Permeanz von Aceton, Ethanol oder Butanol, sondern an der gesteigerten Permeanz von Wasser, die somit die Permselectivität der anderen Stoffe senkt.

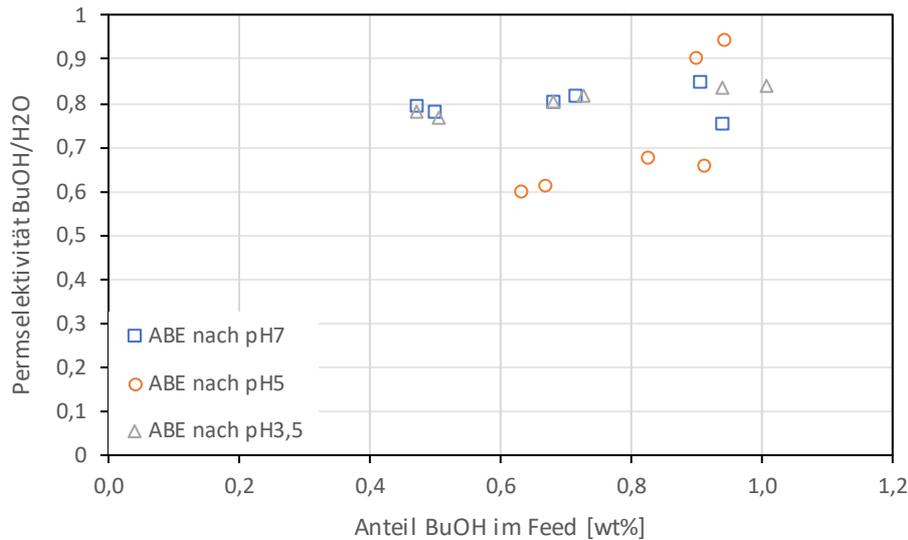


Abbildung 5-43: Einfluss des pH-Werts auf die Permeabilität von Butanol (POMS)

Tabelle 5-27: Einfluss des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeabilität (POMS)

Permeabilität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	0,92 \pm 0,14	0,41 \pm 0,07	0,50 \pm 0,03
pH7	0,80 \pm 0,03	0,35 \pm 0,09	0,43 \pm 0,06
pH5	0,73 \pm 0,15	0,32 \pm 0,09	0,44 \pm 0,08
pH3,5	0,81 \pm 0,03	0,38 \pm 0,02	0,44 \pm 0,04

Auch der Trennfaktor zeigt denselben Trend auf. Daher ist wieder nur Butanol exemplarisch dargestellt (Abbildung 5-44). Im Anhang sind unter Abbildung 12-92 und Abbildung 12-93 jedoch die Diagramme für Aceton und Ethanol zu finden. Auch hier ist eine leichte Abnahme des Trennfaktors gegenüber der reinen ABE-Versuchsreihe zu beobachten. Wurde während des Einlaufens noch etwa ein Trennfaktor von etwa 15 für Butanol gemessen, so liegt hier der Trennfaktor zwischen 12 und 13 (siehe Tabelle 5-28). Allerdings liegt die Standardabweichung auch bei einigen Versuchsreihen um 2, was den Unterschied wiederum sehr klein erscheinen lässt. Besonders die Versuchsreihe bei pH-Wert 5 weist eine hohe Standardabweichung auf da die ersten beiden Experimente einen höheren Trennfaktor aufweisen als die restlichen, siehe Abbildung 5-44. Der Anreicherungsfaktor zeigt ein ähnliches Bild und ist daher im Anhang zu finden (Tabelle 12-8, Abbildung 12-94 bis Abbildung 12-96).

Insgesamt kann keine eindeutige Verschlechterung durch geringere pH-Werte festgestellt werden. Möglicherweise gelangt durch einen gesenkten pH-Wert etwas mehr Wasser durch die Membran, was von den Versuchsreihen mit reinem Wasser bekräftigt wird, allerdings ist dieser Effekt nicht stark ausgeprägt und sollte einen Betrieb bei geringeren pH-Werten nicht behindern.

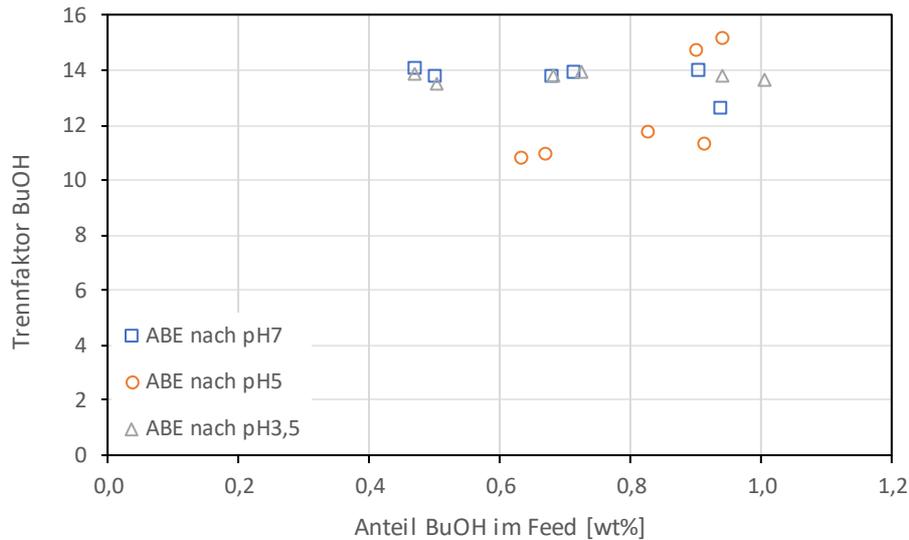


Abbildung 5-44: Einfluss des pH-Werts auf den Trennfaktor von Butanol (POMS)

Tabelle 5-28: Einfluss des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (POMS)

	Trennfaktor			
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	15,21 \pm 2,27	22,93 \pm 3,69	5,60 \pm 0,34	0,06 \pm 0,01
pH7	13,7 \pm 0,55	19,67 \pm 4,8	4,97 \pm 0,49	0,07 \pm 0,01
pH5	12,45 \pm 1,98	18,18 \pm 4,71	5,00 \pm 0,69	0,08 \pm 0,02
pH3,5	13,75 \pm 0,13	21,76 \pm 0,77	5,06 \pm 0,31	0,07 \pm 0,004

5.5.2 PDMS

Die PDMS-Membran zeigt hier eine weniger starke Beeinflussung als die POMS-Membran. Der Fluss von Butanol ist konstant über alle verwendeten pH-Werte, siehe Abbildung 5-45. Die Steigungen der Geraden sind zwar etwas verschoben, was aber auf die Streuung der Werte zurückführbar ist. Da zum Einfluss des pH-Wertes keine weiteren GC-Messungen mehr durchgeführt worden sind, muss trotz der möglichen Verdunstungsverluste mit den HPLC-Daten gearbeitet werden. Alle drei Versuchsreihen zum Einfluss des pH-Werts wurden mit der HPLC gemessen. Allerdings wurde das Einlaufverhalten mittels GC charakterisiert, was hier den Vergleich schwer macht, da bis die HPLC-Messungen durchgeführt wurden, einige Substanz verdampft ist. Der Unterschied bei Butanol ist durch dessen niedrigen Dampfdruck relativ gering. Bei Aceton ist jedoch, wie bereits beim Einlaufverhalten festgestellt, ein großer Unterschied merkbar. Bei den geringen vorhandenen Konzentrationen ist kaum noch ein linearer Zusammenhang erkennbar, jedoch zeigt sich auch hier kein Einfluss des pH-Werts, siehe Abbildung 5-46. Die Flüsse von Butanol und Wasser liegen etwas unter den bisher gemessenen Werten bei reinem ABEW, während der Fluss von Ethanol etwas höher liegt. Nur der Fluss von Aceton liegt bei etwa 20% des Wertes bei reinem ABEW und ist damit nicht repräsentativ für die Versuchsreihen, siehe Abbildung 5-29.

Ergebnisse und Diskussion

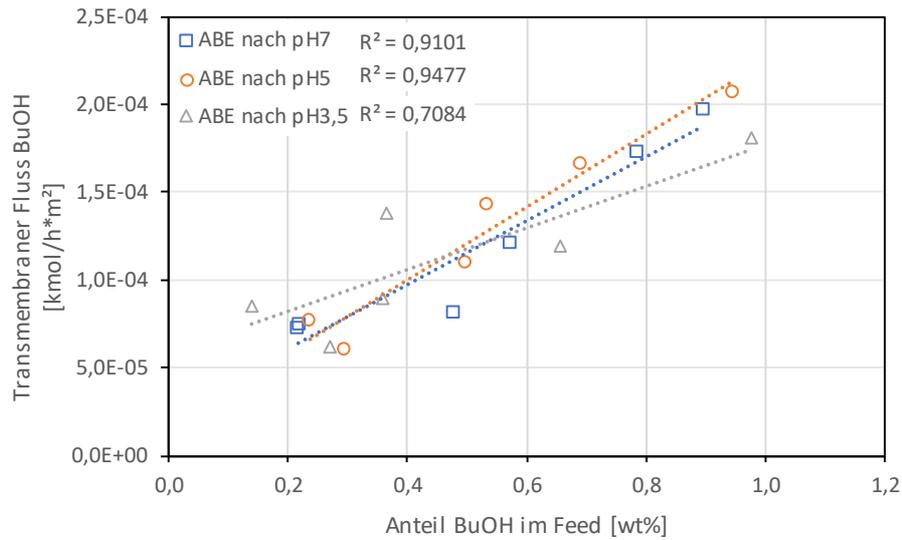


Abbildung 5-45: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Butanol (PDMS)

Tabelle 5-29: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (PDMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O
reines ABEW	1,98E-04 ±1,08E-05	1,96E-04 ±7,26E-06	1,61E-05 ±1,73E-06	4,15E-03 ±1,37E-03
pH7	2,07E-04 ±1,81E-05	2,32E-04 ±1,76E-05	3,42E-05 ±3,55E-06	3,84E-03 ±2,42E-04
pH5	2,25E-04 ±1,42E-05	4,16E-04 ±1,27E-05	3,75E-05 ±4,55E-06	3,69E-03 ±1,29E-04
pH3,5	1,77E-04 ±2,59E-05	1,43E-04 ±1,75E-05	3,43E-05 ±3,41E-06	3,56E-03 ±3,71E-04

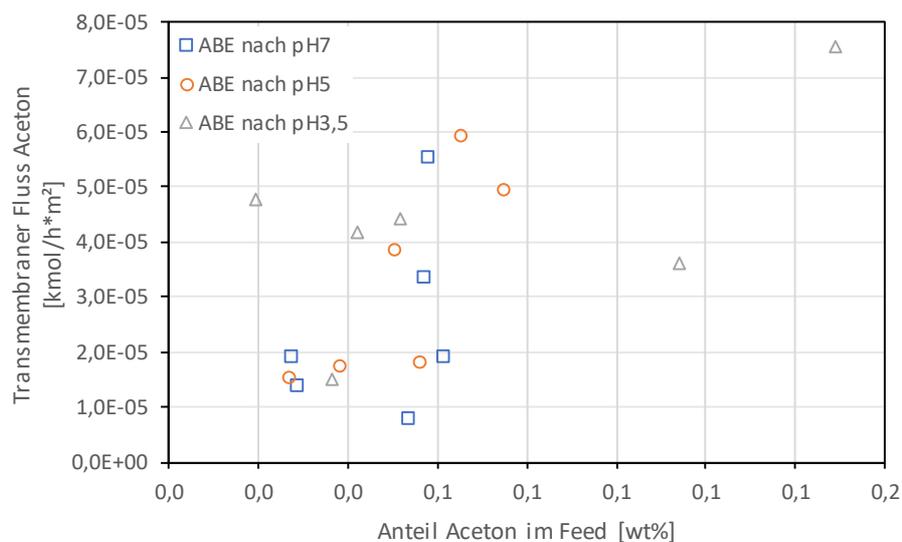


Abbildung 5-46: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Aceton (PDMS)

Betrachtet man die Permeanz, so sticht einem vor allem das letzte Experiment der Versuchsreihe bei einem pH-Wert von 3,5 ins Auge. Da dieser Wert im Vergleich zu allen anderen Werten sehr hoch liegt, kann aus Abbildung 5-47 kein Trend über die anderen Experimente erkannt werden, weshalb dieser Messpunkt aus allen weiteren Abbildungen ausgeblendet wurde musste, siehe Abbildung 5-48. Der Verlauf der Permeanz ist typisch, wie bereits bei anderen Versuchsreihen gesehen, mit einem leichten Anstieg der Werte bei geringeren Konzentrationen. Allerdings lässt sich auch hier kein Trend zu den unterschiedlichen pH-Werten erkennen. Die in Tabelle 5-30 aufgelisteten Werte der Permeanz zeigen keine Beeinflussung durch einen veränderten pH-Wert, die Permeanz ist für alle Komponenten bei allen drei Versuchsreihen in etwa konstant. Allerdings zeigen sich erhöhte Werte im Vergleich zu der Versuchsreihe mit reinem ABEW. Möglicherweise erhöht der gesenkte pH-Wert oder die höhere Ionenkonzentration den Durchtritt von ABE durch die Membran. Die Permselectivität steigt auch im Vergleich zur reinen ABEW Versuchsreihe, siehe Abbildung 5-49 und Tabelle 5-31. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die Standardabweichungen wesentlich höher sind als bei bisherigen Experimenten. Dies ist möglicherweise auf unterschiedlich starke Verdunstungsverluste verschiedener Vials zurückzuführen.

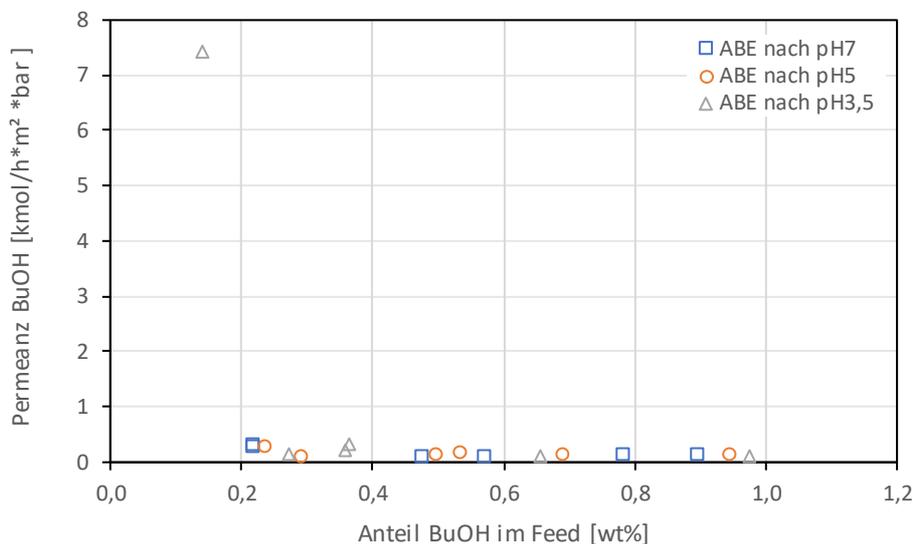


Abbildung 5-47: Einfluss des pH-Werts auf die Permeanz von Butanol (PDMS)

Tabelle 5-30: Einfluss des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (PDMS)

	Permeanz [kmol/h*m ² *bar]			
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	0,12 \pm 0,02	0,05 \pm 0,002	0,04 \pm 0,003	0,07 \pm 0,04
pH7	0,18 \pm 0,1	0,10 \pm 0,07	0,09 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
pH5	0,17 \pm 0,06	0,09 \pm 0,04	0,07 \pm 0,02	0,06 \pm 0,01
pH3,5	0,18 \pm 0,09	0,07 \pm 0,04	0,09 \pm 0,02	0,06 \pm 0,01

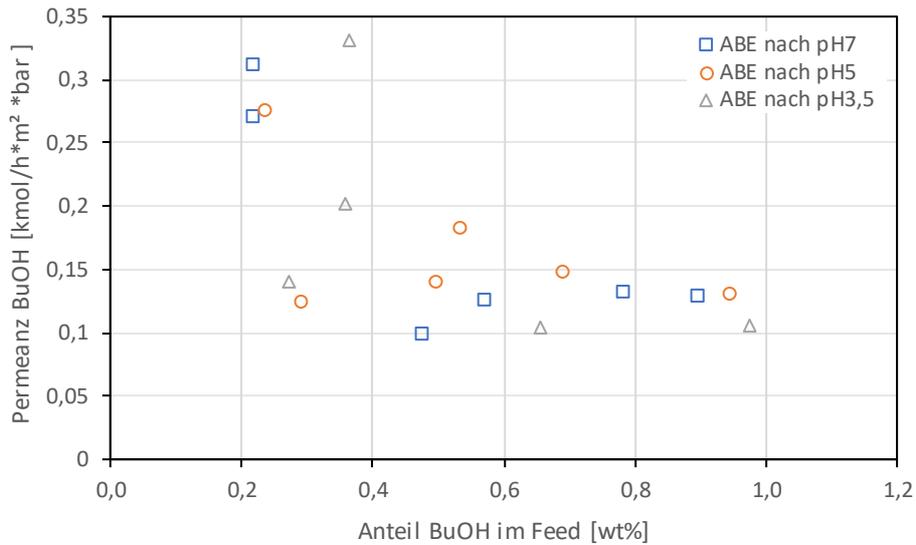


Abbildung 5-48: Einfluss des pH-Werts auf die Permeanz von Butanol (PDMS)

Ähnliches lässt sich über den Trennfaktor sagen. Es ist kein Einfluss des pH-Wertes festzustellen (siehe Abbildung 5-50), die Werte liegen in einem typischen Bereich, die Standardabweichung ist jedoch sehr hoch, siehe Tabelle 5-32.

Tabelle 5-31: Einfluss des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität (PDMS)

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	2,05 \pm 0,69	0,78 \pm 0,23	0,58 \pm 0,15
pH7	3,10 \pm 1,85	1,88 \pm 1,79	1,57 \pm 0,30
pH5	2,73 \pm 1,14	1,36 \pm 0,51	1,19 \pm 0,26
pH3,5	2,94 \pm 1,7	1,13 \pm 0,61	1,44 \pm 0,30

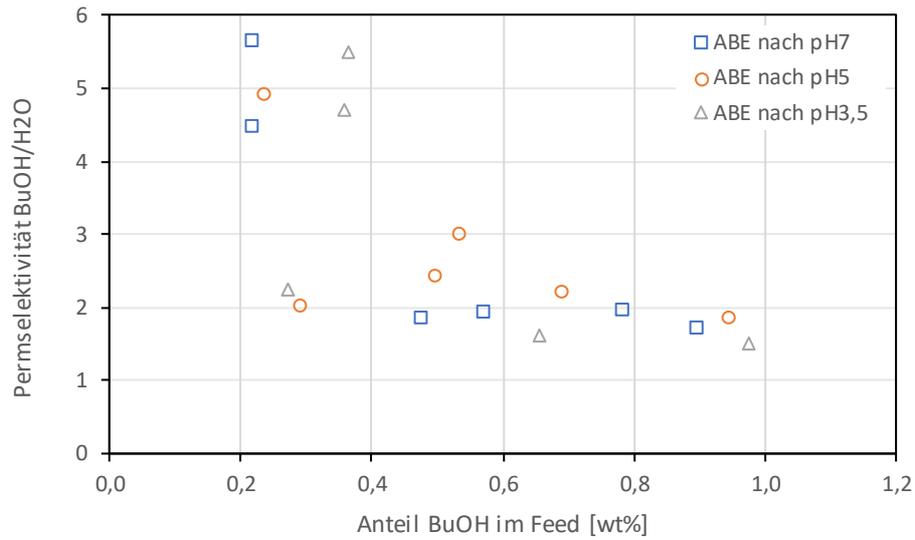


Abbildung 5-49: Einfluss des pH-Werts auf die Permeabilität von Butanol zu Wasser (PDMS)

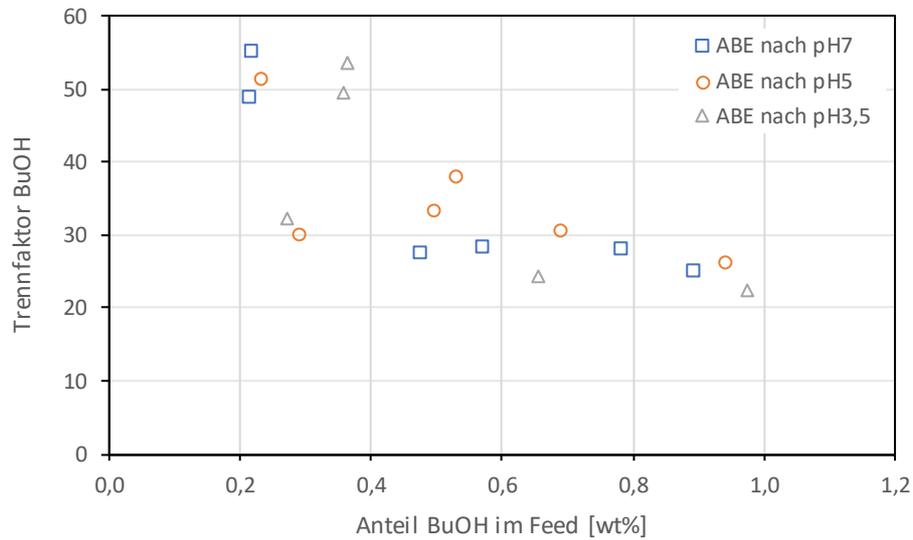


Abbildung 5-50: Einfluss des pH-Werts auf den Trennfaktor von Butanol (PDMS)

Tabelle 5-32: Einfluss des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (PDMS)

	Trennfaktor			
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	27,76 \pm 8,43	39,55 \pm 10,8	6,26 \pm 1,56	0,04 \pm 0,02
pH7	36,34 \pm 14,39	72,71 \pm 48,7	15,12 \pm 2,34	0,03 \pm 0,01
pH5	34,85 \pm 8,96	63,61 \pm 18,98	12,12 \pm 1,99	0,03 \pm 0,01
pH3,5	35,52 \pm 12,96	54 \pm 25,11	14,25 \pm 2,56	0,03 \pm 0,01

Die restlichen Abbildungen und Tabellen sind im Anhang von Abbildung 12-97 bis Abbildung 12-106 und Tabelle 12-9 zu finden.

5.6 Einfluss der Essigsäure

Nicht nur der durch die produzierten Säuren gesenkte pH-Wert kann die Membran beeinflussen, auch die Säuren selbst können einen Einfluss haben. Deshalb werden drei Versuchsreihen vorgenommen, bei denen jeweils 4 g/l Säure zugegeben wird. Die Versuchsreihe wird somit in Gegenwart der Säure durchgeführt, im Unterschied zu den in Kapitel 5.5 durchgeführten Experimenten. Die zugegebenen Mengen der Säure orientieren wurde sich an gemessenen Mengen in Fermentationen.

In einer Arbeit von Paniagua-Garcia et al. wurden mehrere Fermentationen durchgeführt. So wurden sowohl Fermentationen mit synthetischen Fermentationsmedien durchgeführt, als auch solche, bei denen Ruthenhirse sauer hydrolysiert und anschließend fermentiert wurde. Die synthetische Mischung enthielt keine Inhibitoren und am Ende von 96 h Fermentation wurde ein Essigsäuregehalt von 0,78 g/l und ein Buttersäuregehalt von 2,55 g/l gemessen, also insgesamt ein Säuregehalt von 3,33 g/l (Paniagua-García et al. 2018, S.136). Bei der Fermentation der Ruthenhirs wurden höhere Säurekonzentrationen gemessen, 2,05 g/l Essigsäure und 4,69 g/l Buttersäure (Paniagua-García et al. 2018, S.134).

In dieser Arbeit ist ein Mittelweg eingeschlagen worden, mit 4 g/l als gesamt Säurenkonzentration, da hier nur eine Säure zugesetzt wird. Der pH-Wert ist anschließend mit Natronlauge eingestellt worden, wobei zumindest 1 g/l zugegeben worden ist. Der pH-Wert und die Zugabe von Natronlauge spielen auch hier eine große Bedeutung, da sie bestimmen, ob die Säure deprotoniert vorliegt oder nicht. Liegt die Säure als Ion (=deprotoniert) vor, so hat sie – wie alle „Salze“ – keinen Dampfdruck. Liegt sie jedoch protoniert vor, so besitzt sie einen Dampfdruck. Die Dampfdruckdaten von reiner Essigsäure können beispielsweise auf der Webseite von NIST eingesehen werden. (NIST, 2017)

5.6.1 POMS

Betrachtet man Abbildung 5-51, so sieht man, dass der Fluss leicht steigt, was den Trend der Wasser Versuchsreihen (siehe Kapitel 5.1), sowie den der pH-Versuchsreihen (Kapitel 5.5) bestätigt. Allerdings liegt der Fluss niedriger als etwa bei der Versuchsreihe mit reinem ABE. Innerhalb der drei Versuchsreihen ist also ein Anstieg des Flusses zu bemerken, über alle Versuchsreihen hinweg, liegen jedoch alle drei Versuchsreihen niedriger als die reine ABEW-Versuchsreihe.

Sehr interessant ist der Fluss von Essigsäure durch die Membran, siehe Abbildung 12-52. Bei einem pH-Wert von 7 ist hier kein Fluss feststellbar, je stärker jedoch der pH-Wert gesenkt wird, umso größer wird er. Eine Konzentration von 4 g/l entspricht 0,0666 mol/l Essigsäure. Bei diesem Gehalt besitzt die Lösung einen pH-Wert von etwa 2,9 und etwa 0,114 % der Essigsäuremoleküle liegen dissoziiert vor. (Mortimer und Müller 2010, S.308) Der Rest der Moleküle liegt dementsprechend undissoziiert vor und trägt zum Dampfdruck bei. Nun wird jedoch der pH-Wert durch die Zugabe von Natronlauge gehoben. Als starke Base liegt sie komplett dissoziiert vor. Die Hydroxidionen sind eine stärkere Base als die auch in der Lösung enthaltenen, CH_3COO^- Ionen (Mortimer und Müller 2010, S.294). In den nicht dissoziierten Essigsäuremolekülen wird nun die schwache Base (CH_3COO^-) durch die starke Base (OH^-) verdrängt, was zu einem Anstieg der Acetationenkonzentration führt und zu einem Absenken des Dampfdrucks. Daher ist es logisch, dass der höchste pH-Wert und damit die größte Zugabe von Natronlauge zu den geringsten Flüssen durch die Membran führt. Der Anstieg der Flüsse lässt sich auch gut in Tabelle 5-33 erkennen.

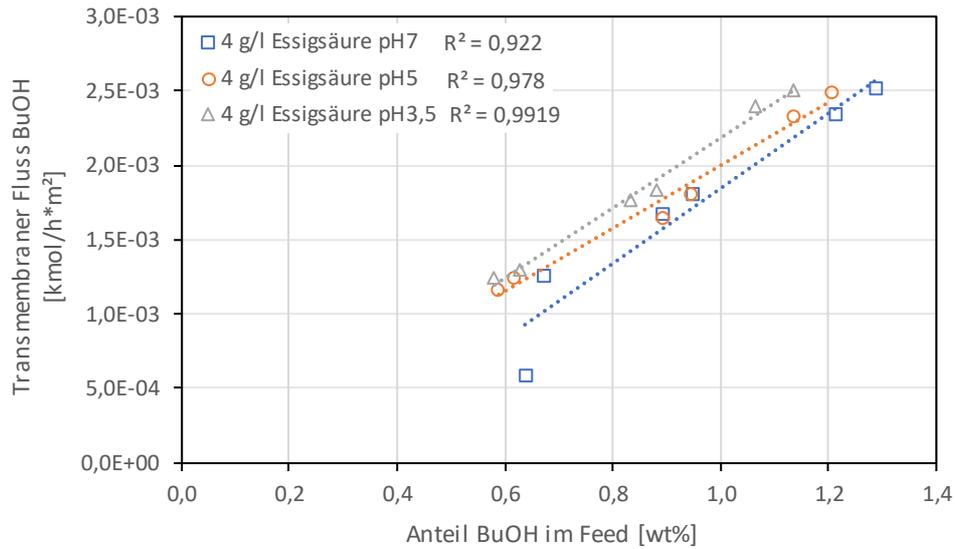


Abbildung 5-51: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Butanol (POMS)

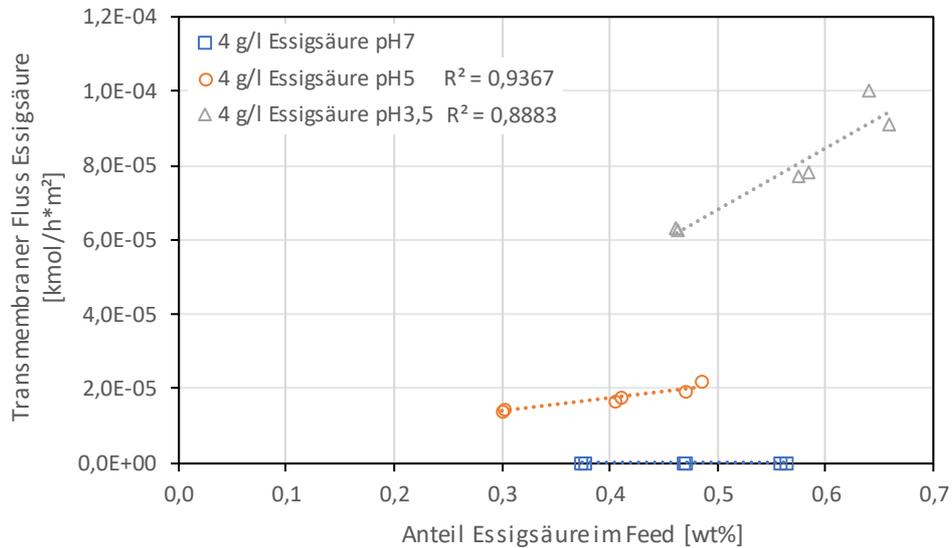


Abbildung 5-52: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Essigsäure (POMS)

Tabelle 5-33: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (POMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]					
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O	bei 0,4 w% Essigsäure
reines ABEW	2,76E-03 ±9,57E-05	2,64E-03 ±1,81E-04	3,19E-04 ±3,91E-05	8,01E-02 ±9,69E-03	
Essigsäure pH7	1,85E-03 ±2,22E-04	2,48E-03 ±1,70E-04	2,64E-04 ±3,70E-05	6,92E-02 ±7,81E-03	0,00E+00 ±0,00E+00
Essigsäure pH5	2,00E-03 ±9,01E-05	2,60E-03 ±2,03E-04	1,98E-04 ±6,00E-06	7,52E-02 ±4,95E-03	1,75E-05 ±8,39E-07
Essigsäure pH3,5	2,19E-03 ±5,33E-05	2,90E-03 ±7,53E-05	3,30E-04 ±1,50E-05	7,72E-02 ±3,57E-03	5,14E-05 ±5,60E-06

Die Permeanz und die Permselectivität von Butanol zeigen einen typischen Verlauf. Dieser ist nahezu unabhängig vom Anteil des Butanols im Feed. Mit sinkendem pH-Wert nimmt sowohl die Permeanz als auch die Permselectivität leicht zu. Dieser Trend gilt für alle Komponenten bis auf Ethanol, welches eine sehr niedrige Permeanz und Permselectivität bei einem pH-Wert von 5 aufweist, siehe Tabelle 5-34 und Tabelle 5-35 bzw. Abbildung 5-53 und Abbildung 12-111. Vergleicht man die drei Versuchsreihen mit Essigsäure mit jener des reinen ABEWs, so sieht man, dass die Permeanz von ABE abgenommen hat gegenüber der Vergleichsversuchsreihe. Aceton und Ethanol zeigen bei dem pH-Wert von 3,5 jedoch eine vergleichbare Permeanz mit der ABE-Versuchsreihe, während Butanol auch bei der Versuchsreihe pH-Wert 3,5 unter der ABE-Versuchsreihe liegt. Nur die Permeanz von Wasser steigt über alle Versuche hinweg, was ein weiteres Indiz ist, dass durch einen sinkenden pH-Wert die Membran leicht hydrophiler wird. Aus diesem Grund sind die niedrigeren Permselectivitäten im Vergleich zur Bezugsversuchsreihe logisch.

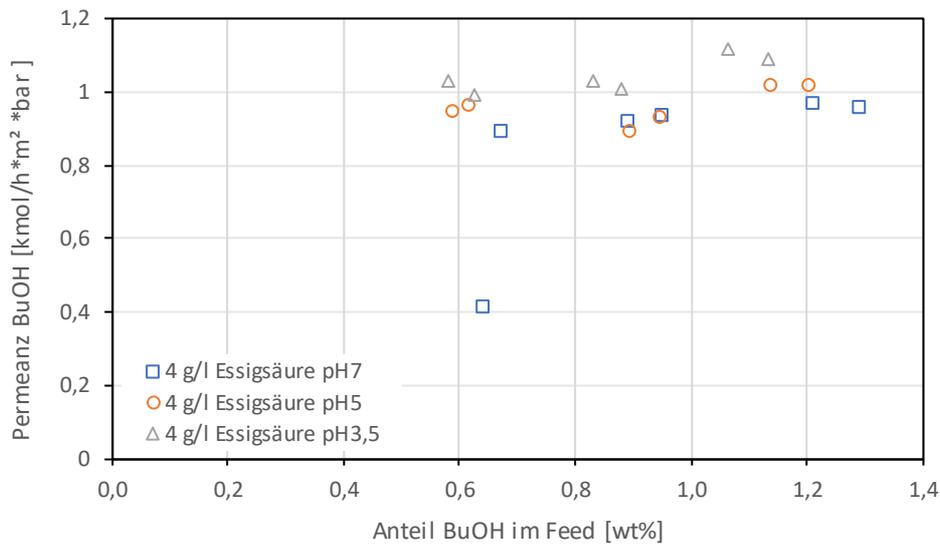


Abbildung 5-53: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Butanol (POMS)

Tabelle 5-34: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (POMS)

Permeanz [kmol/h*m²*bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	1,33 \pm 0,10	0,59 \pm 0,06	0,73 \pm 0,14	1,49 \pm 0,36
Essigsäure pH7	0,85 \pm 0,21	0,5 \pm 0,13	0,6 \pm 0,16	1,54 \pm 0,18
Essigsäure pH5	0,96 \pm 0,05	0,55 \pm 0,08	0,43 \pm 0,01	1,63 \pm 0,11
Essigsäure pH3,5	1,05 \pm 0,05	0,63 \pm 0,05	0,72 \pm 0,08	1,70 \pm 0,09

Tabelle 5-35: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität (POMS)

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	0,92 \pm 0,14	0,41 \pm 0,07	0,50 \pm 0,03
Essigsäure pH7	0,56 \pm 0,15	0,33 \pm 0,09	0,39 \pm 0,1
Essigsäure pH5	0,59 \pm 0,03	0,34 \pm 0,04	0,26 \pm 0,02
Essigsäure pH3,5	0,62 \pm 0,03	0,37 \pm 0,02	0,43 \pm 0,03

Auch der Trennfaktor zeigt ein für die Lösungsmittel gewohntes Bild, siehe Abbildung 5-54. Einzig der Trennfaktor von Essigsäure verläuft anders, siehe Abbildung 5-55. Bei einem pH-Wert von 7 liegt gar keine Trennung vor, da keine Essigsäure ins Permeat gelangt. Je mehr Essigsäure durch die Membran dringt, desto höher steigt auch der Trennfaktor. Allerdings liegt er trotzdem weit unter den Werten der Lösungsmittel, siehe Tabelle 5-36.

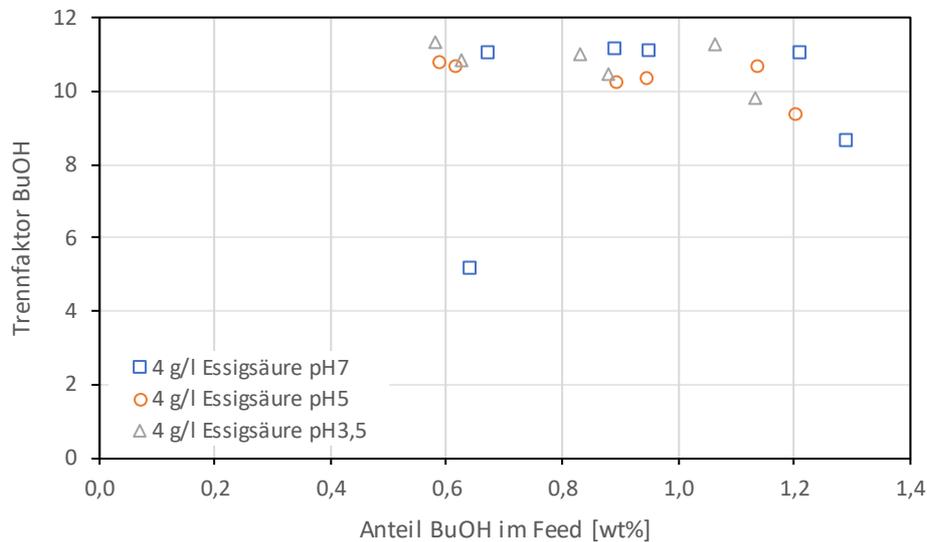


Abbildung 5-54: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Butanol (POMS)

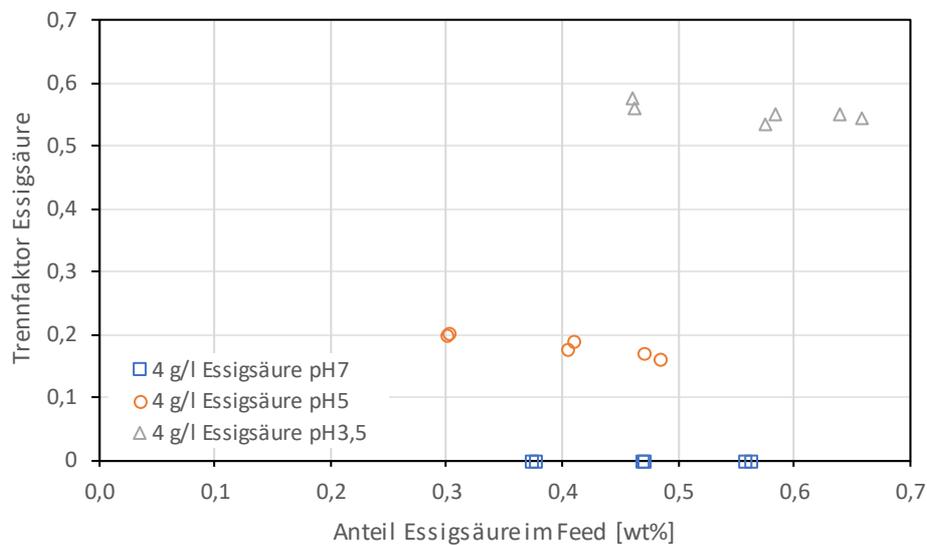


Abbildung 5-55: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Essigsäure (POMS)

Tabelle 5-36: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (POMS)

Trennfaktor					
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Essigsäure
reines ABEW	15,21 \pm 2,27	22,93 \pm 3,69	5,60 \pm 0,34	0,06 \pm 0,01	
Essigsäure pH7	9,72 \pm 2,42	18,65 \pm 4,78	4,49 \pm 1,02	0,13 \pm 0,06	0 \pm 0
Essigsäure pH5	10,36 \pm 0,53	19,24 \pm 2,01	3,18 \pm 0,23	0,11 \pm 0,01	0,18 \pm 0,02
Essigsäure pH3,5	10,8 \pm 0,56	21,04 \pm 0,99	4,94 \pm 0,25	0,12 \pm 0,01	0,55 \pm 0,01

Der Einfluss von Essigsäure auf die Leistung der Membran ist relativ gering ausgeprägt, durch eine leicht gesteigerte Permeanz von Wasser sinken die Permselectivitäten der Lösungsmittel etwas. Allerdings kommt mit sinkendem pH-Wert immer mehr Essigsäure durch die Membran. Bei einem pH-Wert von 3,5 und somit dem größten Fluss durch die Membran, sinkt der Anteil von Essigsäure im Feed von 0,64 wt% auf 0,46 wt%. Das entspricht etwa 28% der Essigsäure, die somit durch die Membran gelangt und somit der Fermentation nicht mehr zur Verfügung steht. Das mag viel erscheinen, es muss jedoch überlegt werden, ob diese Ergebnisse eins zu eins auf ein reales Fermentat übertragen werden können. Da die Anwesenheit von Natronlauge einen großen Einfluss auf das Ergebnis hat und sie in einem normalen Fermentat nicht enthalten ist, könnte dies angezweifelt werden.

Die Abbildungen für Aceton und Ethanol können im Anhang von Abbildung 12-107 bis Abbildung 12-115 eingesehen werden. Die Daten des Anreicherungsfaktors sind außerdem unter Abbildung 12-116 bis Abbildung 12-119 sowie Tabelle 12-10 zu finden.

5.6.2 PDMS

Die PDMS-Membran zeigt keine Veränderung des Flusses von Butanol bei einem pH-Wert von 5 verglichen mit dem bei 7, allerdings einen etwas niedrigeren Fluss bei einem Wert von 3,5, siehe Abbildung 5-56. Schon bei den Versuchen mit reinem Wasser (siehe Kapitel 5.1) hat sich gezeigt, dass zumindest der transmembrane Wasserfluss durch eine Veränderung des pH-Werts nicht stark beeinflusst wird. Jedoch sollte man vorsichtig sein, Aussagen über Trends zu machen, wenn der Unterschied recht klein ist. Der Fluss von Aceton (Abbildung 5-57) zeigt zum Beispiel ein ganz anderes Bild. Hier steigt der Fluss mit sinkendem pH-Wert, allerdings stärker für einen Wert von 5 als für den von 3,5. Ein eindeutiger Trend lässt sich also kaum aus den Daten herauslesen. Einzig der transmembrane Fluss der Essigsäure zeigt genau den gleichen Trend wie bei der POMS-Membran. Auch hier kann eine deutliche Steigerung des Flusses mit sinkendem pH-Wert festgestellt werden, siehe Abbildung 5-58 und Tabelle 5-37.

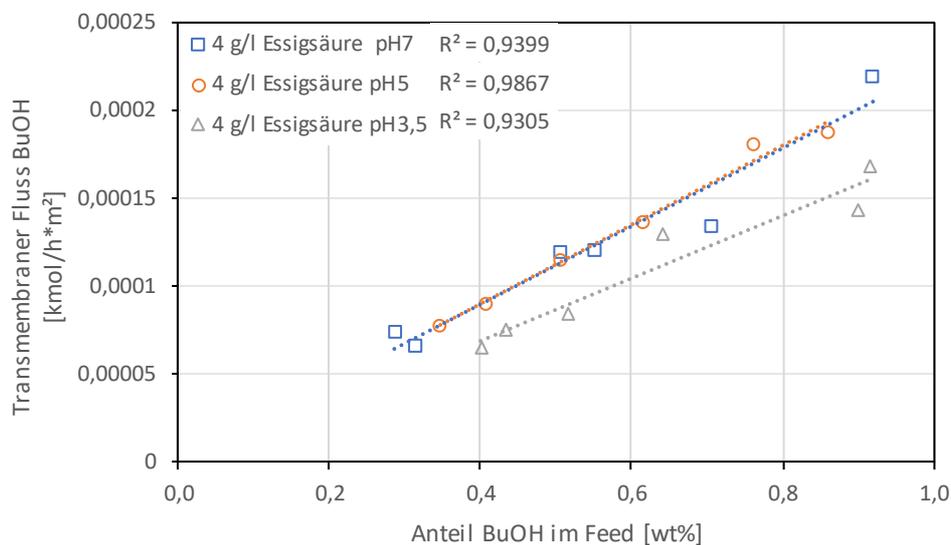


Abbildung 5-56: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Butanol (PDMS)

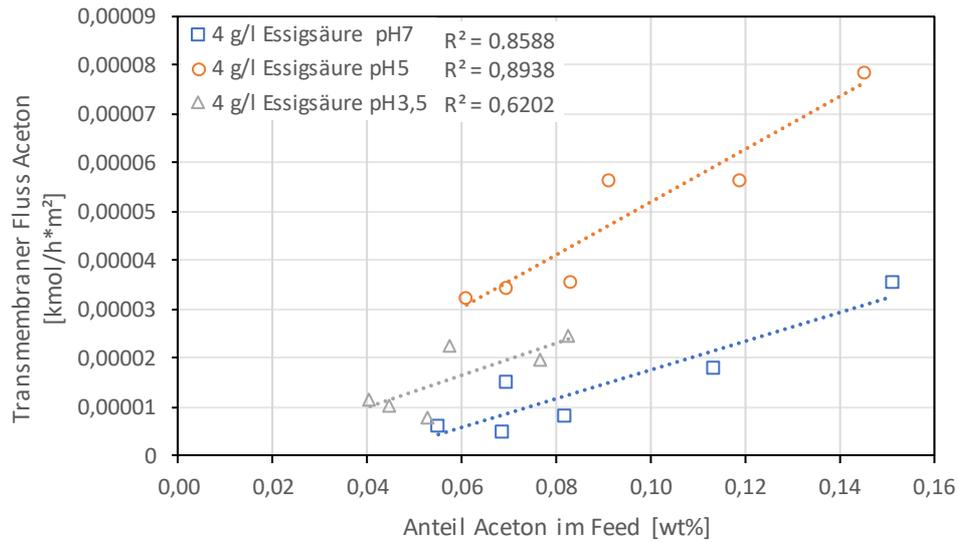


Abbildung 5-57: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Aceton (PDMS)

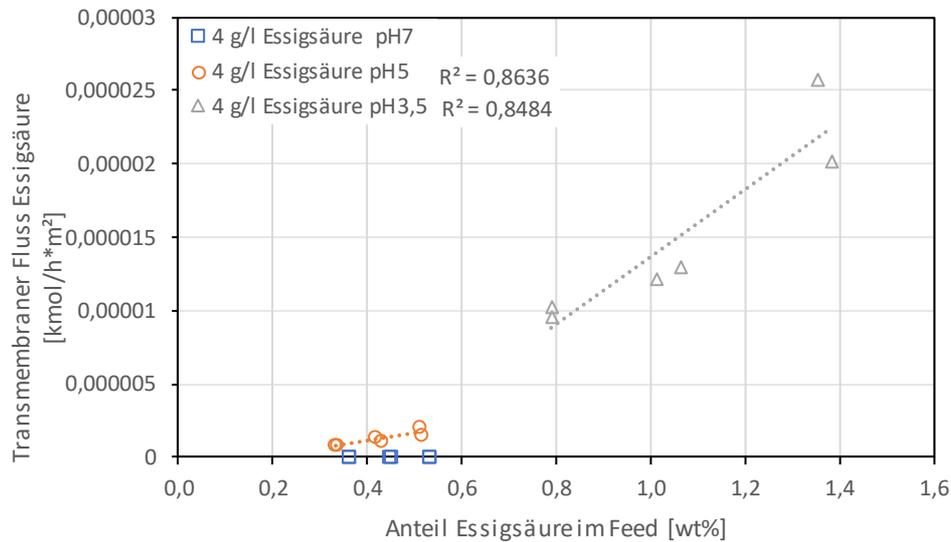


Abbildung 5-58: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Essigsäure (PDMS)

Tabelle 5-37: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (PDMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]					
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O	bei 0,4 w% Essigsäure
reines ABEW	1,98E-04 ±1,08E-05	1,96E-04 ±7,26E-06	1,61E-05 ±1,73E-06	4,15E-03 ±1,37E-03	
Essigsäure pH7	2,23E-04 ±1,50E-05	1,35E-04 ±4,78E-06	2,61E-05 ±7,32E-06	3,44E-03 ±2,36E-04	0,00E+00 ±0,00E+00
Essigsäure pH5	2,25E-04 ±5,91E-06	2,67E-04 ±6,59E-06	2,41E-05 ±1,84E-06	3,07E-03 ±1,12E-04	1,73E-06 ±1,94E-07
Essigsäure pH3,5	1,75E-04 ±1,23E-05	1,59E-04 ±4,85E-06	1,94E-05 ±3,43E-06	2,74E-03 ±3,13E-04	2,23E-06 ±2,81E-06

Auch die Permeanz und die Permselectivität zeigen kaum einen Trend auf, abgesehen von möglicherweise leicht gesenkten Werten bei einem pH-Wert von 3,5, siehe Abbildung 5-59, Abbildung 12-123 sowie Tabelle 5-38 und Tabelle 5-39. Einen Unterschied zu der POMS-Membran macht hier definitiv die Permeanz von Wasser. Während bei der POMS-Membran eine steigende Affinität der Membran zu Wasser bei sinkendem pH-Wert deutlich war, ändert sich bei der PDMS-Membran die Permeanz von Wasser nicht. Aus diesem Grund sind auch die Permselectivitäten vergleichbar mit jenen der Versuchsreihe mit ABE. Die Schwankungsbreite der Daten ist durch die Verdunstung zwar etwas höherer als bei der POMS-Membran, ein Trend ist jedoch trotzdem nicht feststellbar.

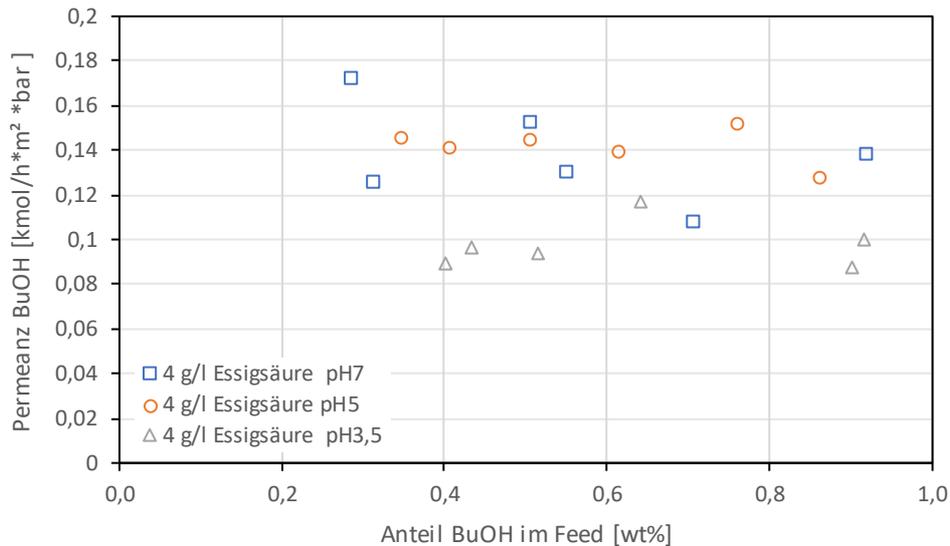


Abbildung 5-59: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Butanol (PDMS)

Tabelle 5-38: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (PDMS)

Permeanz [kmol/h*m ² *bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	0,12 \pm 0,02	0,05 \pm 0,002	0,04 \pm 0,003	0,07 \pm 0,04
Essigsäure pH7	0,14 \pm 0,02	0,02 \pm 0,01	0,06 \pm 0,03	0,06 \pm 0,01
Essigsäure pH5	0,14 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
Essigsäure pH3,5	0,10 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01

Tabelle 5-39: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität (PDMS)

Permselectivität			
	BuOH	Aceton	EtOH
reines ABEW	2,05 \pm 0,69	0,78 \pm 0,23	0,58 \pm 0,15
Essigsäure pH7	2,17 \pm 0,53	0,26 \pm 0,09	0,98 \pm 0,46
Essigsäure pH5	2,43 \pm 0,31	1,18 \pm 0,22	0,89 \pm 0,08
Essigsäure pH3,5	1,58 \pm 0,22	0,51 \pm 0,15	0,73 \pm 0,07

Die Trennfaktoren von Butanol und Essigsäure sind in Tabelle 5-40 sowie Abbildung 12-126 und Abbildung 5-60 zu sehen. Die Trennfaktoren von Butanol zeigen weiterhin keinen eindeutigen Trend, mit den höchsten Werten bei einem pH-Wert von 5. Auch Aceton zeigt den höchsten Trennfaktor bei einem pH-Wert von 5, in dem Bereich, in dem die Fermentationsmaische auch liegen sollte, was ideal wäre. Der Trennfaktor von der Essigsäure steigt signifikant mit sinkendem pH-Wert.

Die Abbildungen für Aceton und Ethanol, sowie die Anreicherungsfaktoren finden sich im Anhang unter Abbildung 12-120 bis Abbildung 12-132 sowie Tabelle 12-11.

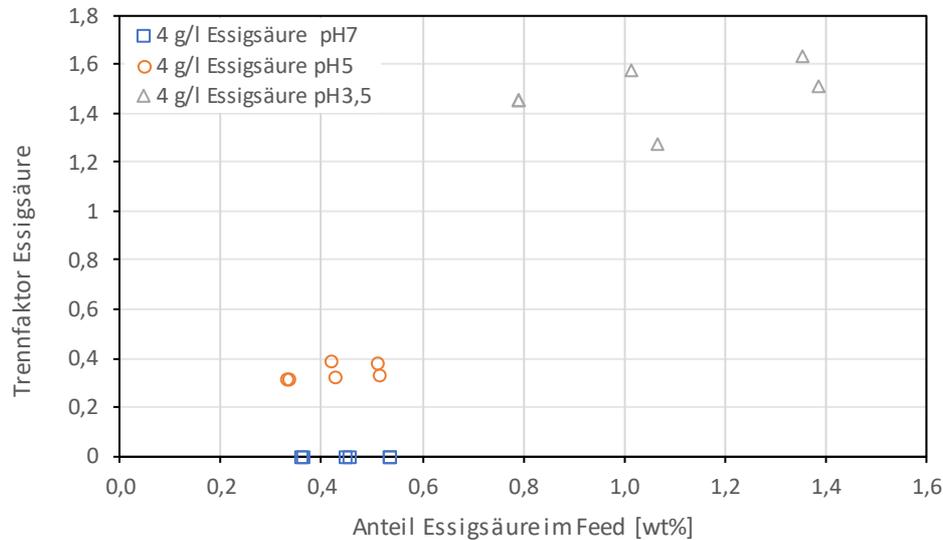


Abbildung 5-60: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Essigsäure (PDMS)

Tabelle 5-40: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (PDMS)

Trennfaktor α					
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Essigsäure
ABE	27,76 \pm 8,43	39,55 \pm 10,8	6,26 \pm 1,56	0,04 \pm 0,02	
Essigsäure pH7	30,56 \pm 5,58	14,83 \pm 4,82	10,19 \pm 3,7	0,07 \pm 0,01	0
Essigsäure pH5	32,77 \pm 3,45	57,29 \pm 8,96	9,43 \pm 0,65	0,05 \pm 0,002	0,34 \pm 0,03
Essigsäure pH3,5	24,22 \pm 2,87	28,31 \pm 7,39	8,01 \pm 0,62	0,12 \pm 0,01	1,48 \pm 0,13

5.7 Einfluss der Propionsäure

Propionsäure ist eine weitere Säure, die während der Fermentation gebildet wird und deshalb wird ihr Einfluss auf die Membran getestet. Ähnlich wie bei der Essigsäure wird auch hier 4 g/l Säure zugegeben und ein bestimmter pH-Wert mittels Natronlauge eingestellt, wobei immer mindestens 1 g/l zugegeben wird.

5.7.1 POMS

Der Einfluss von Propionsäure auf die Membran ist ähnlich dem der Essigsäure. Es ist ein sehr leichtes Sinken des Butanol Flusses bemerkbar und der Verlauf des Flusses sieht bei allen drei Lösungsmitteln sehr ähnlich aus, siehe Abbildung 5-61, Abbildung 12-133 und Abbildung 12-134. Vergleicht man die Versuchsreihen mit Propionsäure mit jenen mit reinem ABEW so stellt man fest, dass sich die Flüsse von Aceton, Butanol und Ethanol kaum verändern, alle drei sinken leicht. Der transmembrane Fluss von Wasser ist sehr vergleichbar mit der, der reinen ABEW-Messreihe und bleibt dann nahezu konstant über die drei Versuchsreihen mit Propionsäure hinweg. Der transmembrane Fluss der Propionsäure folgt dem Trend eines steigenden Flusses bei sinkendem pH-Wert. Auffällig ist auch der höhere Anteil von Propionsäure bei dem niedrigsten pH-Wert, Abbildung 5-62. Das kommt zu Stande, da bei allen Experimenten, bei denen Säure verwendet wird, mindestens 1 g/l Natronlauge zugegeben wird. Damit

Ergebnisse und Diskussion

steigt der pH-Wert über einen Wert von 3,5, weshalb zusätzliche Propionsäure zugesetzt werden muss, um ihn wieder zu senken.

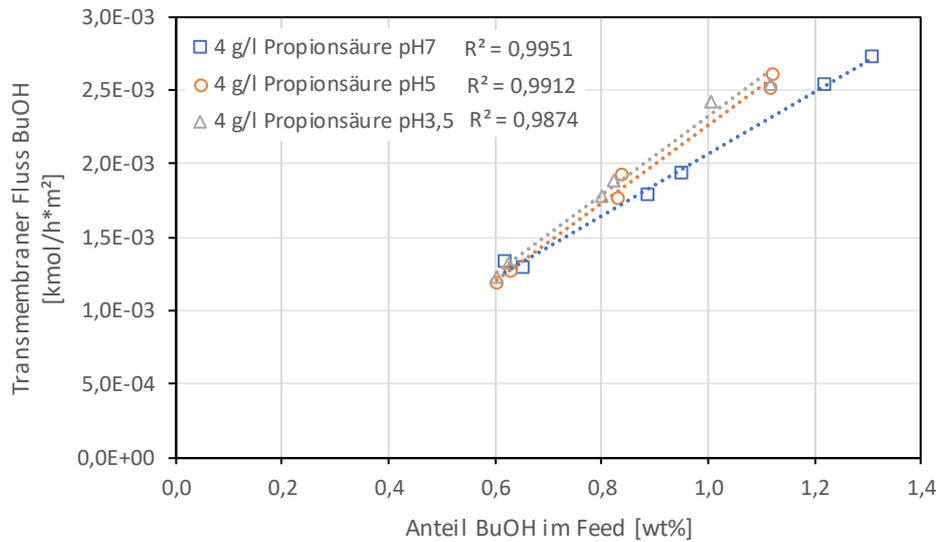


Abbildung 5-61: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Butanol (POMS)

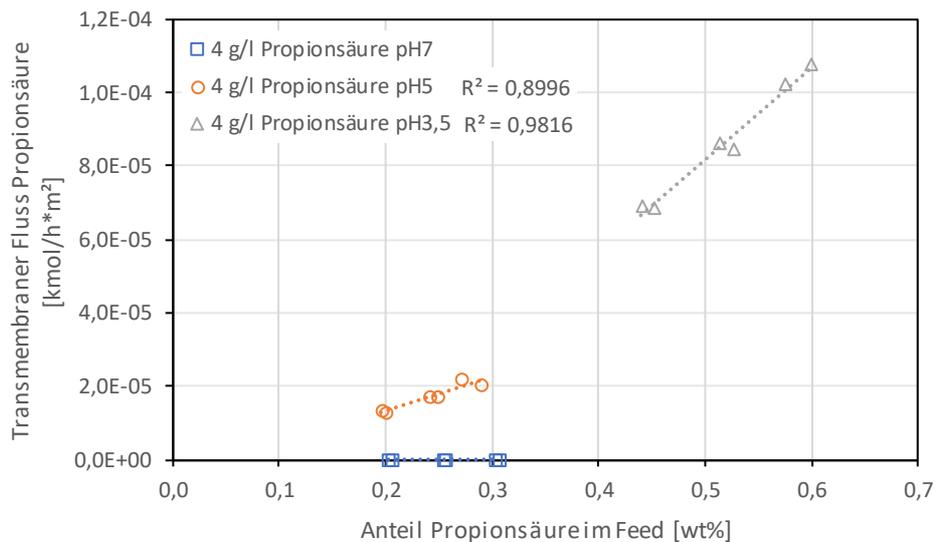


Abbildung 5-62: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Propionsäure (POMS)

Tabelle 5-41: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (POMS)

Transmembraner Fluss [$\text{kmol/h}\cdot\text{m}^2$]					
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O	bei 0,4 w% Propionsäure
reines ABEW	$2,76\text{E}-03$ $\pm 9,57\text{E}-05$	$2,64\text{E}-03$ $\pm 1,81\text{E}-04$	$3,19\text{E}-04$ $\pm 3,91\text{E}-05$	$8,01\text{E}-02$ $\pm 9,69\text{E}-03$	
Propionsäure pH7	$2,07\text{E}-03$ $\pm 4,65\text{E}-05$	$2,57\text{E}-03$ $\pm 4,87\text{E}-05$	$3,13\text{E}-04$ $\pm 9,22\text{E}-06$	$7,97\text{E}-02$ $\pm 4,66\text{E}-03$	$0,00\text{E}+00$ $\pm 0,00\text{E}+00$
Propionsäure pH5	$2,26\text{E}-03$ $\pm 6,31\text{E}-05$	$3,17\text{E}-03$ $\pm 4,20\text{E}-05$	$3,28\text{E}-04$ $\pm 1,07\text{E}-05$	$8,15\text{E}-02$ $\pm 4,47\text{E}-03$	$3,14\text{E}-05$ $\pm 1,27\text{E}-06$
Propionsäure pH3,5	$2,32\text{E}-03$ $\pm 6,85\text{E}-05$	$3,15\text{E}-03$ $\pm 4,68\text{E}-05$	$3,32\text{E}-04$ $\pm 1,08\text{E}-05$	$7,62\text{E}-02$ $\pm 4,04\text{E}-03$	$5,66\text{E}-05$ $\pm 2,47\text{E}-06$

Die Permeanz und Permselectivität aller Komponenten nimmt einen typischen, von der Feedzusammensetzung unabhängigen, Verlauf an. Die Permeanz von ABEW steigt leicht über die drei Versuchsreihen hinweg an. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Experimenten mit ABEW, so sieht man, dass sich die Permeanz von Aceton und Ethanol kaum verändert hat, während die Permeanz von Butanol mit Propionsäure doch deutlich niedriger ausfällt. Die Permeanz des Wassers ist hingegen etwas höher als bei der Versuchsreihe mit ABEW. Die Permselectivitäten für ABEW liegen etwas niedriger als bei den Experimenten mit reinem ABEW, was sich gut durch die gesteigerte Permeanz von Wasser erklären lässt, siehe Abbildung 5-63 und Abbildung 12-137, sowie Tabelle 5-42 und Tabelle 5-43. Allerdings sind all diese Unterschiede in Anbetracht der Standardabweichung nicht sehr groß, weshalb insgesamt nur von einem sehr geringen Einfluss der Propionsäure auf die Membran ausgegangen wird.

Tabelle 5-42: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (POMS)

Permeanz [kmol/h*m ² *bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	1,33 \pm 0,10	0,59 \pm 0,06	0,73 \pm 0,14	1,49 \pm 0,36
Propionsäure pH7	1,01 \pm 0,03	0,59 \pm 0,02	0,70 \pm 0,06	1,72 \pm 0,11
Propionsäure pH5	1,05 \pm 0,09	0,63 \pm 0,09	0,73 \pm 0,1	1,73 \pm 0,11
Propionsäure pH3,5	1,09 \pm 0,09	0,66 \pm 0,07	0,72 \pm 0,09	1,67 \pm 0,10

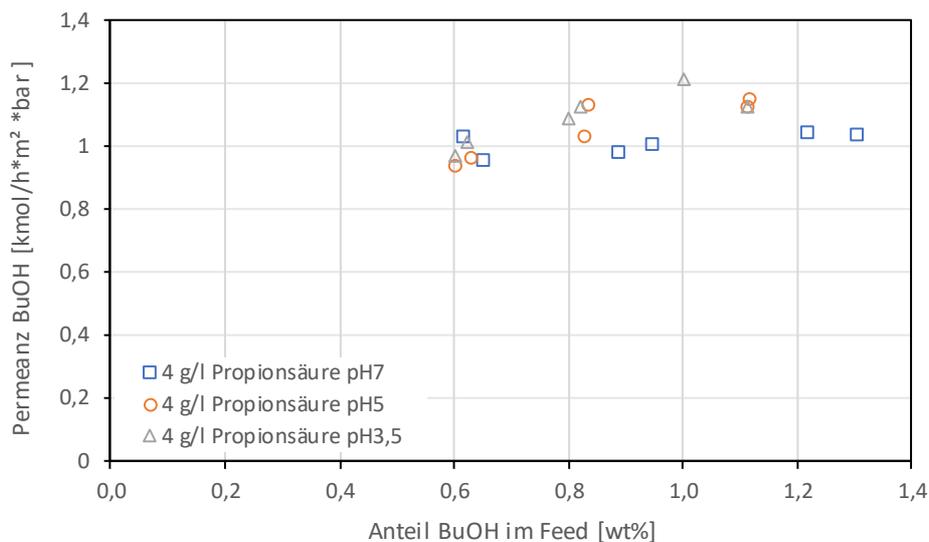


Abbildung 5-63: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Butanol (POMS)

Tabelle 5-43: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität (POMS)

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	0,92 \pm 0,14	0,41 \pm 0,07	0,5 \pm 0,03
Propionsäure pH7	0,59 \pm 0,02	0,34 \pm 0,01	0,41 \pm 0,03
Propionsäure pH5	0,61 \pm 0,03	0,36 \pm 0,03	0,42 \pm 0,04
Propionsäure pH3,5	0,65 \pm 0,05	0,39 \pm 0,03	0,43 \pm 0,05

Auch der Trenn- und Anreicherungsfaktor zeigen einen bereits bekannten, von der Feedzusammensetzung unabhängigen Verlauf. Verglichen mit der Versuchsreihe bei der reinen ABEW-

Mischung sind die Trennfaktoren von ABE hier leicht gesenkt, während der von Wasser leicht steigt. Der Trennfaktor der Propionsäure steigt – wie zu erwarten war – mit sinkendem pH-Wert an, siehe Tabelle 5-44 sowie Abbildung 5-64.

Die restlichen Diagramme und Tabellen sind dem Anhang unter Abbildung 12-133 bis Abbildung 12-146 und Tabelle 12-12 zu entnehmen.

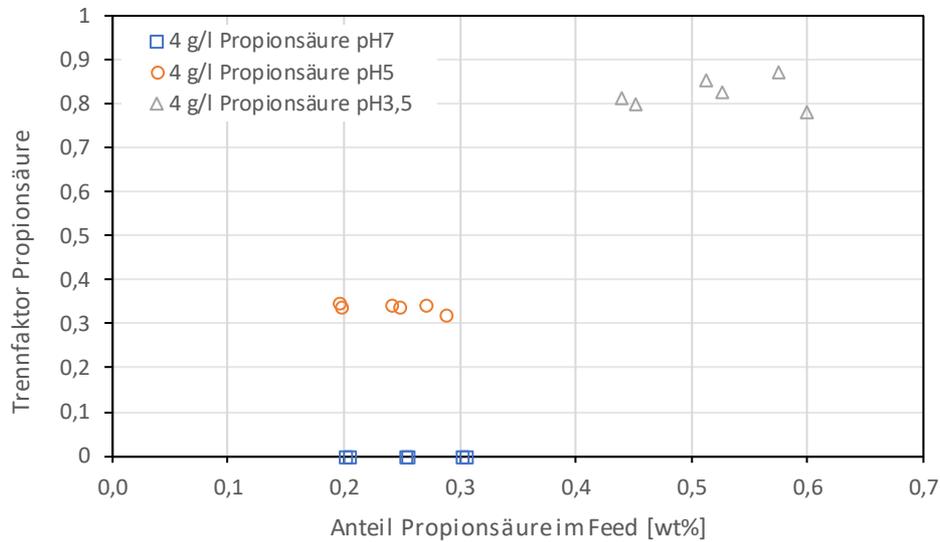


Abbildung 5-64: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Propionsäure (POMS)

Tabelle 5-44: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (POMS)

Trennfaktor					
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Propionsäure
reines ABEW	15,21 \pm 2,27	22,93 \pm 3,69	5,6 \pm 0,34	0,06 \pm 0,01	
Propionsäure pH7	10,24 \pm 0,6	19,51 \pm 0,94	4,73 \pm 0,2	0,10 \pm 0,004	0 \pm 0
Propionsäure pH5	10,67 \pm 0,46	20,63 \pm 1,44	4,87 \pm 0,29	0,09 \pm 0,01	0,34 \pm 0,01
Propionsäure pH3,5	11,36 \pm 0,75	22,26 \pm 1,44	4,97 \pm 0,4	0,10 \pm 0,01	0,83 \pm 0,03

5.7.2 PDMS

Bei der PDMS-Membran ist ein ähnlicher Trend zu erkennen wie bei den Versuchsreihen mit Essigsäure. Auch hier ist der Fluss bei einem pH-Wert von 3,5 leicht gesenkt, siehe Abbildung 5-65. Der Unterschied zwischen den Versuchsreihen ist nicht gravierend, allerdings legt er nahe, dass ein kontinuierlicher Betrieb bei diesem pH-Wert nicht ideal für die Membran ist. Der Trend des Ethanolflusses sieht ähnlich aus wie der von Butanol. Bei Aceton sind die Verdunstungsverluste zu groß, um einen sicheren Trend feststellen zu können. Der Fluss der Propionsäure selbst zeigt das gleiche Bild wie bei den vorhergegangenen Versuchsreihen, mit dem höchsten Fluss bei den niedrigsten pH-Werten, siehe Abbildung 5-66 und Tabelle 5-45. Verglichen mit den Experimenten bei reinem ABEW ist ein leicht erhöhter Fluss bei den pH-Werten von 7 und 5 bei Ethanol und Butanol feststellbar und ein niedrigerer bei dem pH-Wert von 3,5. Der Fluss von Wasser hingegen sinkt mit sinkendem pH-Wert leicht.

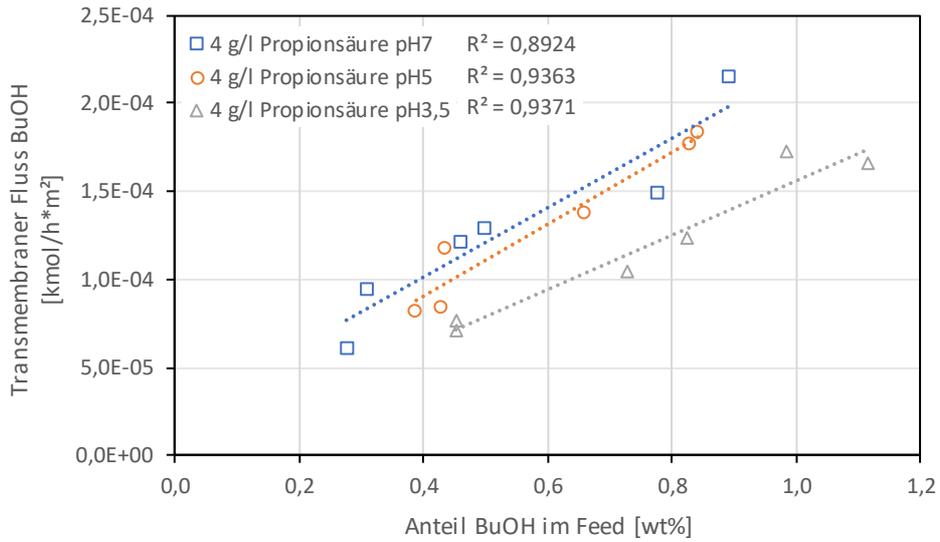


Abbildung 5-65: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Butanol (PDMS)

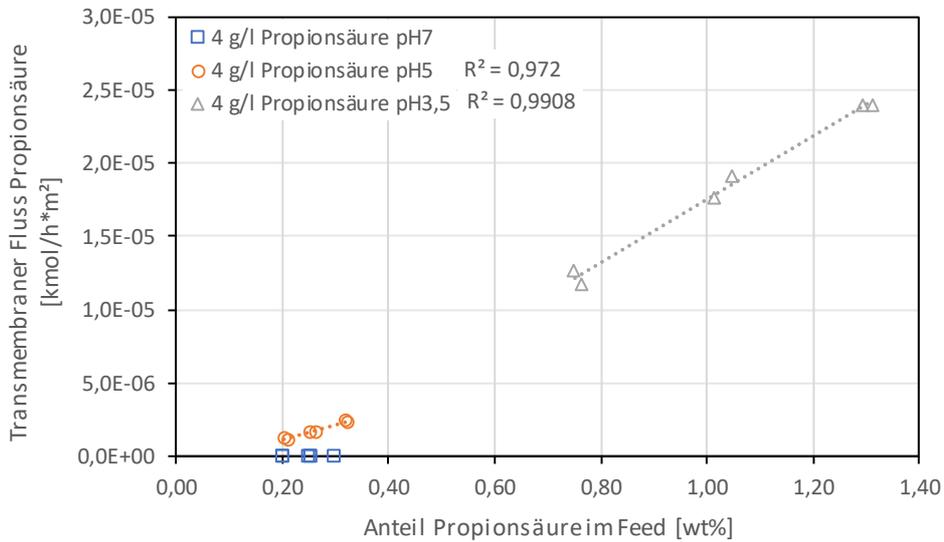


Abbildung 5-66: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Propionsäure (PDMS)

Tabelle 5-45: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung (PDMS)

	Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]				
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O	bei 0,4 w% Propionsäure
reines ABEW	1,98E-04 ±1,08E-05	1,96E-04 ±7,26E-06	1,61E-05 ±1,73E-06	4,15E-03 ±1,37E-03	
Propionsäure pH7	2,20E-04 ±1,91E-05	5,41E-05 ±7,91E-06	2,90E-05 ±2,13E-06	3,49E-03 ±1,12E-04	0,00E+00 ±0,00E+00
Propionsäure pH5	2,13E-04 ±1,24E-05	1,69E-04 ±1,85E-05	2,96E-05 ±2,20E-06	3,55E-03 ±1,41E-04	3,13E-06 ±9,86E-08
Propionsäure pH3,5	1,56E-04 ±1,22E-05	2,28E-04 ±2,13E-06	1,54E-05 ±1,87E-06	2,86E-03 ±2,40E-04	4,62E-06 ±5,63E-07

Die Permeanz und Permselectivität von Butanol (Abbildung 5-67 und Abbildung 12-151) weisen auch einen ähnlichen Trend auf wie bei den Versuchsreihen mit Essigsäure. Es werden leicht erhöhte Permeanzen von Butanol und Ethanol im Vergleich zu der ABEW Versuchsreihe bei den pH-Werten von 7 und 5 gemessen. Die Permeanzen bei pH 3,5 liegen jedoch unter den Werten bei reinem ABEW. Die Permeanz von Wasser hingegen ist über alle Experimente in etwa konstant. Beide Säuren scheinen einen ähnlichen Einfluss auf die Membran zu haben und ein pH-Wert von 3,5 scheint einen negativen Einfluss auf die Membran zu haben. Auch die Absolutwerte in Tabelle 5-46 und Tabelle 5-47 stimmen gut mit den Ergebnissen der Essigsäure überein.

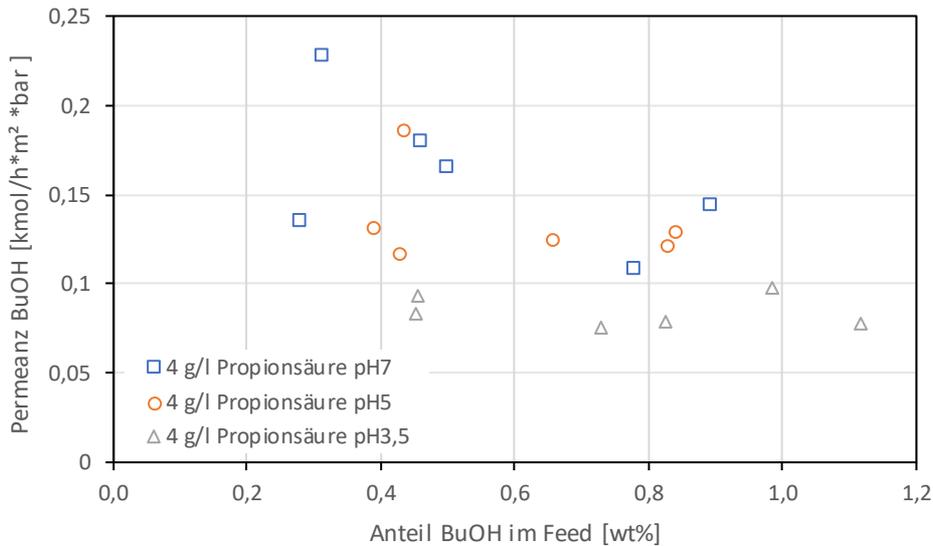


Abbildung 5-67: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Butanol (PDMS)

Tabelle 5-46: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz (PDMS)

Permeanz [kmol/h*m²*bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	0,12 \pm 0,02	0,05 \pm 0,002	0,04 \pm 0,003	0,07 \pm 0,04
Propionsäure pH7	0,16 \pm 0,04	0,03 \pm 0,03	0,06 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
Propionsäure pH5	0,14 \pm 0,03	0,07 \pm 0,04	0,06 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
Propionsäure pH3,5	0,08 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01

Tabelle 5-47: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität (PDMS)

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	2,05 \pm 0,69	0,78 \pm 0,23	0,58 \pm 0,15
Propionsäure pH7	2,6 \pm 0,86	0,52 \pm 0,48	0,99 \pm 0,13
Propionsäure pH5	2,19 \pm 0,54	1,16 \pm 0,55	0,95 \pm 0,15
Propionsäure pH3,5	1,3 \pm 0,22	0,56 \pm 0,03	0,62 \pm 0,04

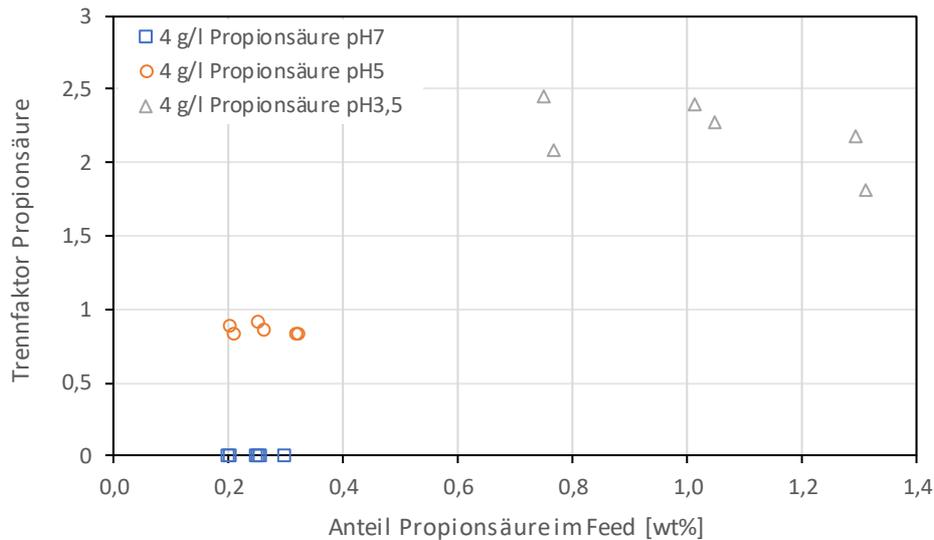


Abbildung 5-68: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Propionsäure (PDMS)

Gleiches gilt auch für den Trennfaktor von Butanol (Abbildung 12-154). Der niedrigste Trennfaktor von Butanol wird bei einem pH-Wert von 3,5 gemessen. Das gilt auch für Ethanol. Bei Aceton ist dieser Trend etwas schwieriger zu erkennen, da durch die Verdunstungsverluste die Werte sehr stark streuen. Besonders bei den Versuchsreihen zu den pH-Werten von 7 und 5 sind die Standardabweichungen exorbitant hoch. Die Versuchsreihe bei einem pH-Wert von 3,5 hingegen weist eine geringere Standardabweichung auf und liegt unterhalb des Wertes der reinen ABE-Versuchsreihe. Bei Wasser hingegen ist der Trennfaktor bei der Versuchsreihe Propionsäure pH-Wert 3,5 am größten. Die Permeanz von Wasser bleibt jedoch bei allen Experimenten in etwa konstant, was darauf hindeutet, dass die Membran nicht hydrophiler wird. Der Trennfaktor der Propionsäure steigt wie erwartet mit sinkenden pH-Werten, siehe Tabelle 5-48.

Die hier nicht gezeigten Daten finden sich im Anhang unter Tabelle 12-13 sowie Abbildung 12-147 bis Abbildung 12-160.

Tabelle 5-48: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors (PDMS)

Trennfaktor					
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Propionsäure
reines ABEW	27,76 \pm 8,43	39,55 \pm 10,8	6,26 \pm 1,56	0,04 \pm 0,02	
Propionsäure pH7	34,17 \pm 7,78	27,23 \pm 22,13	10,41 \pm 1,07	0,05 \pm 0,01	0 \pm 0
Propionsäure pH5	30,38 \pm 5,4	55,64 \pm 21,14	9,97 \pm 1,14	0,05 \pm 0	0,85 \pm 0,04
Propionsäure pH3,5	20,52 \pm 3,18	30,83 \pm 1,54	6,82 \pm 0,23	0,1 \pm 0,01	2,19 \pm 0,23

5.8 Trennverhalten bei einer synthetischen Fermentationsbrühe

Bei einer realen Fermentation sind die bereits betrachteten Substanzen normalerweise alle simultan vorhanden. Daher werden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen Glucose, Ammoniumchlorid und die beiden Säuren alle gleichzeitig vorliegen. Bei allen drei Versuchsreihen werden 50 g/l Glucose, 3 g/l Ammoniumchlorid und jeweils 4 g/l Essig- und Propionsäure zugesetzt. Der pH-Wert wird weiterhin mittels Natronlauge eingestellt und es werden Versuchsreihen bei den pH-Werten von 7, 5 und pH 3,5 durchgeführt. Um die Legenden in den Diagrammen kurz zu halten, wird die synthetische Fermentationsbrühe als Mix bezeichnet, da sie eine Mischung der bereits betrachteten Parameter darstellt.

5.8.1 POMS

Der Fluss von Butanol durch die Membran ist in Abbildung 5-69 dargestellt. Er nimmt mit sinkendem pH-Wert leicht ab. Der Fluss von Butanol ist eindeutig bei dem pH-Wert von 7 am höchsten und die Flüsse bei pH-Wert 5 und 3,5 liegen sehr eng beieinander. Allerdings ist der Unterschied zwischen allen Messungen nicht sehr groß. Auch Ethanol und Aceton zeigen die geringsten Flüsse bei einem pH-Wert von 3,5, während der Fluss von Wasser über alle drei Versuchsreihen in etwa konstant bleibt. Interessant ist hier vor allem der Fluss von Wasser. Bei den drei Versuchsreihen mit Glucose hat sich ein stark negativer Einfluss feststellen lassen, siehe Kapitel 5.3.1. Damit lässt sich gut der gesenkte Fluss im Vergleich zu der Versuchsreihe mit ABE erklären. Dass die Werte allerdings mit dem pH-Wert sinken, lässt sich schwer auf die Glucose zurückführen, da in allen drei Versuchsreihen die gleiche Menge an Glucose zugesetzt wurde. Möglicherweise sind die geringeren Flüsse auf eine Alterung der Membran zurückzuführen oder der Effekt der Glucose auf die Membran ist nicht nur von der Menge, sondern auch vom pH-Wert abhängig. Die Flüsse von der Essig- als auch von der Propionsäure sind hier gesondert zu betrachten und zeigen ein vertrautes Bild, mit dem höchsten Fluss bei dem niedrigsten pH-Wert, siehe Abbildung 5-70 und Abbildung 5-71.

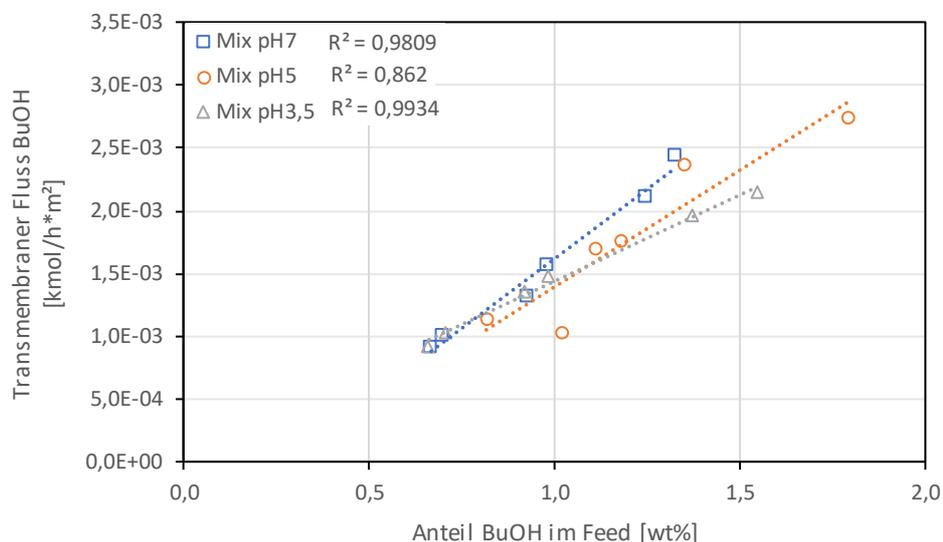


Abbildung 5-69: Transmembraner Fluss von Butanol in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

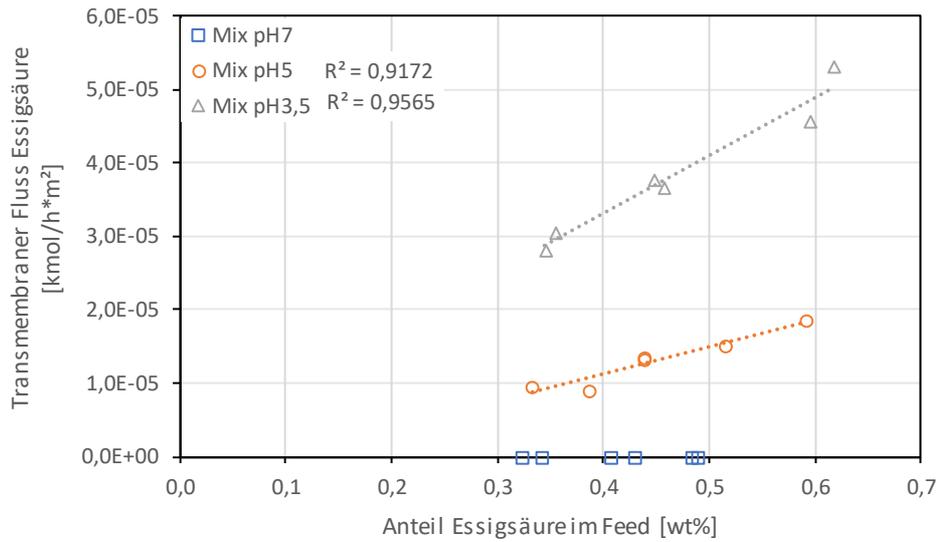


Abbildung 5-70: Transmembraner Fluss von Essigsäure in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

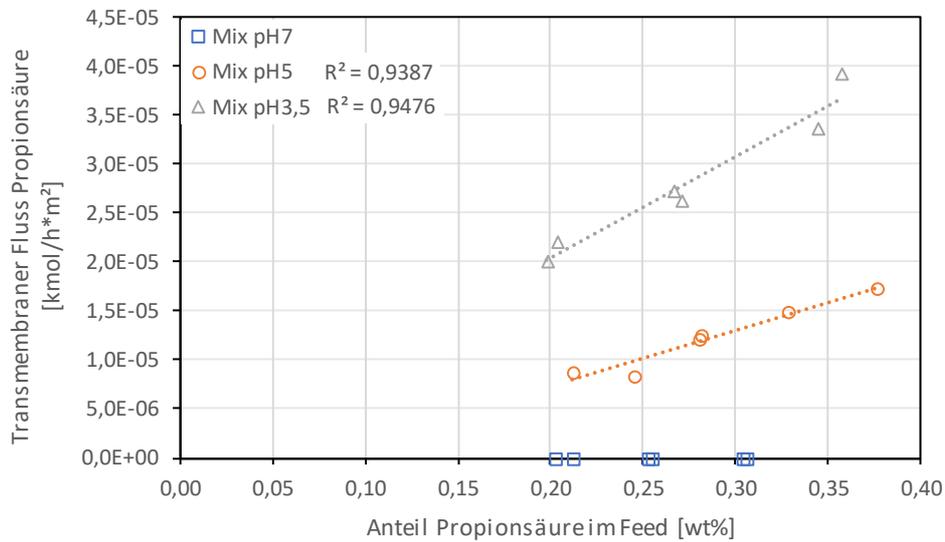


Abbildung 5-71: Transmembraner Fluss von Propionsäure in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

Tabelle 5-49: Transmembraner Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m ²]						
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H ₂ O	bei 0,4 w% Essigsäure	bei 0,4 w% Propionsäure
reines ABEW	2,76E-03 ±9,57E-05	2,64E-03 ±1,81E-04	3,19E-04 ±3,91E-05	8,01E-02 ±9,69E-03		
Mix pH7	1,62E-03 ±9,37E-05	2,00E-03 ±6,81E-05	2,26E-04 ±1,84E-05	4,81E-02 ±3,89E-03	0,00E+00 ±0,00E+00	0,00E+00 ±0,00E+00
Mix pH5	1,39E-03 ±2,79E-04	2,02E-03 ±3,21E-04	2,12E-04 ±3,62E-05	4,37E-02 ±2,84E-03	1,13E-05 ±1,15E-06	1,87E-05 ±9,55E-07
Mix pH3,5	1,44E-03 ±4,45E-05	1,85E-03 ±8,14E-05	1,68E-04 ±4,57E-06	4,86E-02 ±3,54E-03	3,31E-05 ±2,19E-06	4,13E-05 ±1,85E-06

Bei der Permeanz und Permselectivität der Lösungsmittel zeigt sich weiterhin keine Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung (siehe Abbildung 5-72, Abbildung 12-165). Im Vergleich zu den Daten der Versuchsreihe mit ausschließlich ABEW sind die Permeanzen und Permselectivitäten von ABE deutlich geringer, was vermutlich auf die Glucose zurückführbar ist. Durch eine Veränderung des pH-Werts sinken die Werte weiter, allerdings in Anbetracht der Standardabweichung nur sehr geringfügig. Auch die Permeanz von Wasser sinkt ab. Die Permeanz von Butanol sinkt von den gemessenen Komponenten am stärksten. Von den Versuchsreihen mit reinem ABEW zu der Versuchsreihe Mix bei pH 7 hat sich die Permeanz von Butanol beinahe halbiert, genauer gesagt ist sie um 44% gesunken. Die Permeanz von Ethanol hat hingegen bei denselben Versuchsreihen nur um 32% abgenommen und die Permeanz des Wassers ist überhaupt nur um 3% gesunken. Da Butanol das Hauptprodukt ist und wir es von Wasser trennen wollen, ist dieser Trend negativ zu werten. Generell ist eine höhere Permeanz von Wasser als von Butanol (oder eine Permselectivität von Butanol zu Wasser von unter eins) nicht ideal, aber dieser Befund verstärkt sich über die Versuchsreihen hinweg und lässt an der Langzeitstabilität der Membran zweifeln. Die zugehörigen Zahlenwerte der Permeanzen und Permselectivitäten sind den Tabelle 5-50 und Tabelle 5-51 zu entnehmen.

Tabelle 5-50: Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

Permeanz [kmol/h*m ² *bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	1,33 \pm 0,1	0,59 \pm 0,06	0,73 \pm 0,14	1,49 \pm 0,36
Mix pH7	0,73 \pm 0,09	0,39 \pm 0,06	0,50 \pm 0,09	1,44 \pm 0,13
Mix pH5	0,67 \pm 0,13	0,41 \pm 0,1	0,48 \pm 0,09	1,43 \pm 0,15
Mix pH3,5	0,66 \pm 0,02	0,40 \pm 0,03	0,35 \pm 0,01	1,35 \pm 0,13

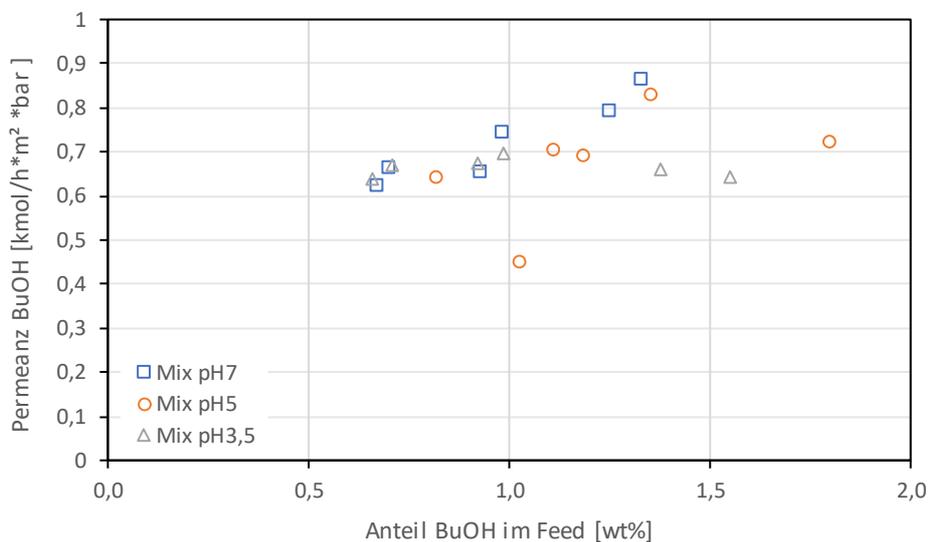


Abbildung 5-72: Permeanz von Butanol in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

Tabelle 5-51: Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	0,92 \pm 0,14	0,41 \pm 0,07	0,5 \pm 0,03
Mix pH7	0,50 \pm 0,03	0,27 \pm 0,02	0,35 \pm 0,04
Mix pH5	0,47 \pm 0,08	0,28 \pm 0,07	0,34 \pm 0,05
Mix pH3,5	0,49 \pm 0,05	0,29 \pm 0,03	0,26 \pm 0,02

Beim Trennfaktor von Butanol lässt sich kein klarer Trend über die drei Versuchsreihen zu den synthetischen Fermentationsbrühen erkennen (Abbildung 5-73). Einzig die Säuren zeigen einen steigenden Trennfaktor bei sinkenden pH-Werten, siehe Abbildung 5-75 und Abbildung 5-74. Im Vergleich zur Versuchsreihe ABEW ist jedoch klar zu erkennen, dass die Trennfaktoren von ABE gesunken sind, während jene von Wasser steigen, siehe Tabelle 5-52.

Die restlichen Abbildungen und Tabellen finden sich unter Abbildung 12-161 bis Abbildung 12-174, sowie Tabelle 12-14.

Tabelle 5-52: Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

Trennfaktor						
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Essigsäure	Propionsäure
reines ABEW	15,21 \pm 2,27	22,93 \pm 3,69	5,6 \pm 0,34	0,06 \pm 0,01		
Mix pH7	8,98 \pm 0,39	15,73 \pm 0,97	4,11 \pm 0,32	0,24 \pm 0,03	0 \pm 0	0 \pm 0
Mix pH5	8,27 \pm 1,24	16,39 \pm 3,52	3,94 \pm 0,54	0,26 \pm 0,05	0,13 \pm 0,01	0,24 \pm 0,02
Mix pH3,5	8,78 \pm 1,05	17,11 \pm 1,66	3,15 \pm 0,3	0,25 \pm 0,02	0,4 \pm 0,05	0,61 \pm 0,07

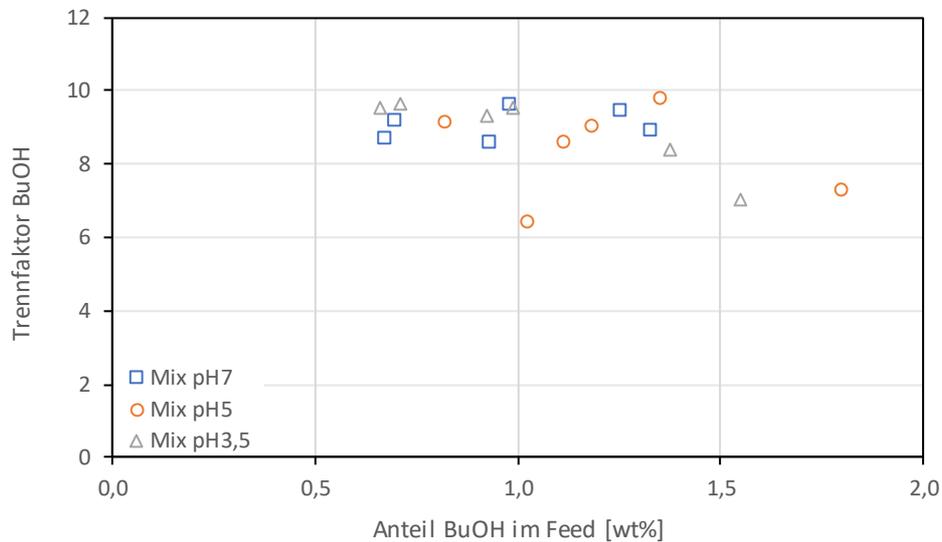


Abbildung 5-73: Trennfaktor von Butanol in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

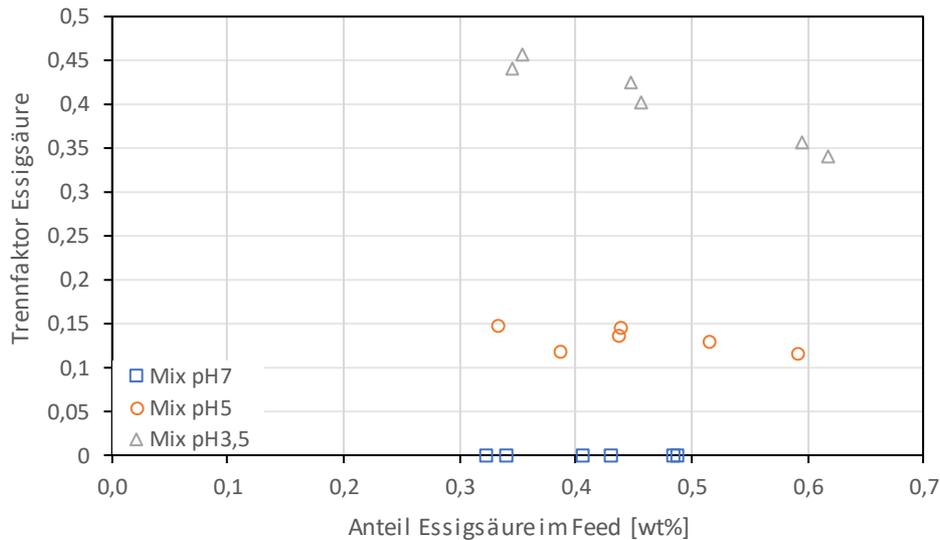


Abbildung 5-74: Trennfaktor von Essigsäure in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

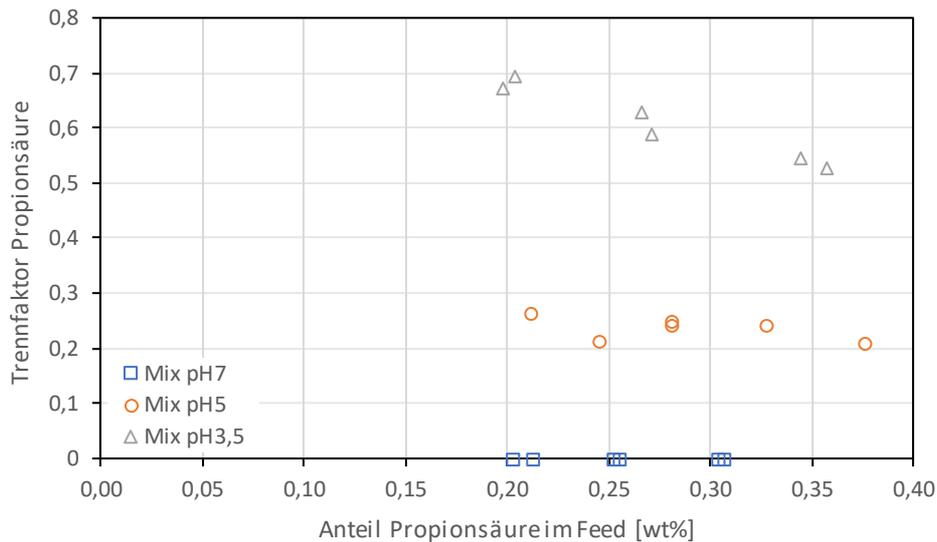


Abbildung 5-75: Trennfaktor von Propionsäure in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

5.8.2 PDMS

Wie bei den Versuchsreihen, bei denen nur die Säuren zugesetzt wurden, sinkt der transmembrane Fluss von Butanol auch hier mit sinkendem pH-Wert ab, siehe Abbildung 5-76. Dieser Trend ist bei Ethanol wesentlich weniger ausgeprägt, alle drei Versuchsreihen weisen einen sehr ähnlichen Fluss auf. Bei Aceton zeigt die Versuchsreihe bei dem pH-Wert von 5 den höchsten Fluss. Allerdings wird hier auch ein höherer Anteil von Aceton im Feed gemessen, mit allerdings sehr stark streuenden Werten. Die Flüsse der Säuren hingegen verhalten sich wie erwartet und steigen mit sinkendem pH deutlich (siehe Abbildung 5-77 und Abbildung 5-78). Der Fluss von Wasser durch die Membran ist über alle drei Versuchsreihen hinweg konstant. Verglichen mit der ABEW-Versuchsreihe sind die Flüsse von Aceton und Wasser gesunken, während der Fluss von Ethanol und Butanol leicht steigt. Wie bei den Versuchsreihen mit Essig- und Propionsäure zeigt sich auch hier, dass ein Betrieb bei einem pH-Wert von 3,5 nicht ideal für die Membran ist. Ein eindeutiger Einfluss der Glucose oder des Ammoniumchlorids ist hingegen nicht erkennbar.

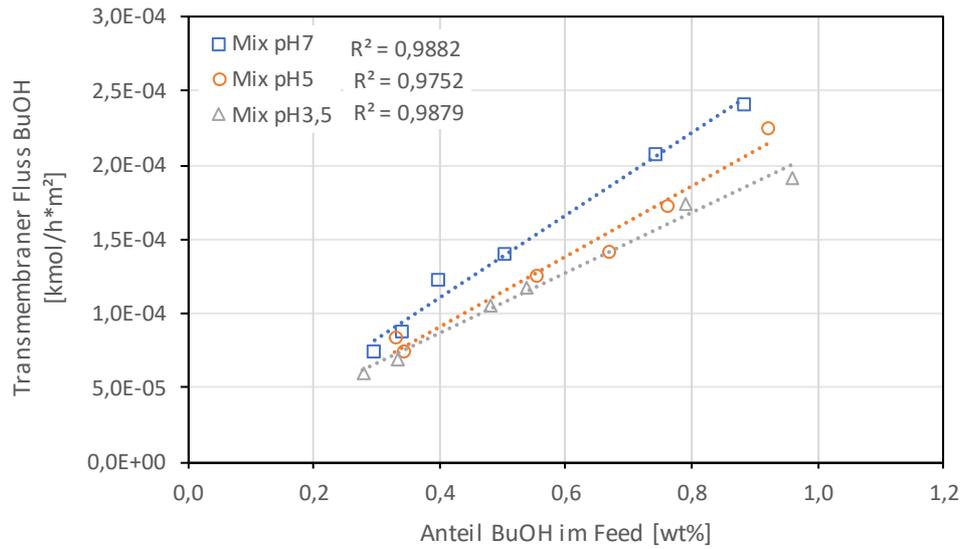


Abbildung 5-76: Transmembraner Fluss von Butanol in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

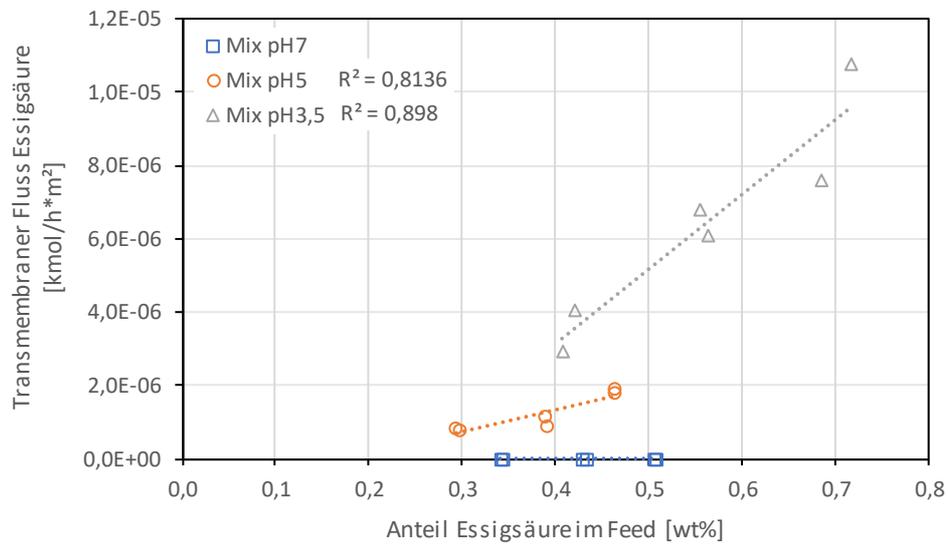


Abbildung 5-77: Transmembraner Fluss von Essigsäure in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

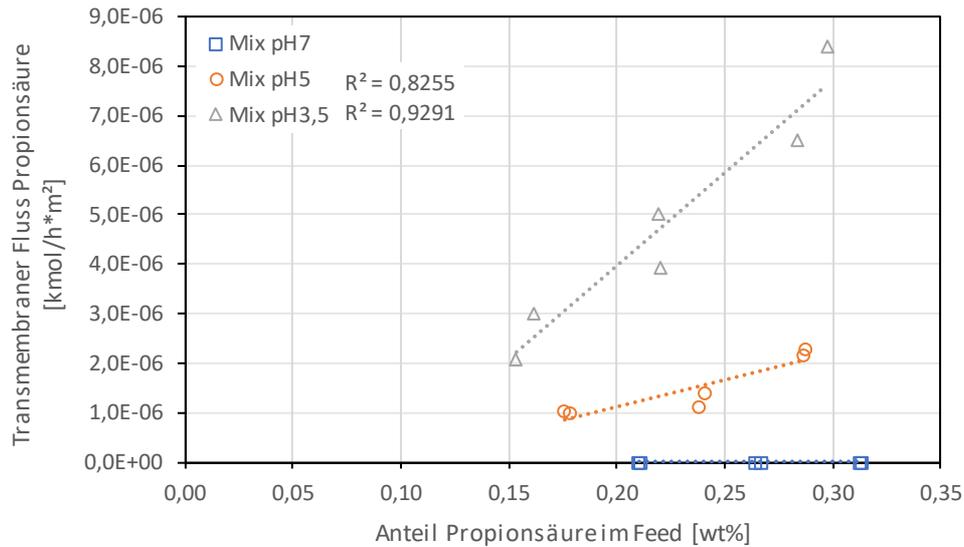


Abbildung 5-78: Transmembraner Fluss von Propionsäure in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

Tabelle 5-53: Transmembraner Fluss bei einer definierten Feedzusammensetzung und dessen Reststandardabweichung in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

Transmembraner Fluss [kmol/h*m²]						
	bei 1 w% BuOH	bei 0,5 w% Aceton	bei 0,2 w% EtOH	bei 98,3 w% H2O	bei 0,4 w% Essigsäure	bei 0,4 w% Propionsäure
reines ABEW	1,98E-04 ±1,08E-05	1,96E-04 ±7,26E-06	1,61E-05 ±1,73E-06	4,15E-03 ±1,37E-03		
Mix pH7	2,78E-04 ±8,04E-06	8,76E-05 ±4,09E-06	1,36E-05 ±2,55E-06	1,76E-03 ±1,36E-04	0,00E+00 ±0,00E+00	0,00E+00 ±0,00E+00
Mix pH5	2,33E-04 ±9,96E-06	1,55E-04 ±2,82E-05	1,46E-05 ±2,16E-06	2,05E-03 ±2,56E-04	1,35E-06 ±2,46E-07	3,24E-06 ±2,69E-07
Mix pH3,5	2,08E-04 ±6,60E-06	7,26E-05 ±2,17E-06	1,30E-05 ±2,40E-06	2,00E-03 ±1,43E-04	3,15E-06 ±9,89E-07	1,15E-05 ±6,93E-07

Die Permeanz und Permselectivität zeigen einen interessanten Verlauf. Mit sinkenden pH-Werten nimmt sowohl die Permeanz als auch die Permselectivität von Butanol ab, allerdings sind sie bei der ersten Versuchsreihe mit der synthetischen Fermentationsbrühe Mix höher als bei der Versuchsreihe mit ABEW. Ein ähnlicher Trend hat sich auch schon bei bisherigen Versuchsreihen gezeigt, so etwa bei jenen mit Ammoniumchlorid und Propionsäure. Die Permeanzen der anderen Komponenten scheinen im betrachteten Bereich konstant zu sein. Dies kann auch der Abbildung 5-79 und der Abbildung 12-179 sowie den Tabelle 5-54 und Tabelle 5-55 entnommen werden. Insgesamt scheint die Permeanz nicht stark von den untersuchten Parametern beeinflusst zu werden, was nahelegt, dass die Membran bei allen getesteten Parametern stabil ist.

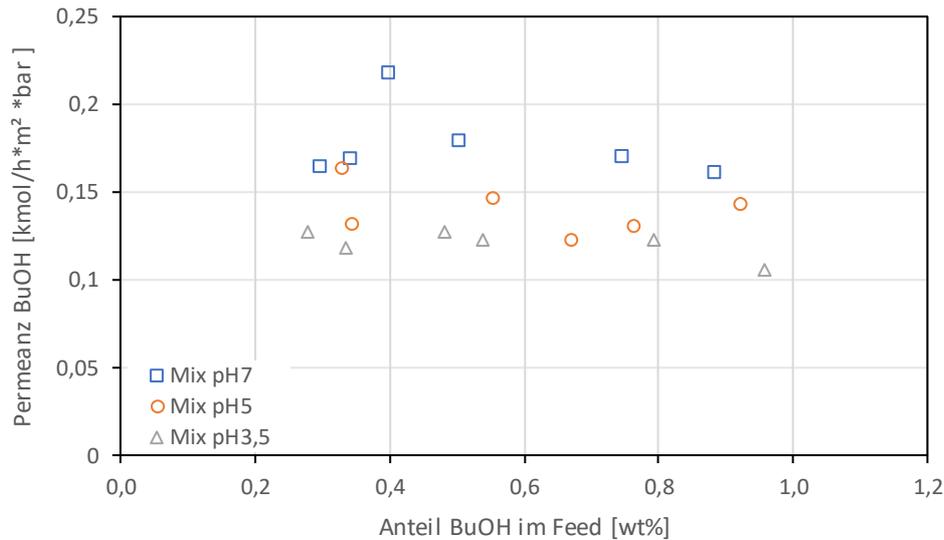


Abbildung 5-79: Permeanz von Butanol in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

Tabelle 5-54: Mittelwert \pm Standardabweichung der Permeanz in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

Permeanz [kmol/h*m ² *bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
reines ABEW	0,12 \pm 0,02	0,05 \pm 0,002	0,04 \pm 0,003	0,07 \pm 0,04
Mix pH7	0,18 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
Mix pH5	0,14 \pm 0,01	0,05 \pm 0,04	0,04 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
Mix pH3,5	0,12 \pm 0,01	0,02 \pm 0	0,04 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01

Tabelle 5-55: Mittelwert \pm Standardabweichung der Permselectivität in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

Permselectivität			
	BuOH/H ₂ O	Aceton/H ₂ O	EtOH/H ₂ O
reines ABEW	2,05 \pm 0,69	0,78 \pm 0,23	0,58 \pm 0,15
Mix pH7	2,83 \pm 0,53	0,41 \pm 0,13	0,62 \pm 0,08
Mix pH5	2,38 \pm 0,43	0,93 \pm 0,92	0,62 \pm 0,07
Mix pH3,5	1,9 \pm 0,3	0,26 \pm 0,04	0,57 \pm 0,06

Auch der Trennfaktor zeigt den gleichen Trend, mit leicht sinkenden Werten für Butanol über die Versuchsreihen hinweg und vergleichbaren Werten mit der Versuchsreihe ABEW. Die Werten der beiden Säuren steigen wie erwartet mit sinkendem pH-Wert an, siehe Tabelle 5-56 sowie Abbildung 12-182 bis Abbildung 12-186. Der Trennfaktor von Aceton bei einem pH-Wert von 5 scheint wesentlich höher zu sein als bei den anderen Messungen, allerdings ist die Standardabweichung so hoch, dass sich keine Aussage zu dieser Versuchsreihe trennen lässt. Der Trennfaktor bei einem pH-Wert von 3,5 ist jedoch auch bei Aceton, wie bei Butanol und Ethanol, deutlich gesenkt.

Die restlichen Daten können unter Abbildung 12-176 bis Abbildung 12-191, sowie Tabelle 12-15 eingesehen werden.

Tabelle 5-56: Mittelwert \pm Standardabweichung des Trennfaktors in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

Trennfaktor						
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Essigsäure	Propionsäure
reines ABEW	27,76 \pm 8,43	39,55 \pm 10,8	6,26 \pm 1,56	0,04 \pm 0,02		
Mix pH7	36,68 \pm 4,86	23,08 \pm 6,56	6,8 \pm 0,59	0,15 \pm 0,02	0 \pm 0	0 \pm 0
Mix pH5	32,37 \pm 4,23	43,12 \pm 32,46	6,72 \pm 0,41	0,13 \pm 0,03	0,34 \pm 0,03	0,82 \pm 0,07
Mix pH3,5	28,04 \pm 3,8	15,31 \pm 2,54	6,34 \pm 0,45	0,18 \pm 0,02	1,1 \pm 0,14	2,55 \pm 0,33

5.9 Vergleich aller Versuchsreihen in chronologischer Reihenfolge

In den bisherigen Kapiteln wurde bereits der Einfluss von verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Membranen besprochen. Zu den einzelnen Versuchsreihen wurde auch jeweils ein Mittel über die verschiedenen betrachteten Kenngrößen gebildet. Dabei ist zum Beispiel bei der POMS-Membran deutlich eine Verschlechterung der Membranleistung durch Glucose zu erkennen. Weniger deutlich ist jedoch, ob dieser Einfluss bei weiteren Versuchsreihen bestehen bleibt oder ob es sich dabei um ein reversibles Phänomen handelt. Um einen besseren Überblick über solche Effekte zu bekommen, werden die berechneten Mittelwerte der Kenngrößen in einem Diagramm für alle vorhandenen Versuchsreihen chronologisch aufgetragen. Diese Darstellung erleichtert weiterhin einen direkten Vergleich der beiden Membranen.

5.9.1 POMS

Als Erstes wird auch hier der transmembrane Fluss von Butanol betrachtet, siehe Abbildung 5-80. Man sieht den Effekt des Einlaufens, da der Fluss bei der ersten Versuchsreihe deutlich niedriger ist und bei der zweiten und dritten konstant bleibt. Die Zugabe von Ammoniumchlorid zeigt kaum einen Einfluss auf den Fluss. Bei Glucose sinkt, wie bereits erwähnt, der Fluss merklich ab. Dieser Effekt ist auch schon bei der geringsten Glucosekonzentration eindeutig zu sehen. Durch das zweitägige Spülen mit ABE-Lösung und Essigsäure bei den betrachteten pH-Werten scheint sich der Effekt der Glucose jedoch wieder einigermaßen beheben zu lassen. Der Anstieg des Flusses von der Essig- zur Propionsäure könnte hier entweder an den Säuren liegen oder der Einfluss der Glucose konnte durch die Spülung nicht ganz behoben werden und hat auch noch bei den Essigsäureexperimenten einen Einfluss. Da der Mix auch Glucose enthält, ist es nicht weiter verwunderlich, dass der Fluss wieder sinkt. Danach erholt sich der Fluss bei den reinen ABE- Versuchsreihen und sinkt bei den Säuren und beim Mix wieder leicht ab. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei den Versuchsreihen mit einem pH-Wert von 3,5, wobei der Unterschied zwischen den verschiedenen pH-Werten sehr gering ist, was auf die pH-Stabilität der Membran hinweist.

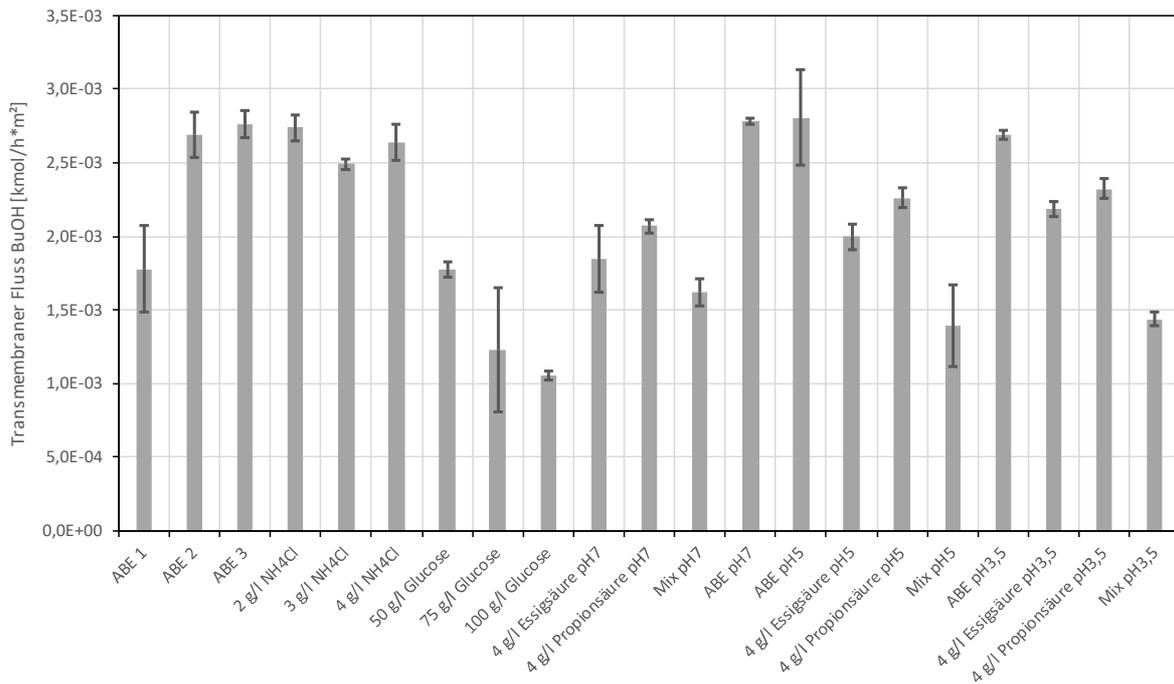


Abbildung 5-80: Transmembraner Fluss von Butanol bei 1 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

Auch die anderen Kenngrößen zeigen ein vergleichbares Bild. In Abbildung 5-81 ist noch exemplarisch die Permselectivität dargestellt. Auch hier ist am eindeutigsten der Einfluss der Glucose zu erkennen. Ammoniumchlorid und der pH-Wert zeigen keinen Einfluss, während eine sehr leichte Senkung der Selektivität durch die Säuren festgestellt werden kann. Die weiteren Kenngrößen sind im Anhang enthalten (Abbildung 12-192 bis Abbildung 12-194). Auch Aceton und Ethanol zeigen ähnliche Verläufe. Einzig bei Ethanol sind die Ergebnisse der Versuchsreihe bei ABE beim pH-Wert von 7 deutlich höher als bei den anderen Komponenten. Dies ist möglicherweise auf die geringen Mengen von Ethanol zurückzuführen. Die betreffenden Grafiken sind im Anhang unter Abbildung 12-195 bis Abbildung 12-204 zu finden. Interessant ist, dass nur eine Versuchsreihe existiert mit einer Permselectivität von Butanol/Wasser über eins. Bei dieser Messung ist der Fluss relativ gering, aber die Permselectivität hoch. Möglicherweise hat sich die Membran schon bei der ersten Berührung mit den Lösungsmitteln verändert und hat dadurch an Fluss gewonnen, jedoch an Selektivität verloren. Allerdings sollte erwähnt werden, dass die Standardabweichung bei dieser Messung recht hoch liegt.

Der Fluss von Essigsäure (Abbildung 5-82) steigt mit sinkenden pH-Werten, allerdings ist er auch im Mix deutlich niedriger als bei der reinen Komponente. Zu diesem Trend tragen zwei Faktoren bei. Einerseits die Glucose, die eine Flussverminderung aller Komponenten bedingt. Andererseits die vermehrte Zugabe von Natronlauge. Da hier – statt wie sonst 4 g/l Säure – insgesamt 8 g/l Säure (jeweils 4g/l Essig- und Propionsäure) vorliegen, muss wesentlich mehr Natronlauge zugesetzt werden, um den pH-Wert auf das gewünschte Niveau zu bringen, was den Durchfluss verringert. Auch hier gilt wieder, dass je mehr Natronlauge zugegeben wird, desto ein größerer Anteil der Essigsäure liegt als Acetation in der Lösung vor. Und da das Ion keinen Dampfdruck aufweist, gelangt es auch nicht durch die Membran. Der Fluss der Propionsäure zeigt den gleichen Trend wie die Essigsäure und ist in Abbildung 5-83 dargestellt. Trenn- und Anreicherungsfaktor der Säuren sind im Anhang abgebildet, siehe Abbildung 12-205 bis Abbildung 12-208.

Ergebnisse und Diskussion

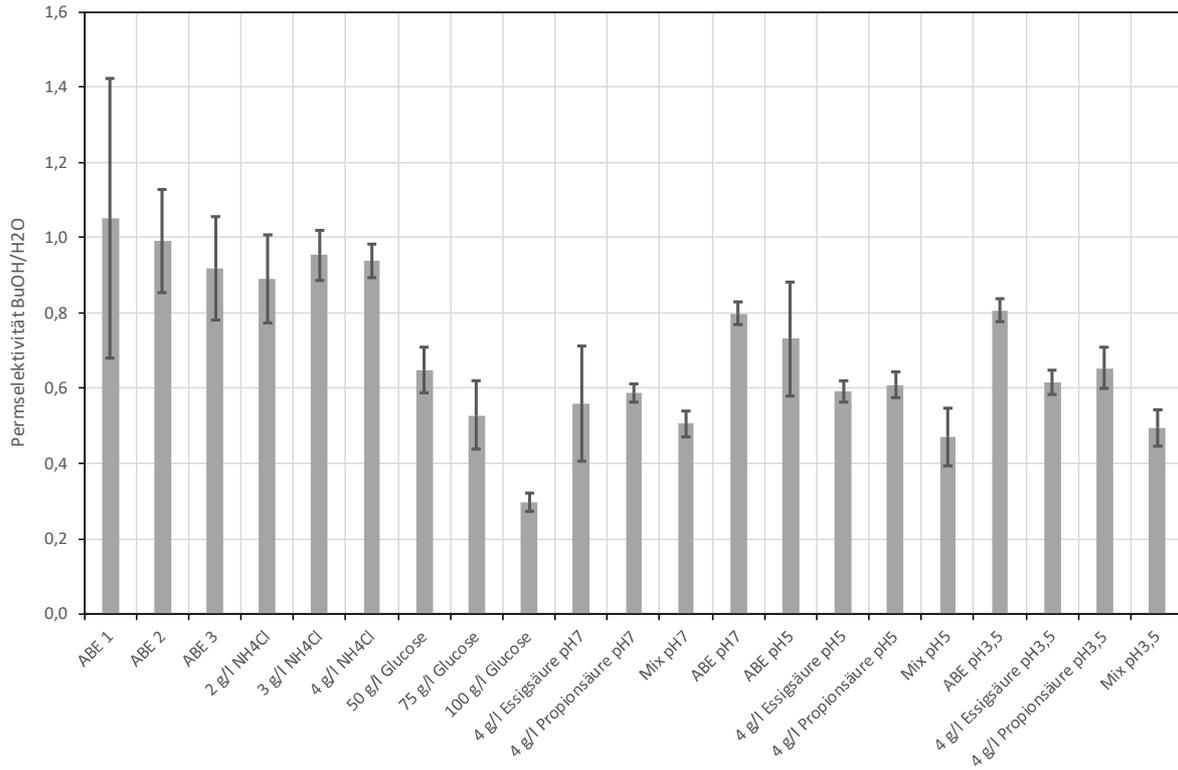


Abbildung 5-81: Mittelwert und Standardabweichung der Permeabilität von Butanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

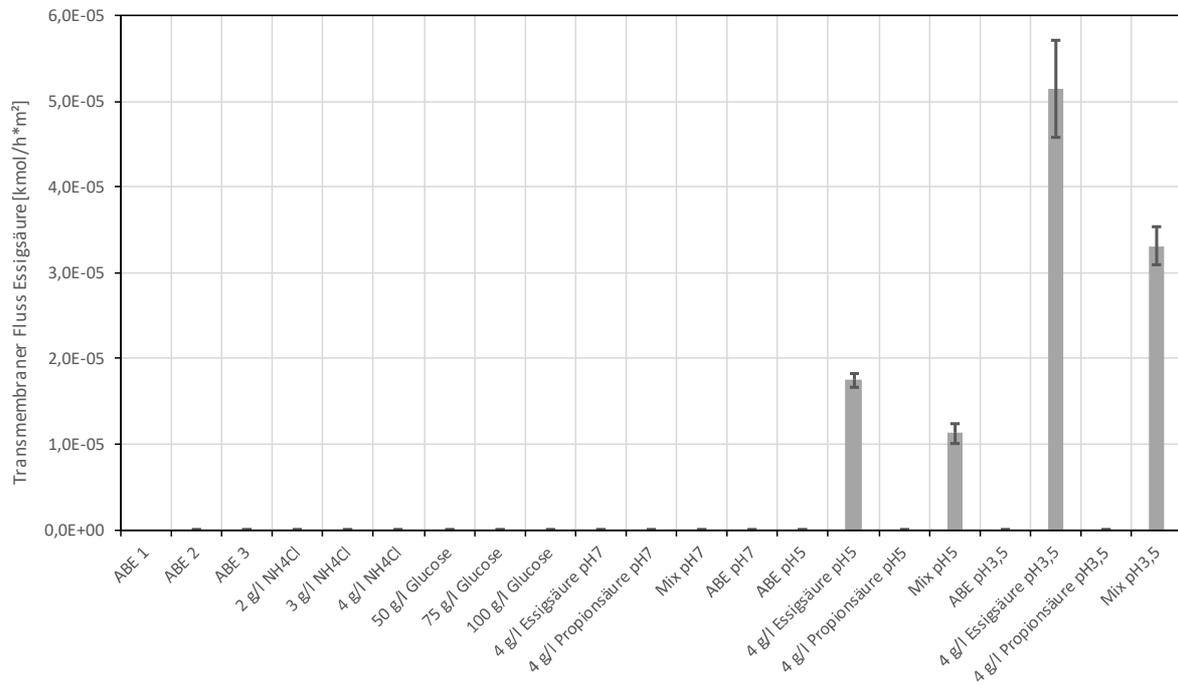


Abbildung 5-82: Transmembraner Fluss von Essigsäure bei 0,4 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

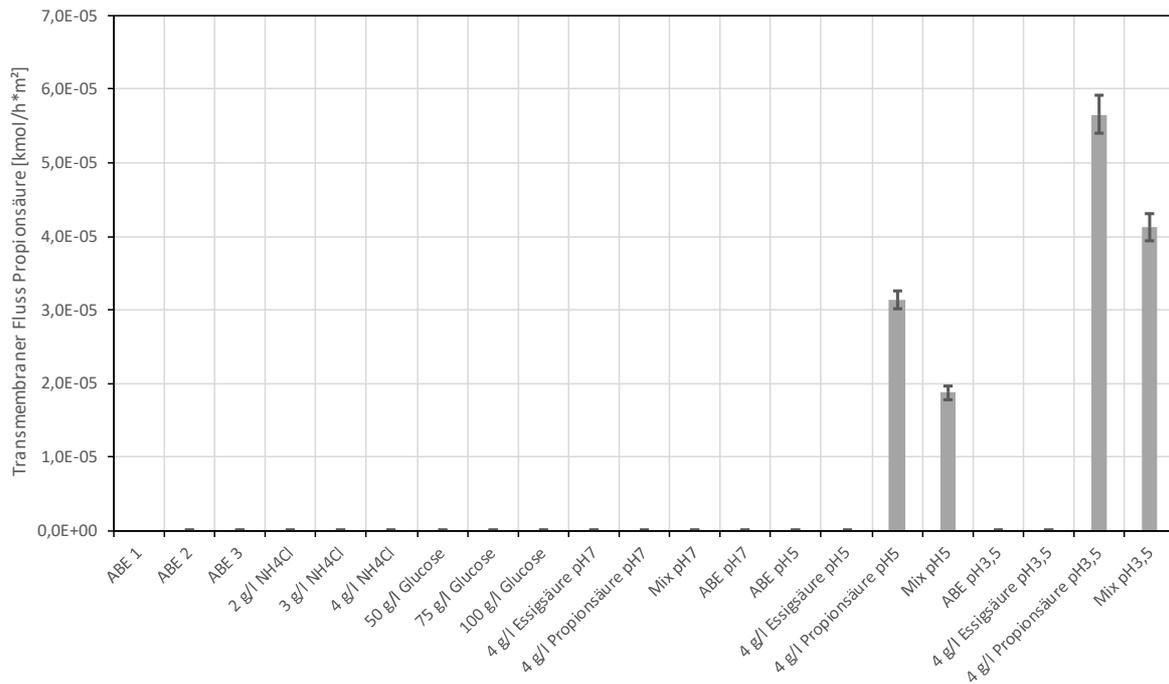


Abbildung 5-83: Transmembraner Fluss von Propionsäure bei 0,4 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

5.9.2 PDMS

Auch bei der PDMS-Membran werden die gemittelten Kenngrößen und deren einfache Standardabweichung ermittelt und miteinander verglichen. Da hier zusätzlich Messungen mit der GC durchgeführt wurden, sind sie auch im Diagramm abgebildet, siehe Abbildung 5-84. Als Erstes sieht man die Senkung des Flusses nach der 2. ABE-Versuchsreihe. Allerdings ist hier ein großer Unterschied zwischen den Ergebnissen der GC und der HPLC erkennbar. Dies ist auf den Wechsel der Deckel zurückzuführen. Durch die Verwendung von perforierten Deckeln kommt es zu Verdunstungsverlusten, die ein Absenken des Flusses vortäuschen. Die Ausmaße der Verdunstung können aus der Differenz der GC- und HPLC-Messungen abgeschätzt werden. Diese Verluste sind bei Butanol deutlich merkbar, allerdings wesentlich geringer als Aceton (siehe Abbildung 5-85). Bei Aceton ist der Verlust so groß, dass Aussagen zu einem Trend des Acetonflusses eher vermieden werden sollten. Für eine vollständige Analyse der Membran müssten hier die Experimente wiederholt werden. Bei Ethanol scheinen die Messungen mit der HPLC ähnliche Werte zu liefern wie die GC-Messungen, allerdings ist auch hier die Standardabweichung wesentlich höher, siehe Abbildung 5-86. Der Trend verläuft jedoch trotz Verdunstungsverlusten bei den GC- und den HPLC-Messungen gleich. Es ist eine leichte Abnahme des Flusses mit sinkendem pH-Wert erkennbar, die Unterschiede sind allerdings in Anbetracht der Standardabweichung nicht gravierend. Die Membran scheint auf jeden Fall bei allen getesteten Bedingungen stabil zu sein. Im Gegensatz zu der POMS-Membran kann hier auch kein Einfluss der Glucose festgestellt werden. Auch das Ammoniumchlorid zeigt keinen Einfluss auf den transmembranen Fluss von Butanol.

Ergebnisse und Diskussion

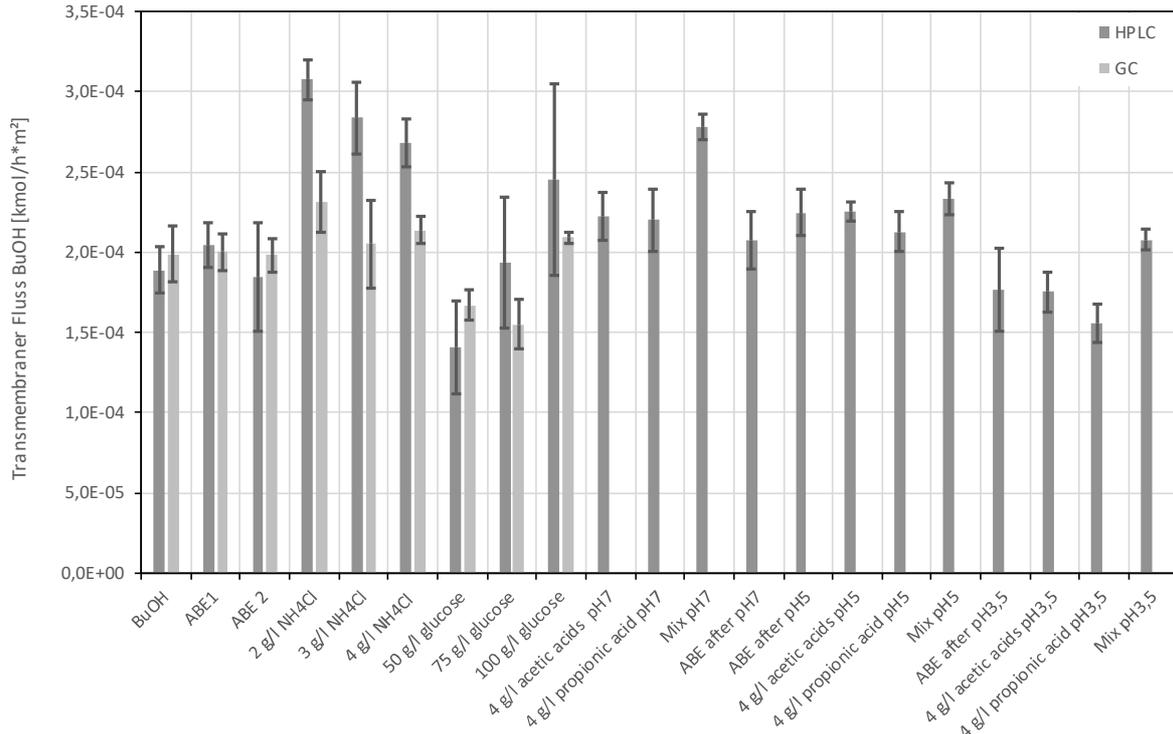


Abbildung 5-84: Transmembraner Fluss von Butanol bei 1 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mittels GC und HPLC (PDMS)

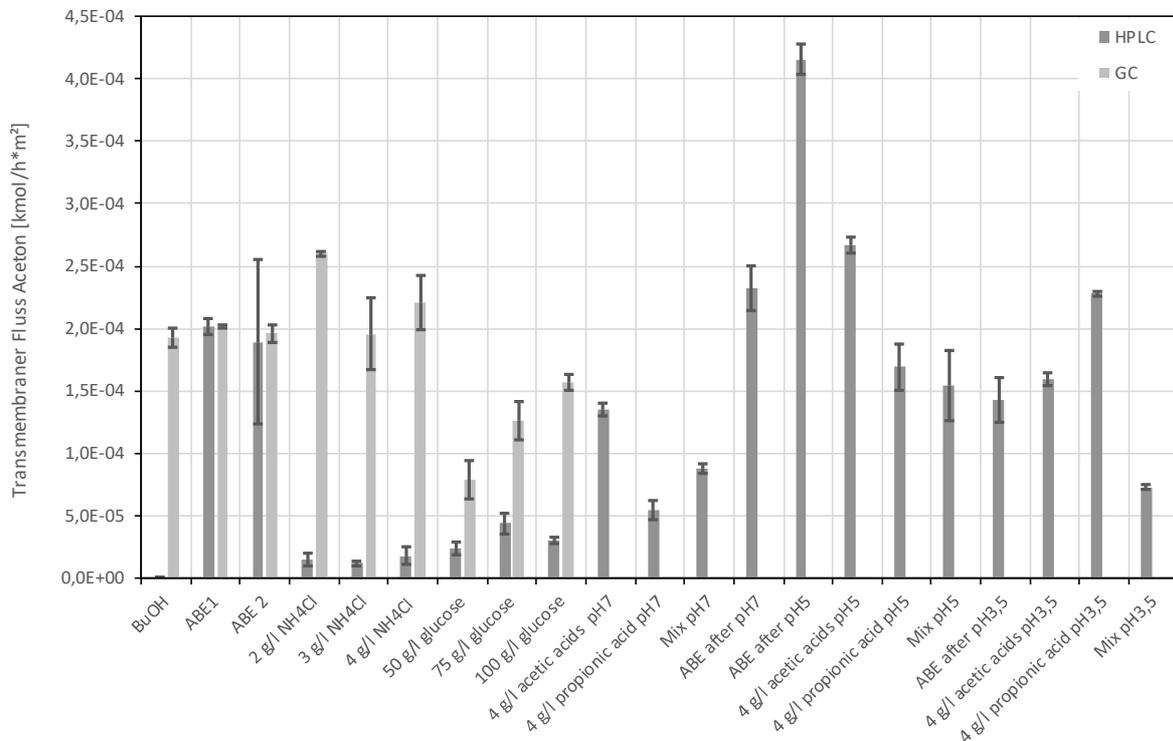


Abbildung 5-85: Transmembraner Fluss von Aceton bei 0,5 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mittels GC und HPLC (PDMS)

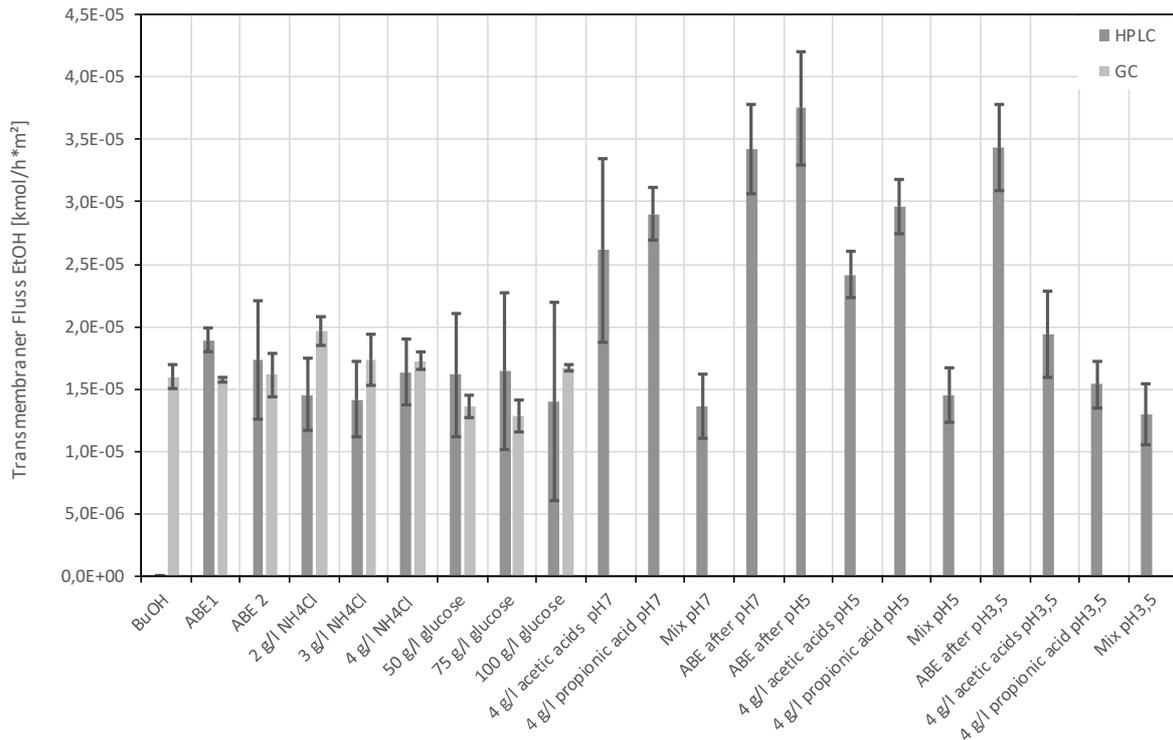


Abbildung 5-86: Transmembraner Fluss von Ethanol bei 0,2 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mittels GC und HPLC (PDMS)

In Abbildung 5-87 ist weiters die Permselectivität von Butanol dargestellt. Wie man sieht, passen hier die HPLC- mit den GC-Werten deutlich besser zueinander, wenn man die Versuchsreihen bei 3 g/l und 4 g/l Ammoniumchlorid ignoriert. Bei diesen Versuchsreihen sind allerdings auch die Standardabweichungen wesentlich größer als bei allen anderen Experimenten. Bei diesen Versuchsreihen ist ein Experiment zu finden, bei denen die Werte nicht zu den anderen passen. Wegen der geringen Anzahl der Experimente pro Versuchsreihe wird jedoch darauf verzichtet, das Experiment als Ausreißer zu eliminieren.

Außerdem ist eine leichte Verringerung der Selektivität von einem pH-Wert von 5 auf einem pH-Wert von 3,5 merkbar. Grund für die Abnahme scheint allerdings nicht der pH-Wert direkt zu sein, da sich bei den ABE-Versuchsreihen nach dem Einlaufen auf den betreffenden pH-Wert keine Abnahme zeigt. Nur die Versuchsreihen, bei denen die Säuren direkt präsent sind zeigen diesen Einfluss. Möglicherweise kann die Abnahme der Permselectivität auf eine leichte Polarisierung durch die Säuren zurückgeführt werden. Ein möglicher Einfluss der Natronlauge kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden. In jeder Versuchsreihe mit einer der Säuren ist auch Natronlauge zugegen, welche schließlich einen starken Effekt auf das Verhalten der Säuren hat. Möglicherweise hat sie auch einen Einfluss auf die Membran. Da jedoch nie Versuchsreihen mit nur Natronlauge oder nur Säuren durchgeführt werden, kann diese Theorie nicht be- oder entkräftigt werden. Daher kann angenommen werden, dass die Membran zwar den betrachteten pH-Werten gegenüber stabil ist, aber ein pH-Wert von 3,5 nicht den idealen Betriebsbedingungen der Membran entspricht.

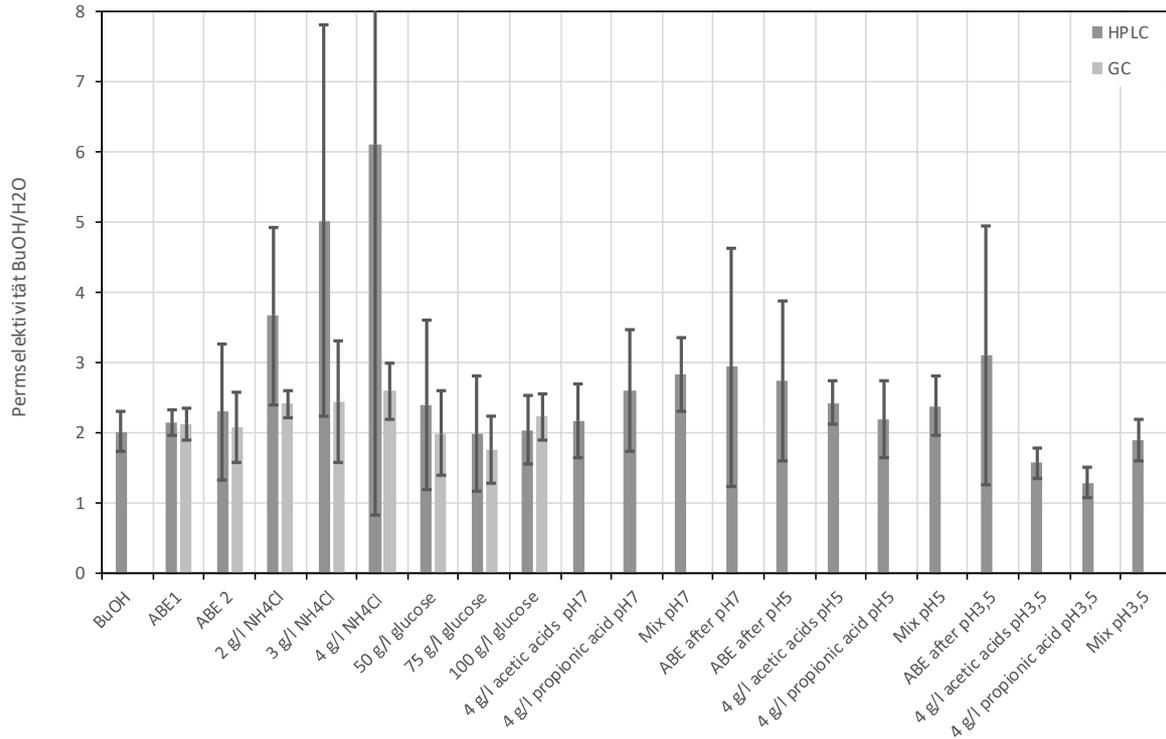


Abbildung 5-87: Mittelwert und Standardabweichung der Permeabilität von Butanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

Der transmembrane Fluss der Essigsäure in Abbildung 5-88 steigt, wie erwartet, deutlich mit niedrigeren pH-Werten. Allerdings nimmt der Fluss auch von der reinen Essigsäure zur Versuchsreihe mit dem synthetischen Fermentat ab. Dieser Effekt ist auch bei der POMS-Membran festgestellt worden, was bestätigt, dass die vermehrte Zugabe von Natronlauge für den Rückgang des Flusses verantwortlich ist. Auch der Trennfaktor der Essigsäure und der Fluss der Propionsäure zeigen ein ähnliches Bild, siehe Abbildung 12-221 und Abbildung 5-89.

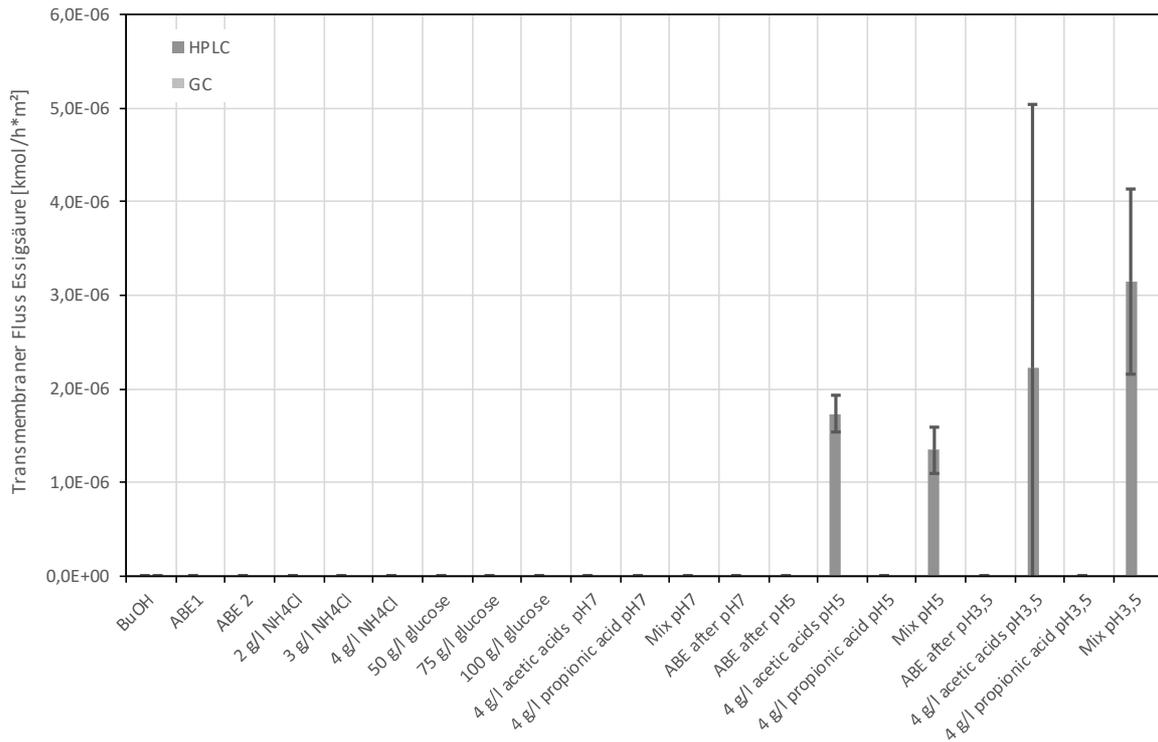


Abbildung 5-88: Transmembraner Fluss von Essigsäure bei 0,4 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mittels HPLC (PDMS)

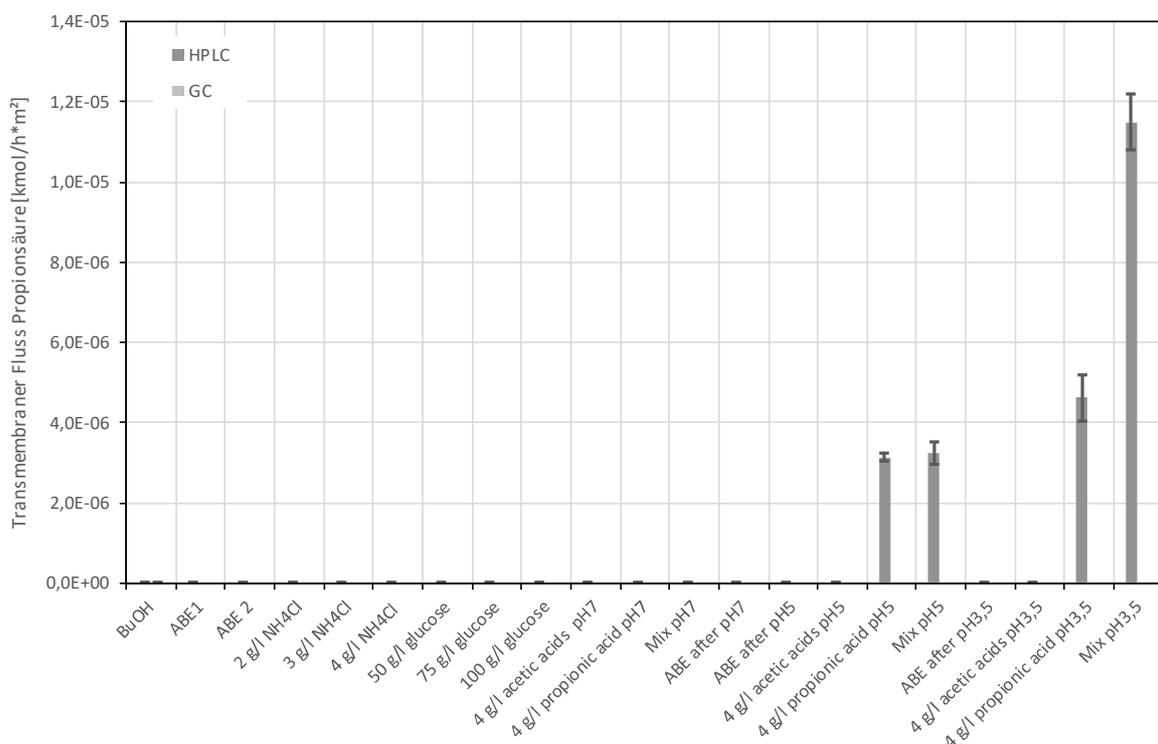


Abbildung 5-89: Transmembraner Fluss von Propionsäure bei 0,4 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mittels HPLC (PDMS)

5.10 Vergleich der Membranen

Durch die chronologische Darstellung der Messergebnisse können auch die beiden Membranen direkt miteinander verglichen werden. Als Erstes wird der transmembrane Fluss betrachtet, in diesem Fall von der Komponente Butanol, siehe Abbildung 5-90. Wie man sieht, ist der Fluss bei der POMS-Membran wesentlich größer als bei der PDMS-Membran. Bei der POMS-Membran werden 21,32 g/h Permeat ausgewogen, während bei der PDMS Membran 16,10 g/h gemessen werden (Mittelwert über alle Versuchsreihen), also um 24,49 % weniger.

Der Fluss von Butanol liegt bei der POMS-Membran im Mittel bei $2,12 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/h} \cdot \text{m}^2$. Bei der PDMS hingegen liegt er bei $3,2,17 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/h} \cdot \text{m}^2$, was etwa 10,2 % der POMS-Membran entspricht. Dass der Fluss so viel höher liegt, beruht auf der Tatsache, dass die Membranfläche in den Fluss miteinbezogen wird. Da die Membranfläche des Hohlfasermoduls (PDMS) etwa 17-mal so groß ist wie die der Flachmembran, sollte der flächenspezifische Fluss bei der gleichen erhaltenen Permeatsmenge dementsprechend geringer sein. Ein möglicher Grund für den geringen Fluss bei der PDMS-Membran ist die Dicke der aktiven Schicht. Je dicker sie ist, desto länger braucht der Transport und desto geringer ist der Fluss. Möglicherweise ist, um die Stabilität der Hohlfasern zu gewährleisten oder aus fertigungstechnischen Gründen, bei der PDMS-Membran eine dickere selektive Schicht vorhanden. Da jedoch beide Schichtdicken unbekannt sind, können hier nur Vermutungen angestellt werden.

Die Permeanz zeigt ein ähnliches Bild, da bei ähnlichen Zusammensetzungen des Feeds und der gleichen an der Membran angelegten Druckdifferenz, die Triebkraft bei beiden Membranen recht ähnlich ist, siehe Abbildung 5-91.

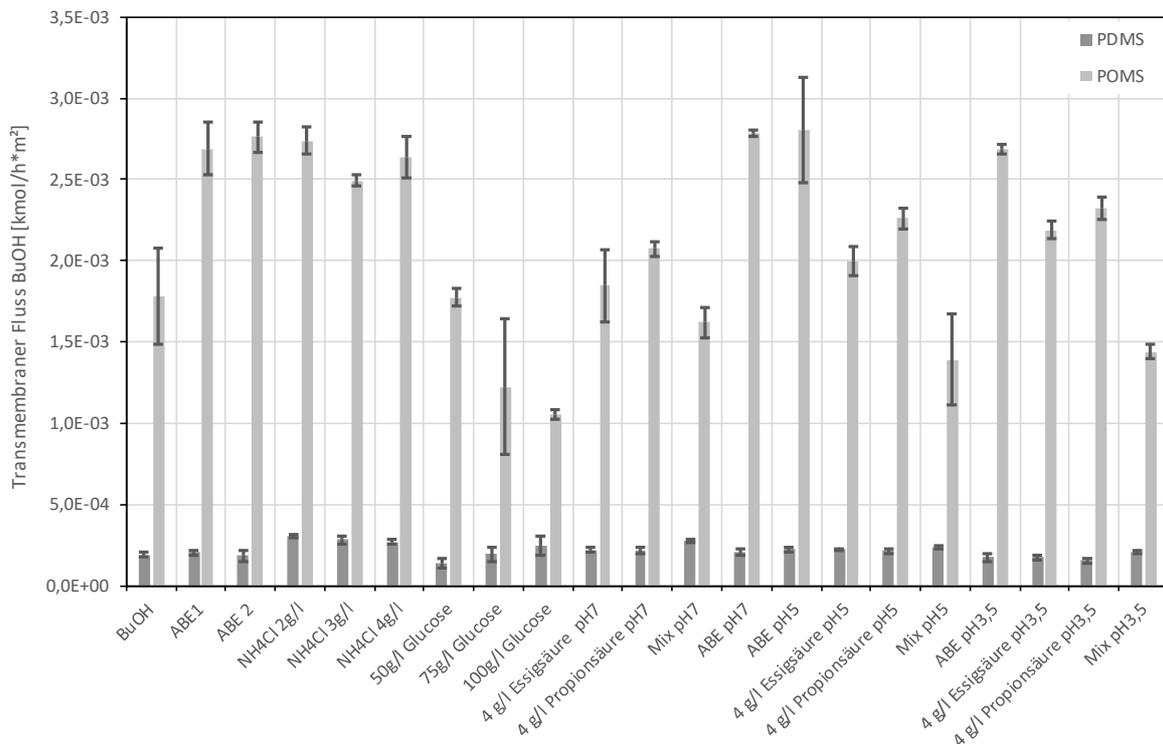


Abbildung 5-90: Transmembraner Fluss von Butanol bei 1 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS und PDMS)

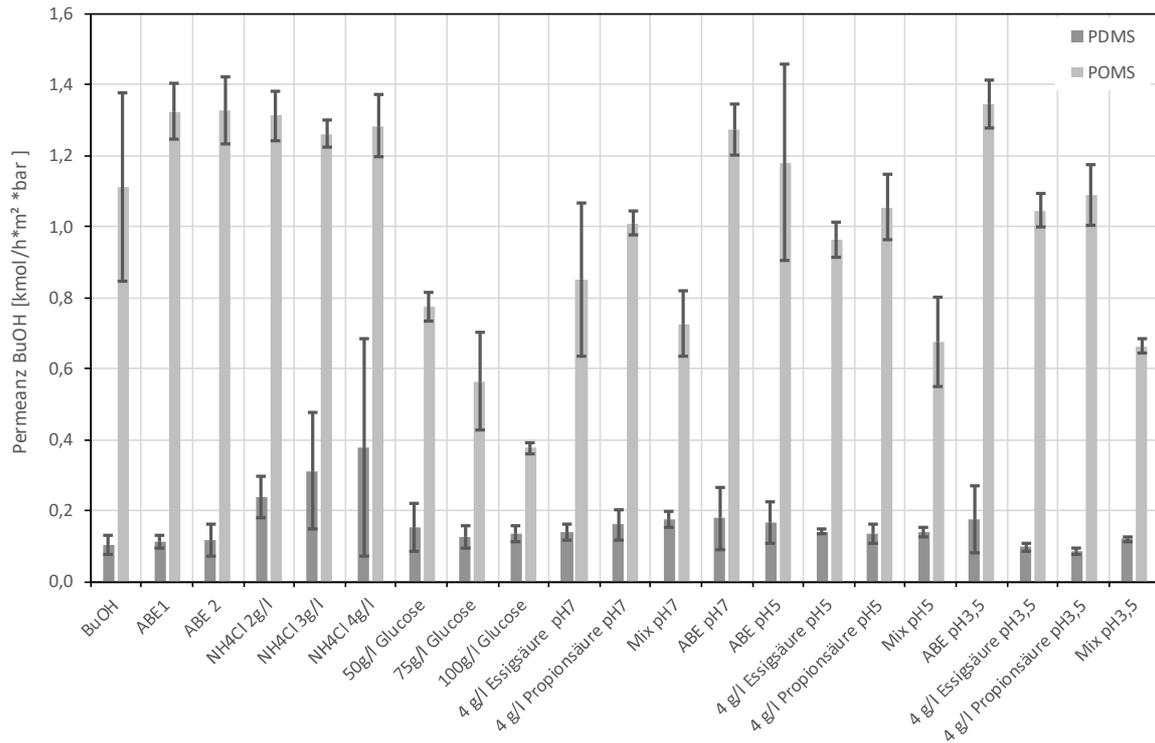


Abbildung 5-91: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Permeanz von Butanol (POMS und PDMS)

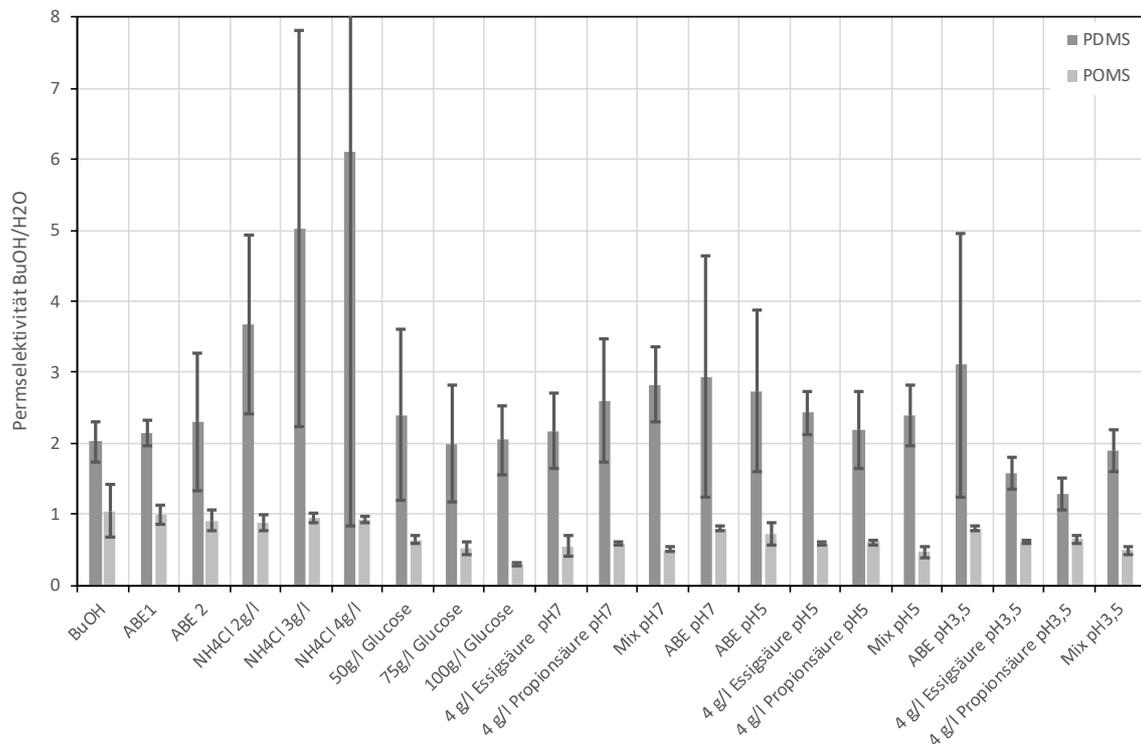


Abbildung 5-92: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Permselectivität von Butanol zu Wasser (POMS und PDMS)

Betrachtet man nun die Permselectivität (exemplarisch am Paar Butanol und Wasser, siehe Abbildung 5-92), dann sieht man, dass sich hier der Trend umkehrt. Die PDMS-Membran zeigt für alle Komponenten eine wesentlich höhere Permselectivität. Da hier der Quotient aus zwei Permeanzen gebildet wird, sind die Absolutflüsse irrelevant. Dasselbe gilt für die Trenn- und Anreicherungs-faktoren

Ergebnisse und Diskussion

(siehe Abbildung 5-93 und Abbildung 5-94). Auch hier zeigt die PDMS- Membran deutlich bessere Werte.

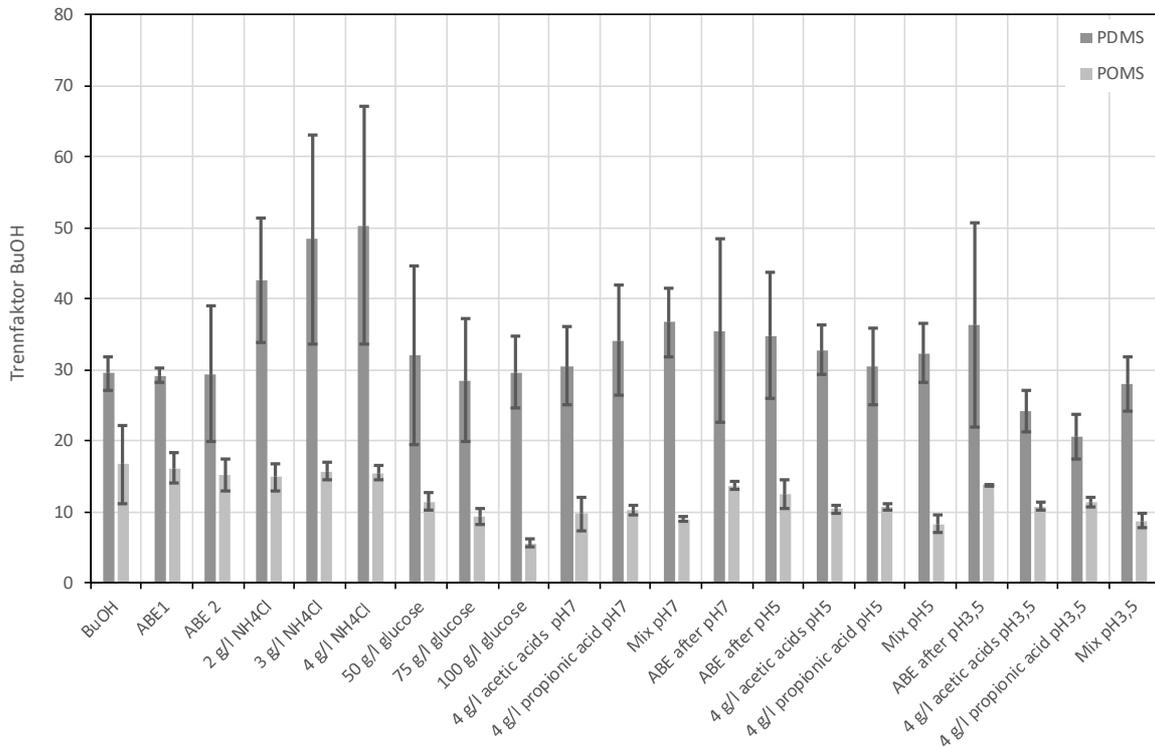


Abbildung 5-93: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Trennfaktors von Butanol (POMS und PDMS)

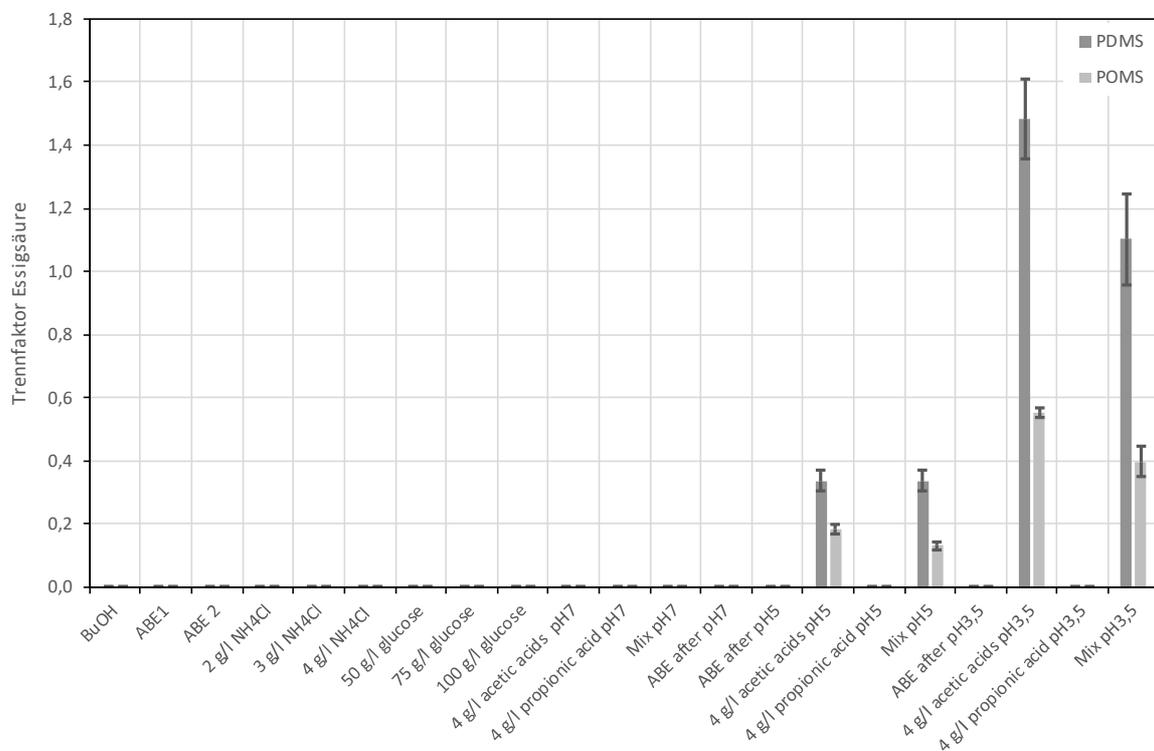


Abbildung 5-94: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Trennfaktors von Essigsäure (POMS und PDMS)

Diese Ergebnisse legen nahe, dass die PDMS-Membran an sich die wünschenswerteren Membraneigenschaften aufweist, besonders wenn man die Abhängigkeit der Leistung der POMS-

Membran von der Glucosekonzentration berücksichtigt. Allerdings ist die Leistungsfähigkeit der PDMS-Membran durch den geringen Fluss beschränkt. Daher wäre die Herstellung von dünneren selektiven Schichten ein wünschenswertes Ziel. Die POMS-Membran hingegen zeigt hohe Flüsse und damit eine hohe Produktivität, allerdings ist die Anreicherung bei ihr wesentlich geringer. Allerdings muss hier erwähnt werden, dass sich die POMS-Membran noch im Entwicklungsstadium befindet. Die REM-Aufnahmen legen nahe, dass die selektive Schicht zwar sehr dünn ist aber auch sehr unregelmäßig. Möglicherweise gibt es Defekte in der selektiven Schicht, die zu einem erhöhten Fluss von Wasser durch die Membran führen und somit eine hohe Permeabilität vortäuschen. Hier könnten die Trennleistung eventuell verbessert werden, indem eine etwas dickere selektive Schicht verwendet würde um so den Einfluss von Defekten zu verringern. Generell ist es oft sehr schwer Membranen zu finden, die sowohl einen großen Fluss als auch eine große Trennleistung aufweisen. Die Membrandicke ist hier ein Beispiel, dicke selektive Schichten führen zu einem geringen Fluss aber einer hohen Trennleistung und bei dünnen Schichten liegt oft der umgekehrte Fall vor. Ein Faktor, der versucht dies zu berücksichtigen ist der PSI oder Pervaporation Separation Index. Um ihn zu errechnen wird der Transmembrane Fluss J_i mit dem Trennfaktor $\alpha_{i,k}$ multipliziert, siehe Formel 5-1. (Alghezawi et al. 2005, S.53) Wird nun der Fluss von Butanol mit dessen Trennfaktor multipliziert, so erhält man $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/h} \cdot \text{m}^2$ für die PDMS- und $2,52 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/h} \cdot \text{m}^2$ für die POMS-Membran. Anhand dieses Faktors würde also die POMS-Membran eine bessere Trennung erzielen, allerdings muss hier bedacht werden, dass durch diesen Faktor automatisch eine Gewichtung entsteht.

$$PSI = J_i * (\alpha_{i,k} - 1) \quad \text{Formel 5-1}$$

Insgesamt kann festgehalten werden, dass beide Membranen bzw. Membranmodule vorteilhafte Eigenschaften mitbringen. Rein von der Trennleistung weist die PDMS-Membran bessere Eigenschaften auf. Das Hohlfasermodule ist kompakt und weist eine sehr große Membranfläche auf. Allerdings werden diese Vorteile aufgehoben, wenn damit nur die Verwendung von dicken Membranen und somit niedrigen Flüssen möglich ist. Das Flachmembranmodul ist sehr vielfältig einsetzbar, da sehr viele Flachbettmembranen am Markt existieren. Das Modul, in dem die Flachbettmembran enthalten ist, ist allerdings auch wesentlich größer als das Hohlfasermembran. Die PDMS-Membran weist durchschnittlich über alle Versuche gemittelt einen Butanol Fluss von $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/hm}^2$ auf, während die POMS-Membran einen Butanol Fluss von $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/hm}^2$ aufweist. Es müssten also zehn Hohlfasermodule aufgestellt werden um einen ähnlich hohen Fluss zu erlangen. Das bedeutet, dass auch auf das Volumen des Moduls bezogen, die POMS-Membran einen hohen Fluss aufweist, da sich vermutlich nicht zehn Hohlfasermodule in einem Flachbettmembranmodul ausgeben würden. Ökonomisch betrachtet ist es vermutlich auch günstiger eine Flachbettmembran als zehn Hohlfasermodule zu erwerben. Nichtsdestotrotz kann mit dem Hohlfasermodule eine sehr gute Trennung erhalten werden, der möglicherweise die weitergehenden Auftrennungsschritte vereinfacht und somit trotzdem ökonomisch ist.

6 Permeabilitäten

Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben, lässt sich der Sorptions- und Diffusionskoeffizient unter dem Namen Permeabilität zusammenfassen. Dadurch kann man, ähnlich wie bei der Permeanz, die Wechselwirkungen zwischen Membran und den betrachteten Komponenten beschreiben. Im Gegensatz zu der Permeanz wird hier jedoch die Schichtdicke der Membran nicht mehr miteinbezogen. Mit der Permeanz wird also eigentlich nicht nur das Membranmaterial an sich sondern auch die Verarbeitung der Membran (durch ihre Schichtdicke) beschrieben. Aus diesem Grund ist die Permeabilität besser als die Permeanz dazu geeignet, Membranmaterialien miteinander zu vergleichen. Wie im Kapitel 5.10 bereits besprochen, ist es durchaus wahrscheinlich, dass der Grund für den hohen Fluss bei einer zugleich geringen Permeabilität der POMS-Membran durch eine

dünnere selektive Schicht verursacht wird und die Permselectivität gesteigert werden könnte, indem man eine dickere verwendet. Die grundsätzlichen Wechselwirkungen zwischen dem Membranmaterial und den Komponenten würden dadurch nicht verändert werden. Für die tatsächliche Auslegung einer Anlage macht ein anderer Fluss oder eine andere Trennleistung jedoch einen großen Unterschied. Je nach gewünschter Güte und Ausbeute der Trennung, können so dünnere oder dickere selektive Schichten von Vorteil sein. Nichtsdestotrotz ist es auch wichtig, eine Membran zu verwenden, die an sich gute Trenneigenschaften für das betrachtete Trennproblem mitbringt. Diese Eigenschaften können mit der Permeabilität beschrieben und verglichen werden. Um nur die Schichtdicke zu ermitteln, wurden Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) von beiden Membranen durchgeführt.

Zuerst wird die POMS-Flachbettmembran betrachtet. Es handelt sich dabei, wie bereits erwähnt, um eine experimentelle Membran des Helmholtz-Zentrums Geesthacht. In Abbildung 6-1 ist eine Querschnitt der POMS-Membran zu sehen. In der Mitte der Aufnahme ist das Trägermaterial der Membran abgebildet. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um ein Vlies, das die Stabilität der Membran gewährleisten soll. An beiden Seiten des Vlieses ist die eigentliche Membran zu erkennen. Dabei ist auffällig, dass die Membran nicht sehr regelmäßig ist. Es gibt große Poren in der Membran (mit orangenen Kreisen in Abbildung 6-1 gekennzeichnet) und auch sonst scheint sie nicht an allen Stellen gleich dick zu sein. Diese Unregelmäßigkeiten sind gut in Abbildung 6-2 zu erkennen. Wie man sieht, ändert sich hier die Schichtdicke abrupt von 29 μm auf 51 μm . Weiters kann man eine Art filamentöse Struktur an der Oberfläche der Membran erkennen. Vermutlich stammt es von einem Pilz, da es auf der ungebrauchten Membran nicht vorhanden ist. Die Untersuchungen wurden allerdings einige Zeit nach Beendigung der Versuchsreihen durchgeführt und so ist nicht klar, ob es sich während oder nach den Versuchen gebildet hat.



Abbildung 6-1: POMS Flachbettmembran mit Trägermaterial gemessen mittels REM,

In Abbildung 6-3 ist die Membran in einem größeren Maßstab dargestellt. Dabei sieht man, dass der obere Teil der Membran dicht ist, während der untere Teil porös ist und schwammig aussieht. Allerdings ist die genaue Dicke der dichten und somit selektiven Schicht schwer abzuschätzen und sie ist auch nicht über die ganze Membran hinweg konstant. Trotzdem wurden hier drei Versuche unternommen, die Schichtdicke abzuschätzen. Die gemessenen Schichtdicken betragen hier 2,6 μm , 2,4 μm und 2,5 μm . In Abbildung 6-4 wurde noch einmal die Schichtdicke gemessen, mit einem Ergebnis von 5,7 μm , das ist ein deutlich höherer Wert. Im Mittel ergeben alle durchgeführten Messungen eine Dicke der selektiven Schicht von 5,6 μm , siehe Tabelle 6-1. Die selektive Schicht ist hier recht dünn, was möglicherweise die große Schwankungsbreite der Messwerte erklärt, denn je dünner eine Membran ist, desto schwieriger wird es, sie regelmäßig zu produzieren. Insgesamt, also die poröse und selektive Schicht zusammengerechnet, wird eine gemittelte Dicke der POMS-Membran von 40 μm ermittelt. Allerdings ist dies nur eine grobe Schätzung, weshalb die Permeabilität auch getrennt von den anderen Kenngrößen betrachtet wird.

Tabelle 6-1: Über die SEM-Messungen ermittelte Dicke der POMS-Membran

POMS		
	Dicke der selektiven Schicht [μm]	Dicke der selektiven und porösen Schicht[μm]
Messung 1	5,72	37,61
Messung 2	8,30	43,62
Messung 3	10,17	37,97
Messung 4	2,65	28,92
Messung 5	2,38	50,89
Messung 6	2,49	27,93
Messung 7	10,55	47,46
Messung 8	3,30	45,48
Messung 9	4,46	
Mittelwert	5,56	39,99

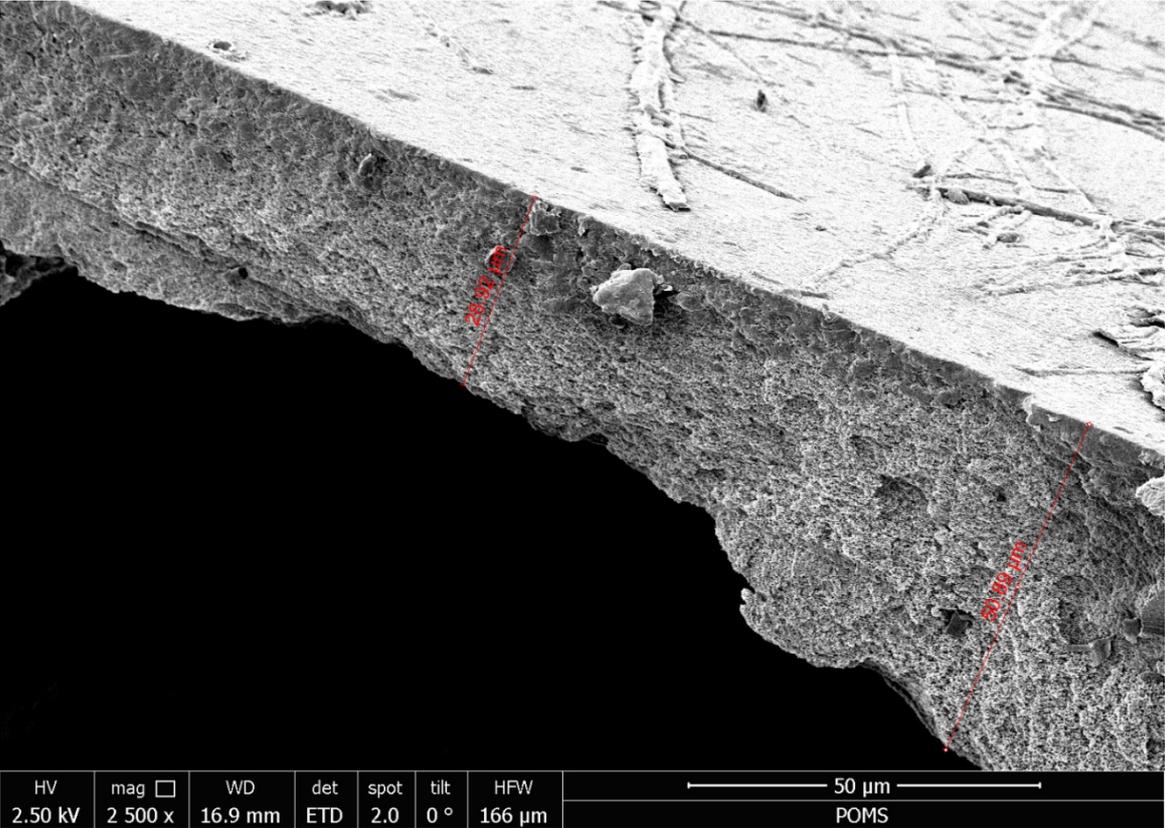


Abbildung 6-2: REM-Aufnahme der POMS-Membran zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Schichtdicke

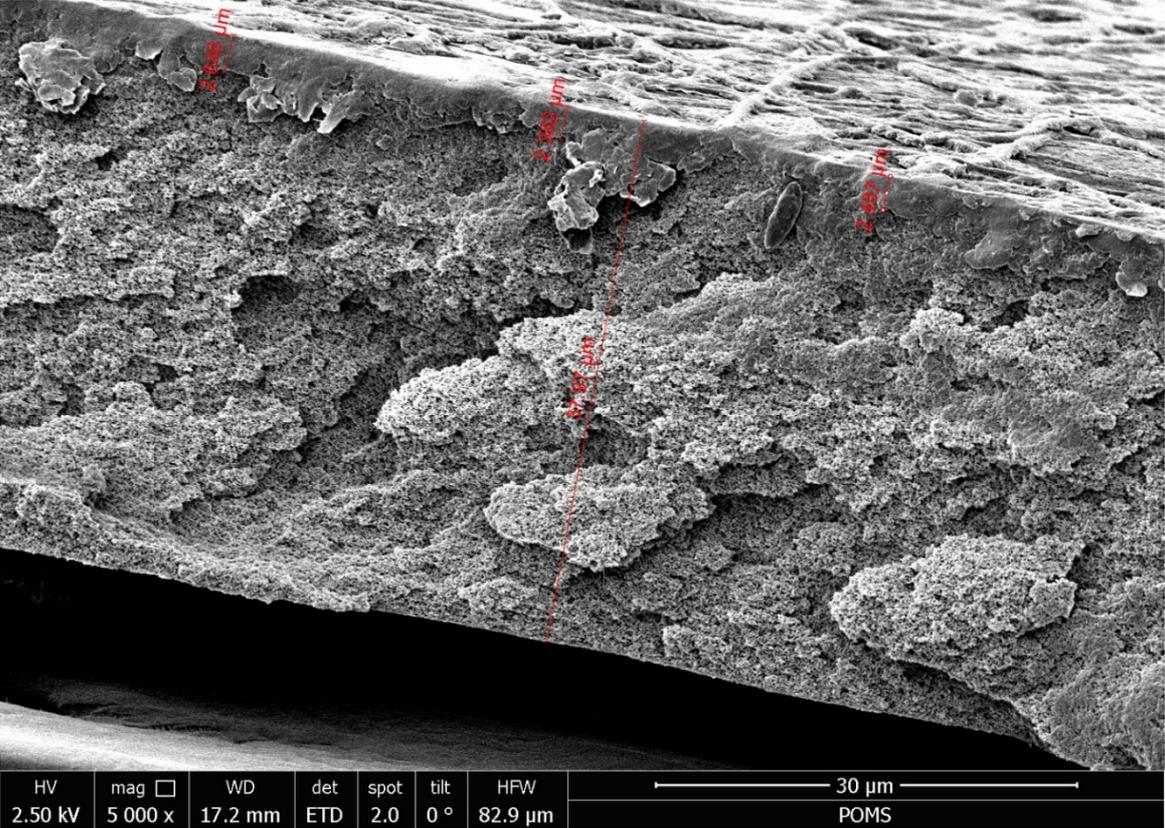


Abbildung 6-3: Detailaufnahme der POMS Membran mittels REM zur Bestimmung der selektiven Schicht

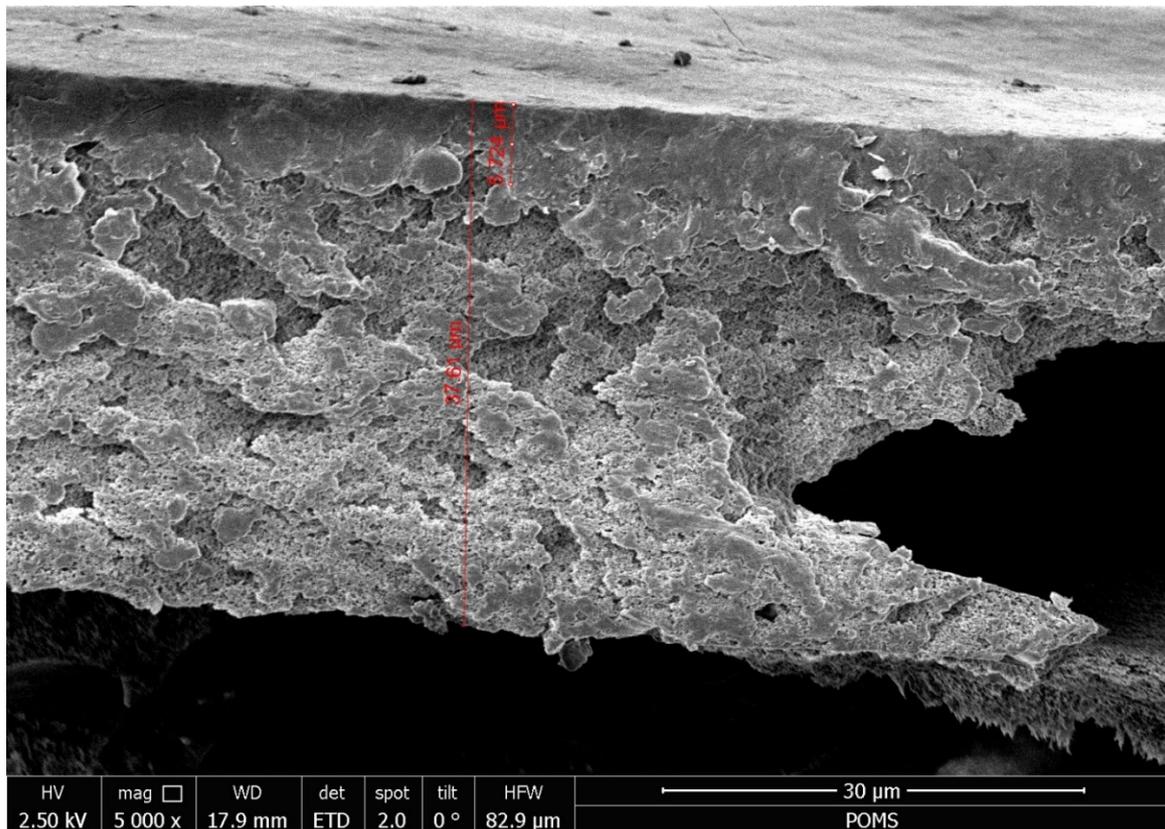


Abbildung 6-4:REM-Aufnahme der POMS-Membran mit einer großen Pore

In Abbildung 6-5 ist eine Hohlfaser des PDMSXA 2500 S Moduls der Firma PermSelect - MedArray, Inc dargestellt. Im Vergleich zur POMS-Membran ist hier eindeutig zu erkennen, dass die ganze Membran aus einer einzigen, homogenen Schicht besteht. Dies lässt sich auch in Abbildung 6-7 gut erkennen. Es gibt keine Poren und auch sonst lässt sich nicht zwischen einer selektiven- und einer Trägerschicht unterscheiden. Auch die Dicke der Membran ist wesentlich gleichmäßiger als bei der POMS-Membran. Es wurden wieder einige Messungen der Schichtdicke vorgenommen, siehe zum Beispiel Abbildung 6-6 und die Ergebnisse wurden in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Im Mittel ergibt sich eine Schichtdicke der PDMS-Membran von 47,48 µm und der Außendurchmesser der Hohlfaser liegt bei 298 µm. Dieser Wert stimmt auch in etwa mit dem vom Hersteller angegebenen Dicke von 55 µm überein.

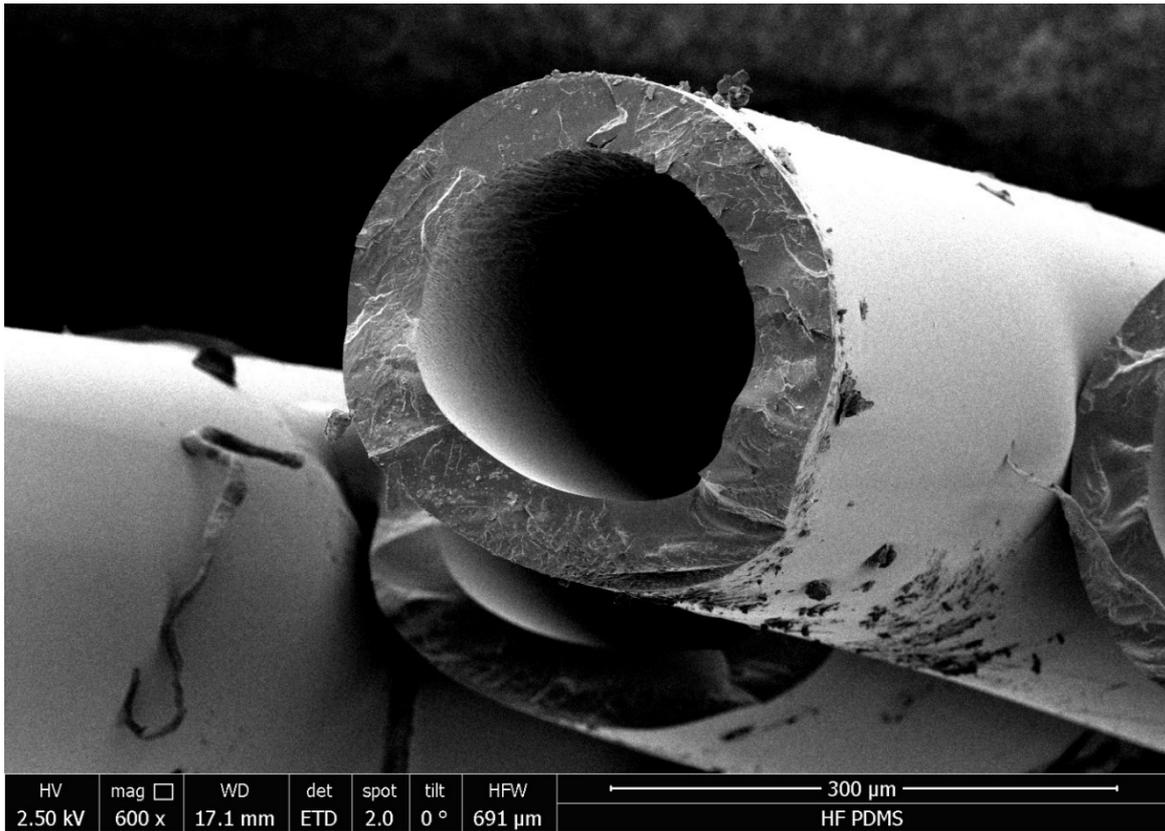


Abbildung 6-5:REM Aufnahme der PDMS-Membran



Abbildung 6-6: REM-Aufnahme der PDMS-Membran, Bestimmung der Schichtdicke

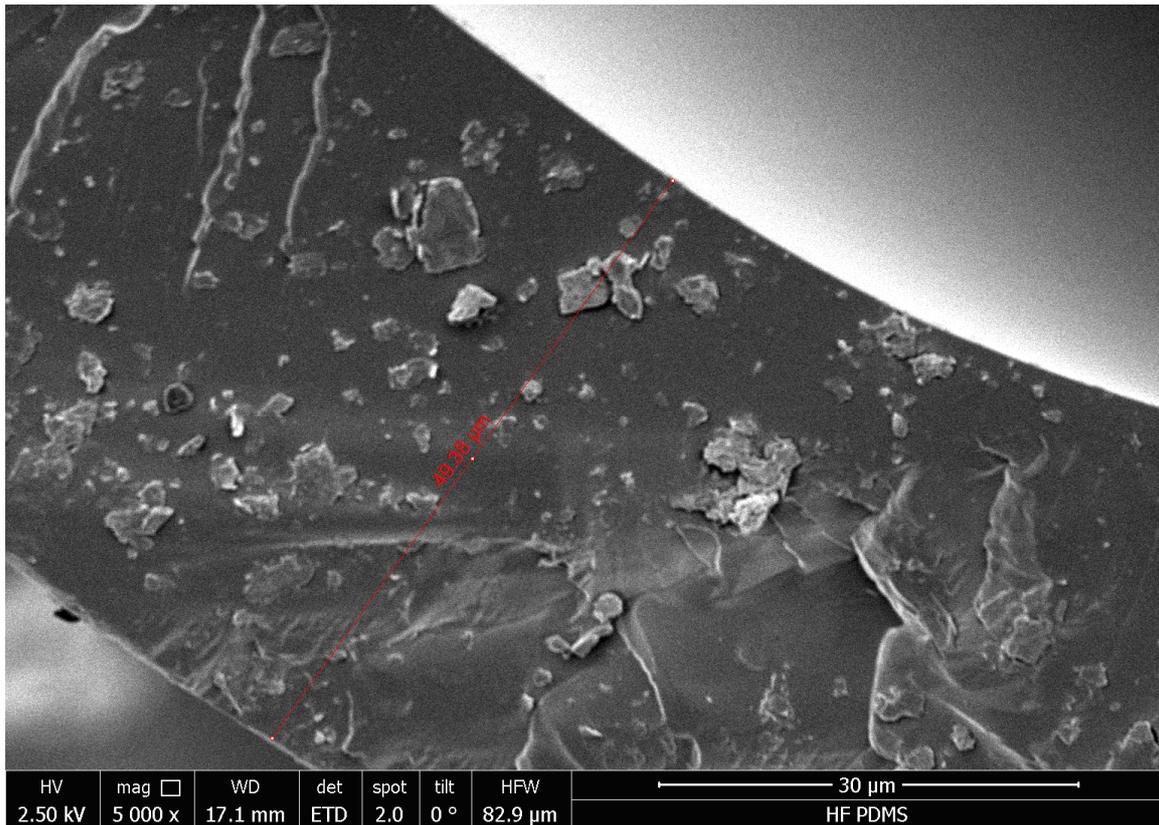


Abbildung 6-7: REM-Aufnahme der PDMS-Membran, Detailaufnahme der selektiven Schicht

Tabelle 6-2: REM-Messungen der Schichtdickes der PDMS-Membran

PDMS	
	Dicke der selektiven Schicht [μm]
Messung 1	45,87
Messung 2	45,9
Messung 3	43,2
Messung 4	53,07
Messung 5	49,38
Mittelwert	47,48

Mit den gemittelten Daten der Schichtdicke kann nun die Permeabilität der Membranen berechnet werden. Dazu wird die Permeanz mit der ermittelten Schichtdicke multipliziert. Die Mittelwerte der Permeabilitäten über alle Versuchsreihen hinweg für beide Membranen, sind in Tabelle 6-3 aufgelistet. Wie zu sehen ist, sind die Permeabilitäten der Lösungsmittel bei beiden Membranmaterialien sehr ähnlich. Die POMS-Membran weist eine größere Affinität bei Aceton und Ethanol auf, während die Permeabilität von Butanol bei der PDMS höher liegt. Die Permeabilität von Wasser liegt hingegen bei der POMS höher. Dieser Fakt spricht eigentlich gegen die Membran, da die Permeabilität von Wasser so gering sein sollte wie möglich. Hier ist jedoch der Wert von Wasser größer als der der Lösungsmittel, was im Grunde bedeutet, dass die POMS-Membran ungeeignet für die hier betrachtete Trennaufgabe ist. Die Anreicherung der Komponenten im Permeat ist also nur auf das günstige Flüssig-Dampf-Gleichgewicht zurückzuführen.

Permeabilitäten

Bei der PDMS-Membran ist die Permeabilität von Butanol am größten, was ideal ist, da Butanol das Hauptprodukt der Fermentation ist. Die Permeabilitäten von Aceton und Ethanol sind etwa so groß wie die von Wasser. Jedoch wird auch hier Ethanol und Aceton angereichert, da das Flüssig-Dampf-Gleichgewicht das Verdampfen und somit den Durchtritt durch die Membran begünstigt.

Tabelle 6-3: Vergleich der Permeabilitäten zwischen der POMS- und PDMS-Membran

Permeabilität [kmol/h*m*bar]				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
POMS	5,61E-06	2,85E-06	3,05E-06	8,18E-06
PDMS	6,38E-06	2,29E-06	2,26E-06	2,84E-06

Sieht man sich nun die Permeabilitäten der einzelnen Versuchsreihen an, so bestätigt sich das durch Tabelle 6-3 gewonnene Bild. In Abbildung 6-8 ist die Permeabilität von Butanol für beide Membranen und alle Versuchsreihen dargestellt. Bei der PDMS ist zu sehen, dass sie relativ gleichbleibend über alle Versuchsreihen ist. Einzig bei den Versuchsreihen mit Essig- und Propionsäure bei einem pH-Wert von 3,5 sinkt die Permeabilität deutlich ab. Bei der POMS-Membran ist am stärksten der Einfluss der Glucose zu sehen, gegen die Säuren und die unterschiedlichen pH-Werte scheint sie hingegen sehr stabil zu sein. Auch die Permeabilitäten von Aceton und Ethanol zeigen ähnliche Verläufe, mit einem Einfluss des pH-Werts und der Säuren auf die PDMS-Membran und einem Einfluss von Glucose auf die POMS Membran, siehe Abbildung 12-240 und Abbildung 12-241. Weiters ist die Permeabilität von Wasser in Abbildung 6-9 zu sehen. Im Vergleich zu den Lösungsmitteln ist hier der Unterschied zwischen den Membranen sehr deutlich zu sehen. Die Permeabilität von Wasser bei der PDMS-Membran ist auch sehr konstant über alle Versuche hinweg. Bei der POMS-Membran hingegen ist sie leicht angehoben bei der Verwendung von Säuren. Der Trend scheint unabhängig von dem pH-Wert zu sein, ist aber deutlich sichtbar. Alles in allem kann trotzdem festgestellt werden, dass beide Membranen bei allen getesteten Bedingungen sehr stabil sind, die POMS-Membran jedoch auf Grund ihrer hohen Affinität zu Wasser für die Abtrennung von ABE aus einer wässrigen Lösung nicht gut geeignet ist.

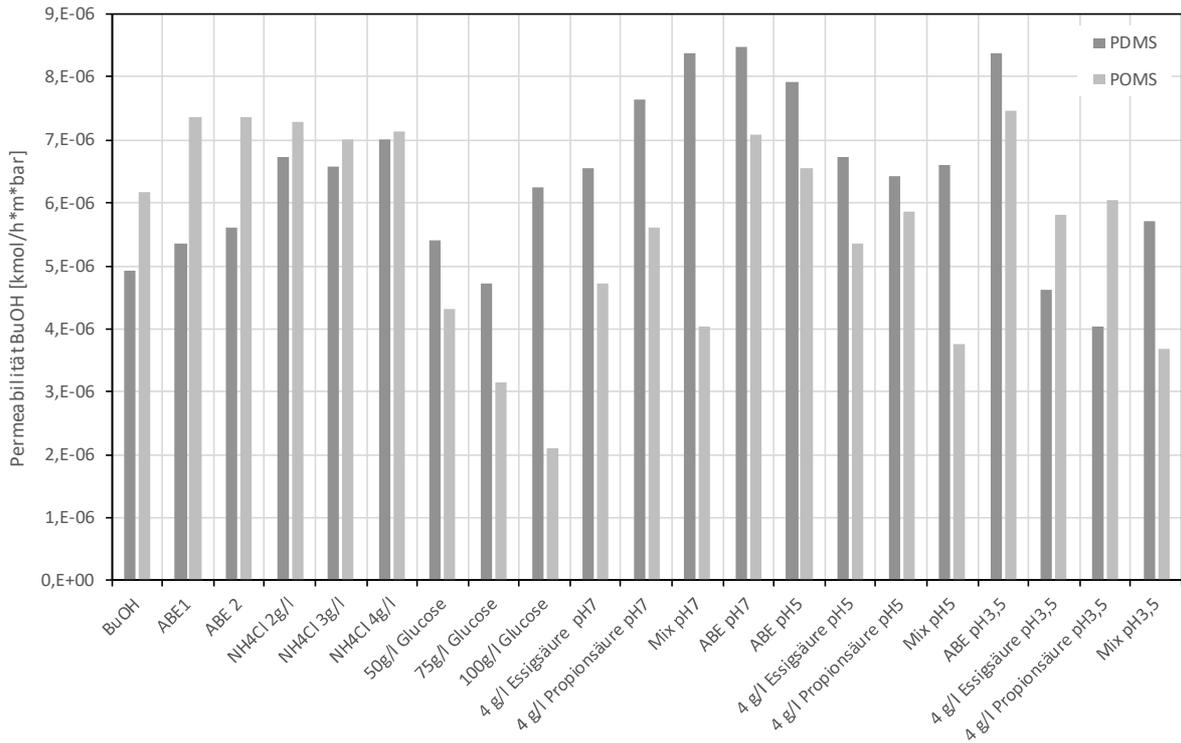


Abbildung 6-8: Permeabilität von Butanol bei allen Versuchsreihen, (POMS und PDMS)

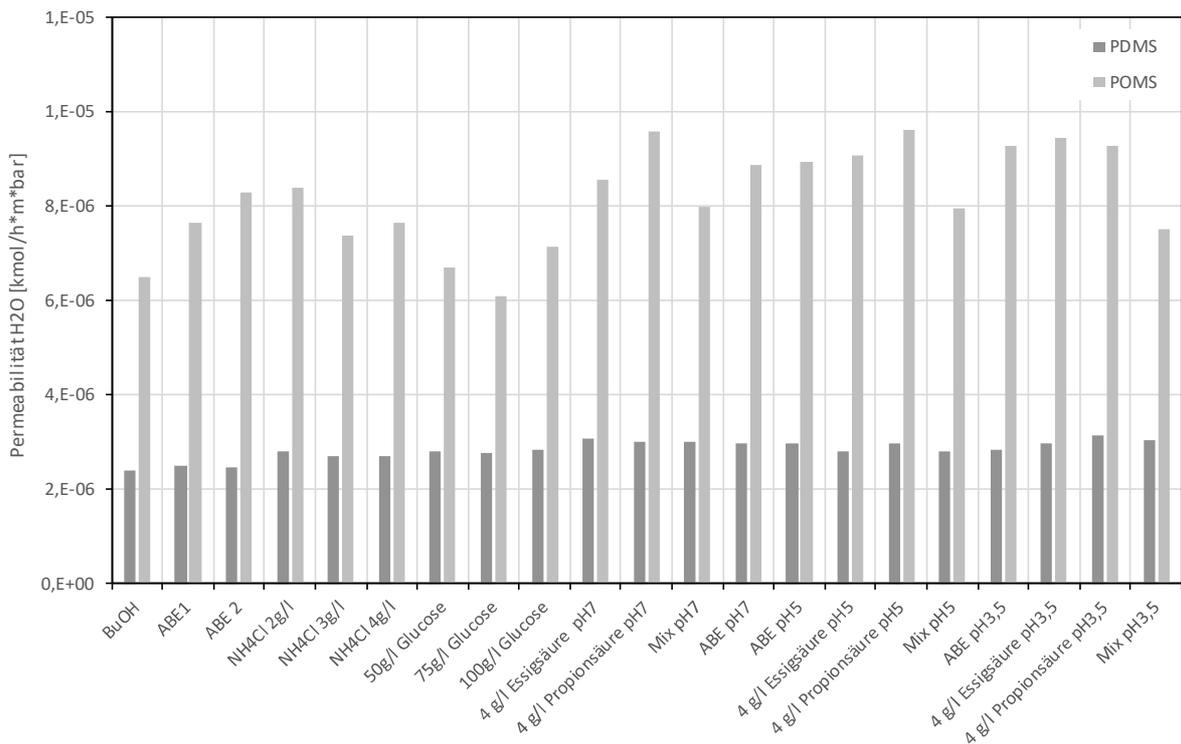


Abbildung 6-9: Permeabilität von Wasser bei allen Versuchsreihen, (POMS und PDMS)

7 Fehlerbetrachtung und -abschätzung

Wie alle Messungen sind auch die hier durchgeführten fehlerbehaftet. Die möglichen Ursachen beginnen bereits bei der Apparatur. Es wird hier von einem konstanten Druck und einer konstanten Temperatur ausgegangen. Natürlich weisen aber auch die Sensoren eine Ungenauigkeit auf. Der Drucksensor ist ein Modell des Jahres 1980 und daher sind keine Herstellerdaten mehr vorhanden, allerdings kann die Ungenauigkeit und der Fehler verursacht von der Taktung des Vakuums durch das Magnetventil auf etwa 3 mbar geschätzt werden. Die Temperaturangabe beinhaltet zwei Fehler. Einerseits weist der Temperatursensor Ungenauigkeiten auf, andererseits wird die Temperatur über das ganze Experiment als konstant betrachtet. Das ist natürlich eine Vereinfachung die zu einer ungenauen Auswertung führt. Obwohl die Temperatur mehrmals pro Messung nachjustiert wird, schwankt sie je nach transmembranem Fluss. Typischerweise liegen die Temperaturen nach dem Wärmetauscher zwischen 34,9 und 35,2 °C. Darüber hinaus ist die genaue Dauer der Messung nicht bekannt. Durch nicht sofortiges Abschalten der Messung nach Erreichen der Stunde kann ein Versuch um bis zu 10 Sekunden länger dauern. Nach der Probenahme werden die Proben für die HPLC-Messung noch aufbereitet, indem sie verdünnt werden. Auf einer Feinwaage werden gleiche Teile der Probe und deionisiertes Wassers eingewogen. Die Waage ist vom Hersteller Mettler Toledo, Model AB184-A3 und weist eine Ungenauigkeit von 1 mg auf. Anschließend ist die HPLC-Messung ungenau.

Um den ungefähren Fehler zu ermitteln, wird bei jeder Probenmessung als letzte Probe ein Standard gemessen. Diese Messungen enthalten nun mehrere Fehler. Einerseits natürlich die Ungenauigkeit der HPLC-Messung selbst, aber andererseits auch Verluste, die während der Lagerung auftreten können und Parameter, die sich bei der HPLC verändern, wie zum Beispiel die Ungenauigkeit bei der Erstellung des Laufmittels. Die gemessenen Standards einer Konzentration werden nun gemittelt und dem Sollwert gegenübergestellt. Als Sollwert wird der entsprechende Wert der Kalibration verwendet und die prozentuelle Abweichung von ihm wird ermittelt. Da der Fehler über den gesamten betrachteten Kalibrationsbereich in etwa konstant ist und es hier ja vor allem um eine Abschätzung geht, wird der Fehler über den gesamten Konzentrationsbereich gemittelt. Die sich daraus ergebenden Werte sind in Tabelle 7-1 ersichtlich.

Tabelle 7-1: Gemittelte Abweichung vom Sollwert bei der wiederholten HPLC- Messung von Standards

	Glucose	Essigsäure	Propionsäure	AcO/EtOH	BuOH	Aceton
Abweichung [%]	1,870	9,358	5,734	1,533	0,702	0,342

Ein systematischer Fehler liegt bei der Permeatsnahme vor. Beim Wechsel des Permeats befindet sich in den Leitungen und im Fallrohr nach wie vor Permeat der vergangenen Messung. Im Lauf der Messung ist dieser Fehler vermutlich konstant, aber trotzdem gegeben. Einzig bei dem ersten Versuch in einer Versuchsreihe wird das Vakuum meist etwas länger angelegt, um Einflüsse der vorhergegangenen Versuchsreihe gering zu halten. Dieses „Trocknen“ der Permeatseite führt jedoch möglicherweise zu niedrigeren Flüssen beim ersten Experiment einer Versuchsreihe. Weiters kann es vorkommen, dass schon im Fallrohr der Kühlfalle Permeat ausfriert. Das ist allerdings kein Problem solange das Fallrohr nicht komplett zufriert, da sonst der Zugang des Vakuums zu der Membran versperrt ist.

Auch das Wiederverwenden der Messvials führt zu Ungenauigkeiten. Die Vials wurden wiederverwendet, da angenommen wurde, dass die Lösungsmittel und das Wasser rückstandslos verdampfen und somit keine Kontamination von neuen Proben möglich ist. Dies ist auch der Fall, zumindest solange, bis nichtflüchtige Substanzen - wie etwa Glucose - zugegeben werden. Die Vials werden zwar natürlich gewaschen, allerdings scheint dieser Waschvorgang durch die kleinen Eintrittsöffnungen der Vials nicht immer erfolgreich gewesen zu sein. So wurden in Proben, die keine Glucose enthalten, Glucosereste analysiert, die in der nächsten Probe nicht mehr enthalten waren. Da

die Glucose nicht durch die Membran gelangt und somit nicht weiter ausgewertet wird, stellt dies kein Problem dar. Allerdings sollte überlegt werden, ob dieser Effekt möglicherweise bei den Säuren auch auftreten könnte. Möglicherweise wäre es klug, Vials bei Versuchsreihen mit Komponenten mit niedrigem Dampfdruck nicht wiederzuverwenden oder sie händisch zu waschen, um sicherzustellen, dass weitere Messungen nicht verfälscht werden.

Weitere Vereinfachungen, die zu Fehlern führen könnten, wurden bei den Berechnungen getroffen. Besonders die Daten der Aktivitätskoeffizienten sind vereinfacht. So werden zwar Aceton, Butanol und Ethanol bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt, allerdings nicht die Einflüsse die Glucose, Ammoniumchlorid oder die zugegebenen Säuren und Basen auf die Aktivitätskoeffizienten haben können. Besonders die Aktivitätskoeffizienten der Säuren bei den verschiedenen pH-Werten sind kompliziert zu berechnen und trotz Literaturrecherche konnten nicht genug Stoffdaten gefunden werden, um Berechnungen anstellen zu können. Aus diesem Grund konnten auch keine Permeanzen und Permselectivitäten der Säuren berechnet werden. Auch die Berechnung der Dampfdrücke ist vereinfacht, da sie bei einer konstanten Temperatur von 35 °C berechnet werden. Das ist jedoch nicht genau, da die Temperatur über die Membran leicht abnimmt und auch die gemittelte Temperatur nicht immer genau bei 35 °C liegt.

Der größte Fehler, zumindest bei der PDMS-Membran, rührt jedoch sicherlich von den Verdunstungsverlusten her. Besonders beim Aceton sind diese sehr ausgeprägt. Vergleicht man zum Beispiel den Fluss von Aceton bei der Versuchsreihe ABE2 und ABE3 so sieht man, dass er bei der Messung ABE3 um etwa das zehnfache geringer ist als der bei ABE2. Genau bei dieser Messung wurden die nicht geschlitzten Deckel gegen die geschlitzten ausgetauscht. Jedoch kann nicht gesagt werden, dass der Verlust bei allen Versuchsreihen gleichmäßig ist. Denn einerseits werden die Vials nicht alle gleich lang gelagert, zweitens sind nicht alle geschlitzten Vials gleich dicht und drittens wurden die ersten erstellten Vials noch im Kühlschrank gelagert, während alle späteren Vials im Tiefkühler gelagert wurden. Möglicherweise konnte der Einfluss der Verdunstung durch die Verwendung der GC Daten und die Lagerung im Tiefkühler minimiert werden, allerdings kann dies nicht genau bestimmt werden. Aus diesem Grund sind besonders die Daten von Aceton mit Vorsicht zu genießen. Um einen genauen Trend der Aceton Werte bestimmen zu können, müssten die Versuchsreihen wiederholt werden.

Auch die Versuchsplanung könnte eventuell noch optimiert werden. So wäre es sinnvoll, nach der letzten Messung bei dem pH-Wert 3,5 noch ein oder zwei Versuchsreihen mit reinem ABE durchzuführen. Damit könnte abgeschätzt werden, ob die Effekte reversibel sind oder nicht. Bei der PDMS-Membran wurde ein Effekt des pH-Wertes 3,5 auf die Leistungsfähigkeit der Membran festgestellt. Allerdings wird aus den durchgeführten Experimenten nicht klar, ob dieser Einfluss reversibel ist, so wie etwa der Einfluss der Glucose auf die POMS-Membran. Dieser niedrige pH-Wert könnte die Membran jedoch auch nachhaltig verändern. Wenn der Effekt reversibel ist, wäre der geringe Nachlass der Leistungsfähigkeit nicht tragisch, da ein pH-Wert von 3,5 nicht vorgesehen ist bei der Fermentation. Ist der Effekt jedoch permanent, wäre dies wesentlich ungünstiger, da durch ein einmaliges „aus dem Ruder laufen“ der Fermentation, die Membran nachhaltig beschädigt wäre. Der Aufbau der Versuchsreihen mit den Säuren sollte auch überdacht werden. Die hier durchgeführten Versuche deuten stark auf einen großen Einfluss der Natronlauge auf das Verhalten der Säuren hin. Daher wären Versuche ohne Natronlauge interessant. Die Einstellung des pH-Werts müsste dann überdacht werden. Ein Weg könnte sein, auf eine Messung des pH-Werts 7 zu verzichten und einfach die Säuren pur zuzugeben. In diesem Fall können die Mengen der zugegebenen Säuren natürlich nicht konstant gehalten werden, dafür kann der Einfluss der Säuren direkt bestimmt werden. Die Versuche wären vermutlich auch näher an den tatsächlich in der Fermentationsbrühe gegebenen Bedingungen, da zur Fermentation im Normalfall keine Base zugegeben wird. Eine weitere Überlegung wäre die Verwendung von Puffern. Diese werden Fermentationen zugesetzt um starke pH-Wert Schwankungen

zu vermeiden. Möglicherweise kann somit eine größere Menge Essigsäure zugegeben werden und auch bei höheren pH-Werten wären Versuche noch durchführbar. In dieser Hinsicht würden sie eine ähnliche Aufgabe wie die Natronlauge erfüllen, allerdings sollten sie wesentlich weniger reaktiv sein als eine starke Base wie Natronlauge.

8 Diskussion und Ausblick

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur ist in vielen Fällen kompliziert, da oft sehr unterschiedliche Bedingungen verwendet werden. Um die reinen Membraneigenschaften zu vergleichen, wäre natürlich die Permeabilität am besten geeignet. Auch die Permselectivität eignet sich gut. Nicht in allen Fällen werden jedoch all diese Parameter angegeben. In der Arbeit von Kujawski et al. wurde eine PDMS-Membran (PERVAP-1070 von Sulzer, Chemtech, Switzerland) untersucht. Die Membran wird in Kontakt mit einer synthetisch hergestellten ABE-Lösung gebracht mit 2 w% ABE im Verhältnis 3:6:1. Dabei wurden Trennfaktoren von 24,6, 27,6 und 8,5 für ABE erhalten. (Kujawski et al. 2014, S.426) Für die in dieser Arbeit betrachtete PDMS-Membran wurden Trennfaktoren von 46,2, 29,5 und 8,1 für ABE erhalten. Hier wurde zum Vergleich die letzte Messung des Einlaufens betrachtet, da in der Arbeit von Kulawski et al. nur ABE betrachtet wurde. Die Ergebnisse von Ethanol und Butanol stimmen im Grunde recht gut miteinander überein. Bei Aceton wurde bei der hier betrachteten Membran ein wesentlich höherer Trennfaktor gemessen.

Die Vergleichbarkeit der Daten ist jedoch nur bedingt möglich, da in der Arbeit von Kulawski et al. bei 65 °C und 2 mbar gearbeitet wurde. In der hier vorliegenden Arbeit enthaltenen Versuchsreihen sind aber allesamt bei 35 °C und 10 mbar durchgeführt worden. Der Trennfaktor ist jedoch nicht auf die Triebkraft normiert und somit von den Betriebsbedingungen, also sowohl dem permeatseitigen Druck als auch von der Temperatur, abhängig. (Baker et al. 2010, S.352). In der Arbeit von Rozicka et al. werden drei unterschiedliche PDMS-Membranen untersucht, Pervatech 030705 von der Firma Pervatech (Niederlande), Pervap4060 von Sulzer Chemtech (Schweiz) und PolyAn von PolyAn GmbH (Deutschland). Alle drei Membranen wurden mit binären Wasser-Butanol, Wasser-Ethanol und Wasser-Aceton Mischungen getestet. Die Versuche wurden allesamt bei 25 °C und einem permeatseitigen Druck von unter 1 mbar durchgeführt. (Rozicka et al. 2014, S.109f). Die Betriebsbedingungen sind nicht dieselben wie in dieser Arbeit, allerdings wurden hier auch Permselectivitäten der einzelnen Membranen berechnet. Die Permselectivitäten von Butanol/Wasser liegen für die drei Membranen zwischen 3,4 und 11,6, jene für Aceton/Wasser liegen zwischen 0,6 und 1,2 und jene von Ethanol/Wasser zwischen 0,6 und 0,9 (Rozicka et al. 2014, S.112). Die in dieser Arbeit betrachtete PermSelect PDMS-Membran weist im Durchschnitt etwas niedrigere Selektivitäten auf, mit 2,7 für Butanol/Wasser, 0,72 für Aceton und 0,85 für Ethanol bezogen auf Wasser. Die Maximalwerte der Permselectivitäten finden sich bei der Versuchsreihe mit 4g/l Ammoniumchlorid und liegen bei 6,1, 1,06 und 1,24 für Butanol, Aceton und Ethanol bezogen auf die Selektivität von Wasser. Die hier ermittelten Permselectivitäten liegen also in einer sehr ähnlichen Größenordnung und sind durchaus miteinander vergleichbar. Die PDMS-Membranen in beiden Arbeiten sind also selektiv für Butanol, allerdings nicht für Aceton und Ethanol. Die Anreicherung von Aceton und Ethanol im Feed ist somit auf das Flüssig-Dampf-Gleichgewicht zurückzuführen. Die Trennfaktoren können zwar, wie bereits besprochen, nicht direkt verglichen werden, jedoch wird ein ähnlicher Trend festgestellt. So ist der Trennfaktor von Aceton bei allen drei in der Arbeit von Rozicka et al. betrachteten Membranen am höchsten. Auch das in dieser Arbeit betrachtete PDMS-Modul zeigt den höchsten Trennfaktor bei Aceton und das obwohl die Permselectivität von Aceton am geringsten von allen drei Lösungsmitteln ist. Der hohe Trennfaktor lässt sich somit auf die günstige Triebkraft des Acetons durch seinen hohen Dampfdruck zurückführen.

In einer Arbeit von Van Hecke und De Wever wurde eine POMS-Membran für die Abtrennung von ABE aus realen Fermentationsbrühen mit einem ungefähren Feedkonzentration an Butanol von 10g/kg getestet. Die getestete POMS Membran wurde von Pervatech erworben. Die Versuche wurden bei 20mbar und 32°C durchgeführt. Leider wurden auch hier nur Flüsse und Trennfaktoren angegeben, was einen direkten Vergleich nicht zulässt. Jedoch wurde auch hier der größte Trennfaktor für Aceton (27,2) gefolgt von Butanol (19,7) und Ethanol (7,8) erhalten (van Hecke und Wever 2017, S.330). Die in dieser Arbeit betrachtete POMS-Membran weist auch die größten Trennfaktoren für Aceton (19,9) und anschließend Butanol (11,9) und Ethanol (4,2) auf. Die Trennfaktoren zeigen also wieder denselben Trend und liegen in derselben Größenordnung, allerdings liegen sie doch deutlich niedriger. Besonders wenn man bedenkt, dass die Triebkraft bei hier betrachteten Versuchen höher liegen sollte, da alle Versuche bei 10mbar und 35°C durchgeführt worden sind. Ein Grund für die Unterschiede liegt möglicherweise in der Berechnung des Trennfaktors. In dieser Arbeit bezieht sich der Trennfaktor einer Substanz auf die Summe aller restlichen Substanzen. In der Arbeit von Van Hecke und De Wever wird die Substanz nur auf das restliche Wasser im Feed bzw. Permeat bezogen. Sehr interessant wären hier die Permeanzen. Schließlich hat sich bei der hier betrachteten Membran gezeigt, dass sie nicht selektiv für die Lösungsmittel ist. Möglicherweise hängt dieser Befund allerdings auch mit der Tatsache zusammen, dass die Membran sehr unregelmäßig ist und möglicherweise nicht über die ganze Fläche die gleichen Trenneigenschaften aufweist. In einer Arbeit von Rom und Friedl wurde eine POMS-Membran des Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Deutschland) untersucht, vom selben Hersteller wie die in dieser Arbeit betrachtete Membran. Hier wurde auch die Permselectivität der Membran bei Kontakt mit ABE errechnet. Die Permselectivität der Membran bei 35°C liegt bei 1,22 für Butanol und 0,33 bzw. 0,42 für Ethanol und Aceton (Rom und Friedl 2016, S.45). Damit ist diese Membran im Vergleich zu der hier betrachteten selektiv für Butanol, nicht jedoch für Ethanol und Aceton. In dieser Arbeit werden Selektivitäten von 0,70 für Butanol, 0,37 für Ethanol und 0,35 für Aceton festgestellt.

Da in beiden Arbeiten das gleiche Membranmaterial verwendet worden ist, liegen diese niedrigen Werte möglicherweise tatsächlich an der Membranverarbeitung und nicht am Material selber. Außerdem können sich auch unterschiedliche Chargen der gleichen Membran deutliche Unterschiede aufweisen. Mehr Licht in diese Ergebnisse können eventuell weitere Messungen mit anderen POMS-Membranen bringen. In einer Nachfolgearbeit zu dieser werden zwei weitere Membranen getestet, eine davon ist eine POMS.

Ein weiterer interessanter Aspekt, der in dieser Arbeit kaum betrachtet wurde, ist die großtechnische Anwendung. Die hier vorgenommen Experimente dienen der Charakterisierung der Membranen und werden nur im Labormaßstab durchgeführt. Ähnlich gute Ergebnisse in einem größeren Maßstab zu reproduzieren ist jedoch nicht unbedingt trivial. Im Labor werden die Experimente bei 10 mbar auf der Permeatseite durchgeführt. Dieser niedrige Druck führt zu einer großen Partialdruckdifferenz über die Membran hinweg und somit zu einer großen Triebkraft. Allerdings erfordert das Kondensieren der Dämpfe bei diesem niedrigen Druck sehr tiefe Temperaturen. Bei den hier vorgenommen Experimenten wurde das Permeat mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Mit diesem Vorgehen kann sichergestellt werden, dass alle Dämpfe auskondensiert werden und somit eine vollständige Analyse des Permeats möglich ist. Allerdings ist der Umgang mit und die Kosten für den flüssigen Stickstoff in der Industrie schwer zu rechtfertigen. Eine Möglichkeit wäre bei höheren Drücken bzw. einem geringeren Vakuum zu arbeiten. Dadurch könnte das Permeat möglicherweise schon mit normalen Kühlaggregaten ausgefroren werden. Allerdings hat die Druckdifferenz einen großen Einfluss auf die Triebkraft, wie auch in Abbildung 8-1 zu sehen ist. Hier wurden verschiedenen Drücke an der Permeatseite angelegt, alle anderen Parameter hingegen konstant gehalten.

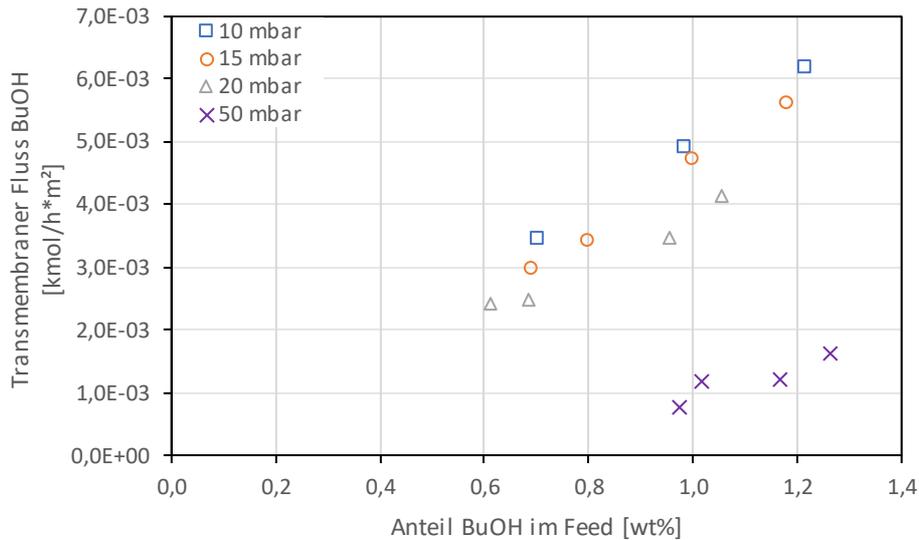


Abbildung 8-1: Druckabhängigkeit des transmembranen Flusses von Butanol

Eine weitere Möglichkeit wäre, das Gas vor der Kondensation zu entspannen. Die Schwierigkeit hierbei ist, dass die Vakuumpumpe in diesem Fall vor der Kondensation in den Produktstrom geschaltet werden müsste. Sie müssen also resistent gegen alle Substanzen, in flüssiger und gasförmiger Form, sein, die durch die Membran gelangen.

Nichtsdestotrotz wäre es interessant, sich in weiteren Arbeiten mit einem in der Industrie umsetzbaren Aufbau der Anlage zu beschäftigen, sowie weitere Membranen zu testen.

Ein weiterer vielversprechender Bereich, der dazu beitragen könnte, die Membran noch besser zu beschreiben, ist die Berechnung der Affinitätskoeffizienten aller betrachteten Komponenten. Besonders die Säuren sind hier von Interesse, da sie durch die Membran gelangen. Wären die Aktivitätskoeffizienten bekannt, könnten die Permeanzen, Permeabilitäten und Permselectivitäten berechnet werden und somit wäre die Affinität der Membran zu den Säuren bekannt. Allerdings sind auch die Aktivitätskoeffizienten der anderen Substanzen von Bedeutung, besonders wie sie sich gegenseitig beeinflussen. Die Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittel sind nicht konstant und werden von anderen Komponenten in der Lösung beeinflusst, was in der hier vorliegenden Arbeit vernachlässigt wurde. Mit den richtigen Stoffdaten könnten eventuell in AspenPlus Berechnungen zu diesem Thema angestellt werden. Damit könnten sowohl getroffene Annahmen bestätigt oder widerlegt werden, sowie die über die Membran gewonnenen Informationen erweitert werden.

9 Literaturverzeichnis

- Ahuja, Satinder (2003): *Chromatography and Separation Science (Separation science and technology ; v. 4)*: Academic Press.
- Alghezawi, N.; Şanlı, O.; Aras, L.; Asman, G. (2005): Separation of acetic acid–water mixtures through acrylonitrile grafted poly(vinyl alcohol) membranes by pervaporation. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 44 (1), S. 51–58. DOI: 10.1016/j.cep.2004.03.007.
- Baker, Richard W.; Wijmans, J. G.; Huang, Yu (2010): Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. In: *Journal of Membrane Science* 348 (1-2), S. 346–352. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.022.
- Banat, F. A.; Al-Shannag, M. (2000): Recovery of dilute acetone–butanol–ethanol (ABE) solvents from aqueous solutions via membrane distillation. In: *Bioprocess Engineering* 23 (6), S. 643–649. DOI: 10.1007/s004490000214.
- Carl Roth GmbH + Co KG: Sicherheitsdatenblatt: Ammoniumchlorid. (runtergeladen 2018)
- Crespo, J. G.; Brazinha, C. (2015): Fundamentals of pervaporation. In: *Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation. Principles and applications*. Kidlington, UK: Woodhead Publishing an imprint of Elsevier (Woodhead Publishing series in energy, number 77), S. 3–17.
- CTA Research Group: Membrane Research. Hg. v. Mahathma Gandhi University. School of Environmental Sciences Priyadharshini Hills P. O Athirampuzha. Online verfügbar unter <http://www.ctamgu.in/membrane.html>.
- Dewaele, C.; Verzele, M. (1983): Influence of the particle size distribution of the packing material in reversed-phase high-performance liquid chromatography. In: *Journal of Chromatography A* Volume 260, S. 13–21. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021967383800028>.
- Diltz, Robert A.; Marolla, Theodore V.; Henley, Michael V.; Li, Lixiong (2007): Reverse osmosis processing of organic model compounds and fermentation broths. In: *Bioresource technology* 98 (3), S. 686–695. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.01.022.
- Dürre, Peter (2007): Biobutanol: an attractive biofuel. In: *Biotechnology journal* 2 (12), S. 1525–1534. DOI: 10.1002/biot.200700168.
- Ezeji, T. C.; Qureshi, N.; Blaschek, H. P. (2003): Production of acetone, butanol and ethanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 and in situ recovery by gas stripping.
- Fanali, Salvatore; Haddad, Paul R.; Poole, Colin. F.; Riekkola, Marja-Liisa (Hg.) (2017): *Liquid chromatography*. Second edition. Amsterdam: Elsevier.
- Friedl, Anton (2016): Downstream process options for the ABE fermentation. In: *FEMS microbiology letters* 363 (9). DOI: 10.1093/femsle/fnw073.
- Grayson, Michelle (2011): Biofuels. In: *Nature* 474, S1 EP -. DOI: 10.1038/474S01a.
- Henry, Richard A. (2014): Impact of Particle Size Distribution on HPLC Column Performance. In: *LC GC North America; North Olmsted*. Online verfügbar unter <https://search.proquest.com/docview/1520445502?accountid=39579>.
- Hofbauer, Hermann (2016): *Energie in Österreich*. TU Wien, 2016.
- Jentsch, Dietrich (1971): *Gas-Chromatographie. Grundlagen Anwendung Methoden // Grundlagen, Anwendung, Methoden*. Mit 36 Zeichnungen. 2., veränd. und erw. Aufl. Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart; Franckh (Chemie-Monographien, 2).

- Kießlich, Sascha; Sarchami, Tahereh; Munch, Garret; Gao, Kai; Rehmann, Lars; Kujawski, Wojciech; Johnson, Erin (2017): Pervaporative butanol removal from PBE fermentation broths for the bioconversion of glycerol by *Clostridium pasteurianum*. In: *Journal of Membrane Science* 535, S. 79–88. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.04.012.
- Kromidas, Stavros; Kuss, Hans-Joachim (Hg.) (2008): Chromatogramme richtig integrieren und bewerten. Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC ; [mit CD]. Weinheim: WILEY-VCH-Verl. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10657625>.
- Kujawski, Jan; Rozicka, Anna; Bryjak, Marek; Kujawski, Wojciech (2014): Pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary and multicomponent aqueous mixtures. In: *Separation and Purification Technology* 132, S. 422–429. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.05.047.
- Kurkijärvi, Antti; Lehtonen, Juha; Linnekoski, Juha (2014): Novel dual extraction process for acetone–butanol–ethanol fermentation. In: *Separation and Purification Technology* 124, S. 18–25. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.01.007.
- Liu, Kun; Fang, Chuan-Jie; Li, Zhi-Qiang; Young, Matthew (2014): Separation of thiophene/n-heptane mixtures using PEBA/PVDF-composited membranes via pervaporation. In: *Journal of Membrane Science* 451, S. 24–31. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.09.045.
- López-Dehesa, Cristina; González-Marcos, José A.; González-Velasco, Juan R. (2007): Pervaporation of 50 wt % ethanol–water mixtures with poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes at high temperatures. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (5), S. 2843–2848. DOI: 10.1002/app.25375.
- Martin Miltner, Florian Kirchbacher, Walter Wukovits, Michael Harasek, Anton Friedl: APPLICATION OF PERVAPORATION FOR THE IN-SITU RECOVERY OF GREEN SOLVENTS AND BIOFUELS FROM ABE FERMENTATION.
- McDonald, R. A.; Shrader, S. A.; Stull, D. R. (2017): Vapor Pressures and Freezing Points of Thirty Pure Organic Compounds. Hg. v. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. Online verfügbar unter <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64197&Units=SI&Mask=4#ref-19>, zuletzt aktualisiert am 2017.
- McMaster, Marvin C. (2007): HPLC, a practical user's guide. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
- MedArray, Inc.: PDMSXA-2500 Data Sheet. (runtergeladen 2018)
- Melin, Thomas; Rautenbach, Robert (Hg.) (2007): Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (VDI-Buch).
- Meyer, Veronika R. (2008): Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie. Flüssigchromatographie. Hoboken: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=259412>.
- Milner, Martin (2017): Pervaporation for effective in-situ Butanol recovery in ABE fermentation. International Conference on Environmental Engineering and Management. Alma Mater Studiorum Università di Bologna. Bologna, Italien, 06.09.2017. Online verfügbar unter <http://iceem.ro/>.
- Mortimer, Charles E.; Müller, Ulrich (2010): Chemie. Das Basiswissen der Chemie. 10. überarb. Aufl. Stuttgart: Thieme.
- Nasibuddin Qureshi; Ian S. Maddox; and Anton Friedl (1992): Application of continuous substrate feeding to the ABE fermentation: relief of product inhibition using extraction, perstraction, stripping, and pervaporation.

- Naumer, Hans; Heller, Wolfgang (2003): *Untersuchungsmethoden in der Chemie. Einführung in die moderne Analytik*. Hoboken: Wiley-VCH [Imprint]; John Wiley & Sons, Incorporated.
- Niemistö, Johanna; Kujawski, Wojciech; Keiski, Riitta L. (2013): Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions. In: *Journal of Membrane Science* 434, S. 55–64. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.01.047.
- Ohlrogge, Klaus; Ebert, Katrin (Hg.) (2006): *Membranen. Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10538595>.
- Ong, Yee Kang; Shi, Gui Min; Le, Ngoc Lieu; Tang, Yu Pan; Zuo, Jian; Nunes, Suzana P.; Chung, Tai-Shung (2016): Recent membrane development for pervaporation processes. In: *Progress in Polymer Science* 57, S. 1–31. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003.
- Ong, Yee Kang; Wang, Huan; Chung, Tai-Shung (2012): A prospective study on the application of thermally rearranged acetate-containing polyimide membranes in dehydration of biofuels via pervaporation. In: *Chemical Engineering Science* 79, S. 41–53. DOI: 10.1016/j.ces.2012.05.013.
- Paniagua-García, Ana I.; Hijosa-Valsero, María; Díez-Antolínez, Rebeca; Sánchez, Marta E.; Coca, Mónica (2018): Enzymatic hydrolysis and detoxification of lignocellulosic biomass are not always necessary for ABE fermentation: The case of *Panicum virgatum*. In: *Biomass and Bioenergy* 116, S. 131–139. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.06.006.
- Rom, Antonia; Friedl, Anton (2016): Investigation of pervaporation performance of POMS membrane during separation of butanol from water and the effect of added acetone and ethanol. In: *Separation and Purification Technology* 170, S. 40–48. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.06.030.
- Rom, Antonia; Wukovits, Walter; Anton, Friedl (2014): Development of a vacuum membrane distillation unit operation: From experimental data to a simulation model. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 86, S. 90–95. DOI: 10.1016/j.cep.2014.09.006.
- Rozicka, Anna; Niemistö, Johanna; Keiski, Riitta L.; Kujawski, Wojciech (2014): Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures. In: *Journal of Membrane Science* 453, S. 108–118. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.065.
- Shih, Chi-Yu; Chen, Shih-Hsiung; Liou, Ray-May; Lai, Juin-Yih; Chang, Jang-Song (2007): Pervaporation separation of water/ethanol mixture by poly(phenylene oxide) and sulfonated poly(phenylene oxide) membranes. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (3), S. 1566–1574. DOI: 10.1002/app.25365.
- Smuleac, V.; Wu, J.; Nemser, S.; Majumdar, S.; Bhattacharyya, D. (2010): Novel Perfluorinated Polymer-Based Pervaporation Membranes for Separation of Solvent/Water Mixtures. In: *Journal of Membrane Science* 352 (1-2), S. 41–49. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.01.058.
- Strathmann, Heinrich (2011): *Intruduktion to Membran Science and Technology*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Suganthi, L.; Samuel, Anand A. (2012): Energy models for demand forecasting—A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2), S. 1223–1240. DOI: 10.1016/j.rser.2011.08.014.
- U.S. Energy Information Administration: *International Energy Statistics*. Online verfügbar unter (www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm? (runtergeladen 2018))
- van Hecke, Wouter; Wever, Heleen de (2017): High-flux POMS organophilic pervaporation for ABE recovery applied in fed-batch and continuous set-ups. In: *Journal of Membrane Science* 540, S. 321–332. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.058.

Wellings, Donald A. (2005): A practical handbook of preparative HPLC. Electronic version. [Place of publication not identified]: Elsevier.

Wiehn, Michael; Staggs, Kyle; Wang, Yuchen; Nielsen, David R. (2014): In situ butanol recovery from *Clostridium acetobutylicum* fermentations by expanded bed adsorption. In: *Biotechnology progress* 30 (1), S. 68–78. DOI: 10.1002/btpr.1841.

Wukovits, Walter (2018): Towards a competitive bio-butanol production from agro-food-wastes. Waste2Fuels Waste2Fuels - Sustainable Production of Next Generation Biofuels from Waste Streams. ETIP Bioenergy-SABS. NH Brüssels EU Berlaymont Hotel, 04.06.2018. Online verfügbar unter <http://etipbioenergy.eu/ws-emerging-technologies>.

Yeh, Tsung-Ming; Wang, Zhe; Mahajan, Devinder; Hsiao, Benjamin S.; Chu, Benjamin (2013): High flux ethanol dehydration using nanofibrous membranes containing graphene oxide barrier layers. In: *J. Mater. Chem. A* 1 (41), S. 12998. DOI: 10.1039/c3ta12480k.

Zhao, Qiang; Qian, Jinwen; Zhu, Chenxiao; An, Quanfu; Xu, Tianqiang; Zheng, Qiang; Song, Yihu (2009): A novel method for fabricating polyelectrolyte complex/inorganic nanohybrid membranes with high isopropanol dehydration performance. In: *Journal of Membrane Science* 345 (1-2), S. 233–241. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.09.003.

10 Abkürzungen und Formelverzeichnis

10.1 Abkürzungen

ABE	Aceton-Butanol-Ethanol
GC	Gas Chromatography
HPLC.....	High Performance Liquid Chromatography
POMS.....	Polyoctylmethylsiloxan
PDMS	Polydimethylsiloxan
REM	Rasterelektronenmikroskop
PSI	Pervaporation Separation Index

10.2 Formelverzeichnis

J_i	Transmembraner Fluss [$\text{mol/s}\cdot\text{m}^2$]
S_i	Sorptionskoeffizient [$\text{mol/m}^3\cdot\text{bar}$]
D_i	Diffusionskoeffizient [m^2/s]
Δz	Dicke der Membran [m]
p_i^p	Partialdruck der Komponente i im Permeat [bar]
p_i^f	Partialdruck der Komponente i im Feed [bar]
π	Permeanz [$\text{mol/s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$]
P	Permeabilität [$\text{mol/s}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}$]
x_i^p	Stoffmengenanteil von i im Permeat
x_i^f	Stoffmengenanteil von i im Feed
p^p	Druck auf der Permeatseite [bar]
p_i^0	Dampfdruck der reinen Komponente i [bar]
γ_i^f	Aktivitätskoeffizienten der Komponente i
β_i	Anreicherungsfaktor
$\alpha_{i,k}$	Trennfaktor
$S_{i,k}$	Permselektivität [$\text{mol/s}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$]
H	Trennbodenhöhe [m]
A	Eddydiffusion in der Van-Deemter-Gleichung [m]
B	Longitudinaldiffusion Van-Deemter-Gleichung [m^2/s]
C	C-Term/ Massentransport Effekte Van-Deemter-Gleichung [s]
u	mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

Abkürzungen und Formelverzeichnis

γ	Konstanten die statistische Unregelmäßigkeit der Packung beschreibt im A-Term der Van-Deemter-Gleichung
γ	Labyrinthfaktor im B-Term der Van-Deemter-Gleichung
d_p	Teilchendurchmesser der stationären Phase [m]
d_f	mittlere wirksame Filmdicke [m]
D_m	Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase [m^2/s]
D_s	Diffusionskoeffizient in der stationären Phase [m^2/s]
k	Kapazitätsfaktor
N	theoretische Bodenzahl
s	empirische Standardabweichung
x	Messwert
\bar{x}	arithmetischer Mittelwert
n	Anzahl der Messwerte
T	absolute Temperatur [K]
s_y	Reststandardabweichung
PSI	Pervaporation Separation Index [$mol/s \cdot m^2$]

11 Anhang 1: Stoffkonstanten

Tabelle 11-1: Antoine Parameter laut NIST

Aceton				
Temperatur (K)	A	B	C	Reference
259.16 - 507.60	4,42448	1312,253	-32,445	Ambrose, Sprake, et al., 1974
Ethanol				
Temperatur (K)	A	B	C	Reference
292.77 - 366.63	5	1599	-46	Ambrose and Sprake, 1970
Butanol				
Temperatur (K)	A	B	C	Reference
295.8 - 391.0	4,54607	1351,555	-93,340	Kemme and Kreps, 1969
Wasser				
Temperatur (K)	A	B	C	Reference
304. - 333.	5,20389	1733,926	-39,485	Bridgeman and Aldrich, 1964
Essigsäure				
Temperatur (K)	A	B	C	Reference
290.26 - 391.01	4,68206	1642,540	-39,76400	McDonald, Shrader, et al., 1959
Propionsäure				
Temperatur (K)	A	B	C	Reference
345.54 - 401.49	4,74558	1679,869	-59,83200	Dreisbach and Shrader, 1949

Tabelle 11-2: Aktivitätskoeffizienten für Aceton, Butanol und Ethanol in Wasser bei 35 °C und verschiedenen Massenanteilen

w/w Butanol	w/w Ethanol	w/w Aceton	γ Butanol	γ Ethanol	γ Aceton
0,004997751	0,00079964	0,00249888	53,99	4,62	6,36
0,01	0,0016	0,005	51,69	4,51	6,25
0,014492754	0,002318841	0,00724638	49,70	4,41	6,15

12 Anhang 2: Diagramme und Tabellen

12.1 Einlaufverhalten POMS

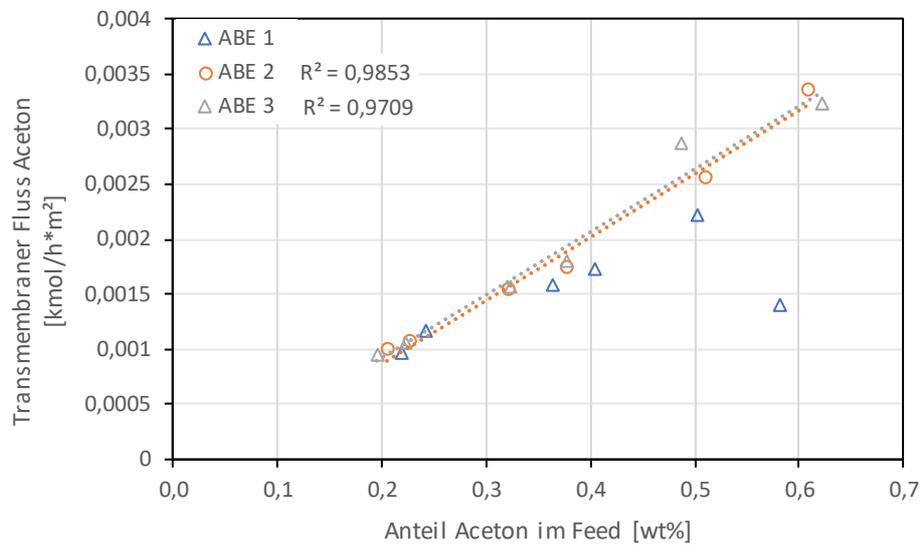


Abbildung 12-1: Transmembraner Fluss von Aceton beim Einlaufprozess (POMS)

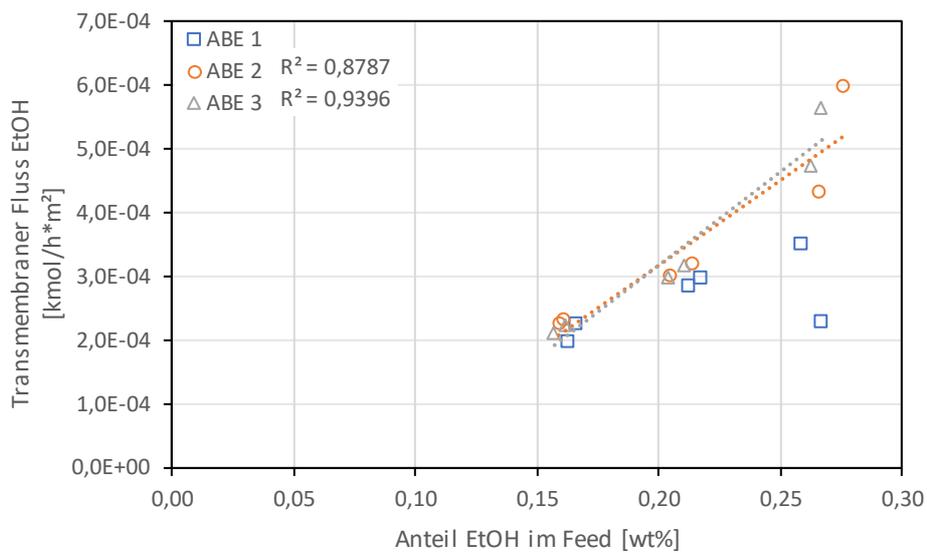


Abbildung 12-2: Transmembraner Fluss von Ethanol beim Einlaufprozess (POMS)

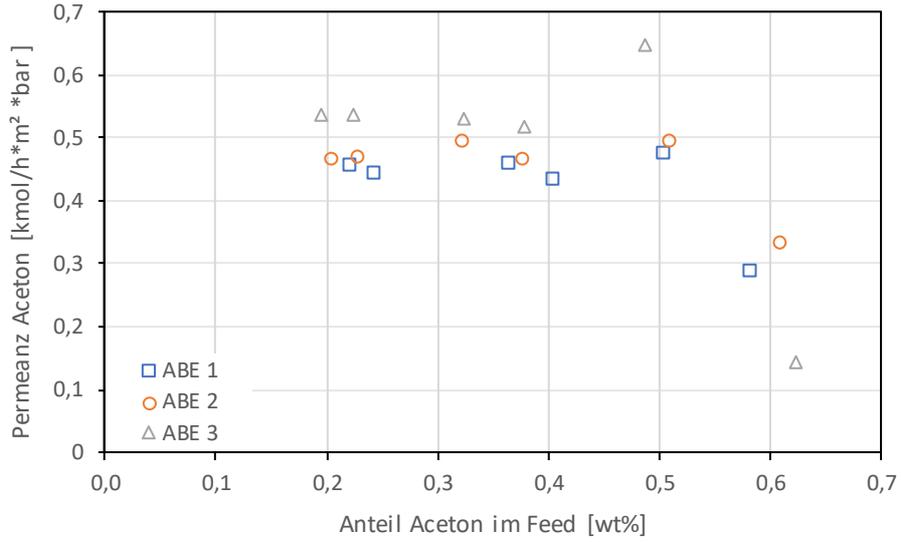


Abbildung 12-3: Permeanz von Aceton beim Einlaufprozess (POMS)

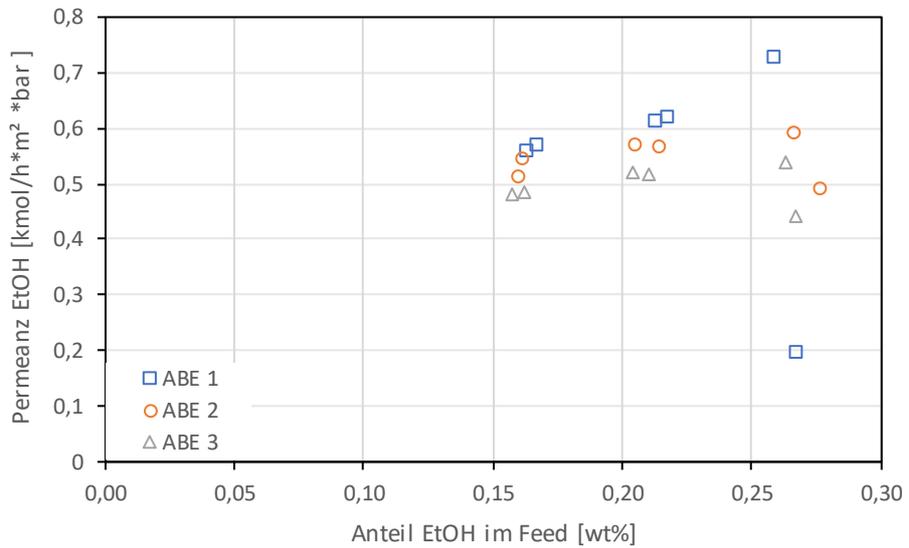


Abbildung 12-4: Permeanz von Ethanol beim Einlaufprozess (POMS)

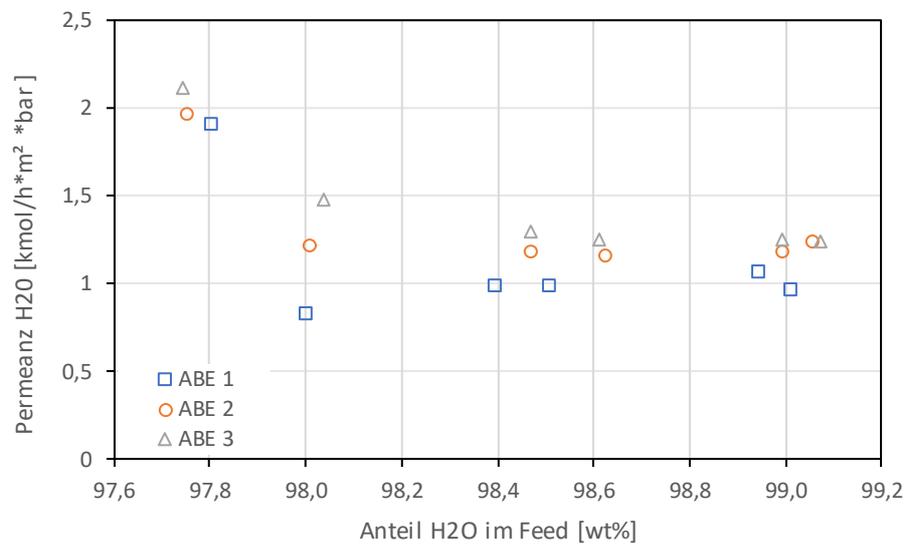


Abbildung 12-5: Permeanz von Wasser beim Einlaufprozess (POMS)

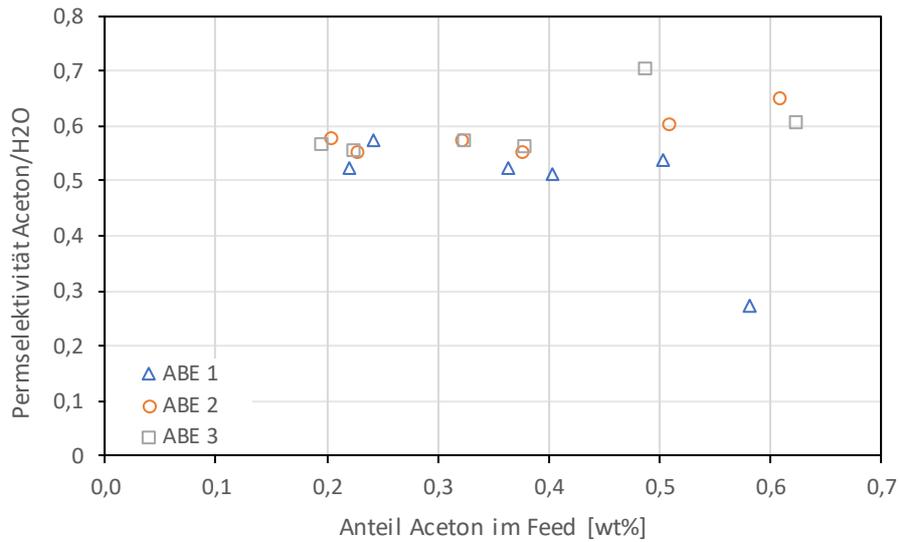


Abbildung 12-6: Permeabilität von Aceton zu Wasser beim Einlaufprozess (POMS)

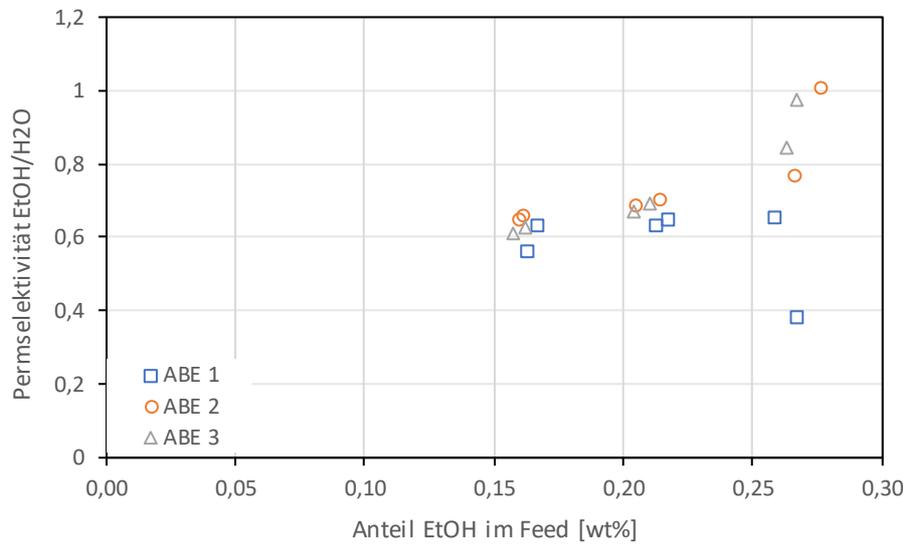


Abbildung 12-7: Permeabilität Ethanol zu Wasser beim Einlaufprozess (POMS)

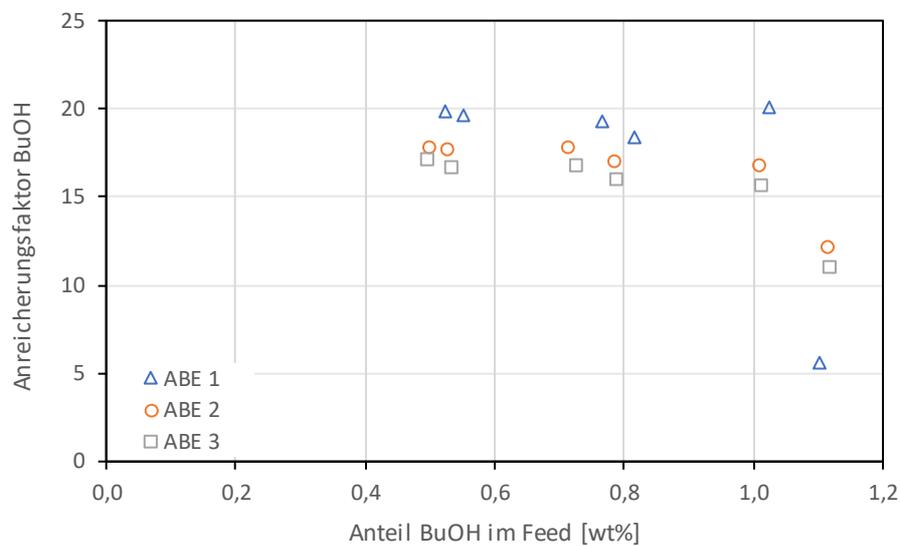


Abbildung 12-8: Anreicherungs faktor Butanol beim Einlaufprozess (POMS)

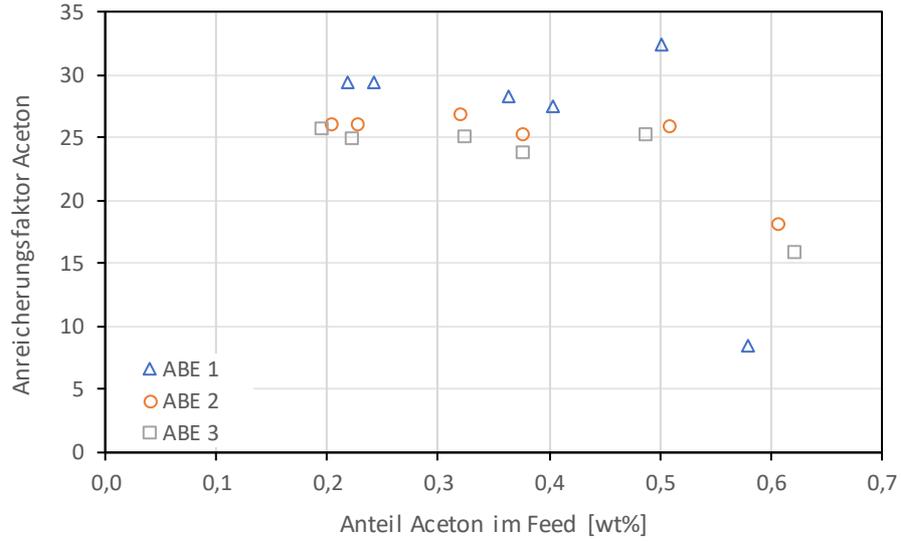


Abbildung 12-9: Anreicherungsfaktor Aceton beim Einlaufprozess (POMS)

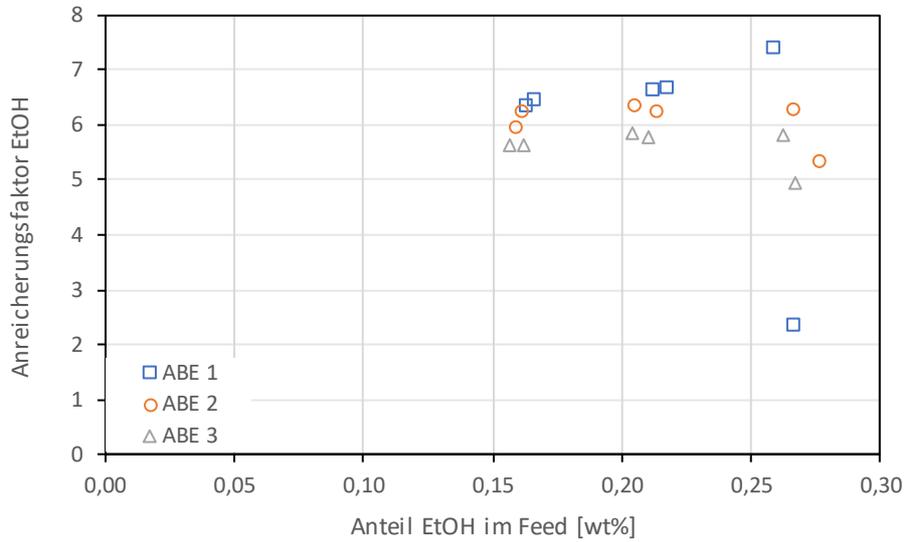


Abbildung 12-10: Anreicherungsfaktor Ethanol beim Einlaufprozess (POMS)

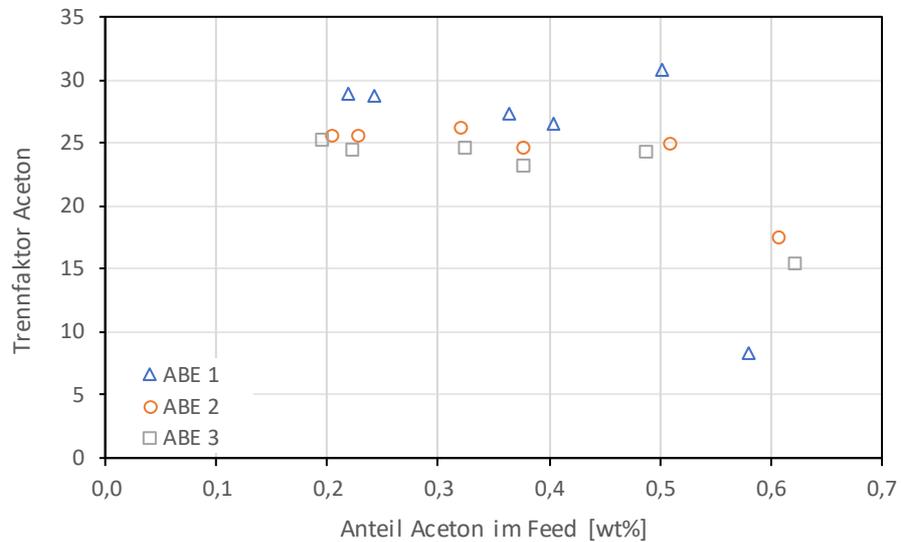


Abbildung 12-11: Trennfaktor Aceton beim Einlaufprozess (POMS)

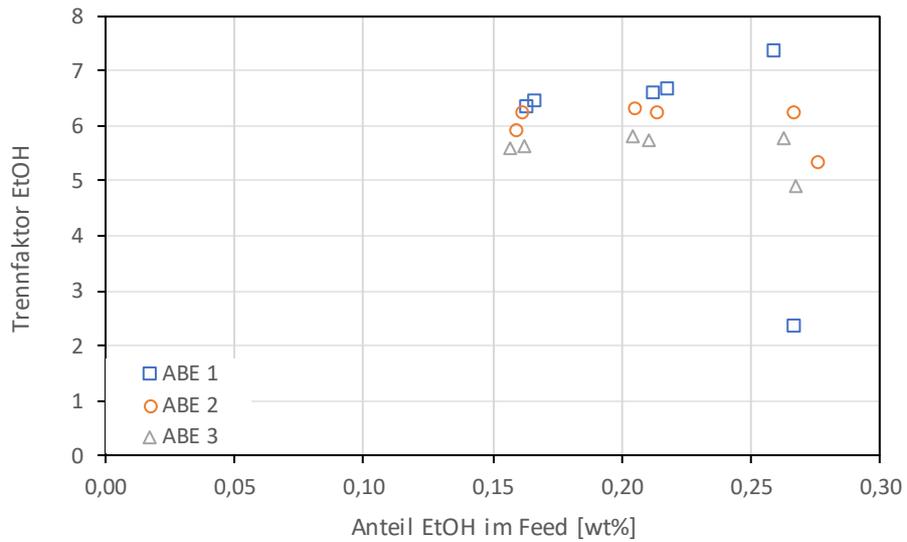


Abbildung 12-12: Trennfaktor Ethanol beim Einlaufprozess (POMS)

Tabelle 12-1: Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungs-faktors während der Einlaufversuche

Anreicherungs-faktor β				
	BuOH	Aceton	EtOH	H2O
ABE 1	16,20 \pm 5,32	24,52 \pm 8,11	5,97 \pm 1,8	0,94 \pm 0,02
ABE 2	15,75 \pm 2,17	23,56 \pm 3,25	6,05 \pm 0,38	0,94 \pm 0,02
ABE 3	14,82 \pm 2,24	22,4 \pm 3,66	5,58 \pm 0,34	0,95 \pm 0,01

12.2 Einlaufverhalten PDMS

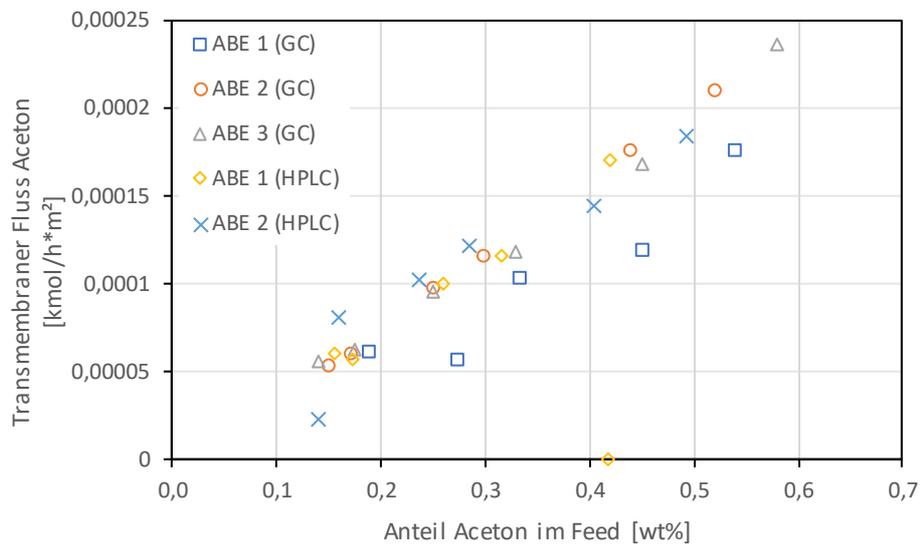


Abbildung 12-13: Vergleich der GC-HPLC Daten anhand des transmembranen Flusses von Aceton (PDMS)

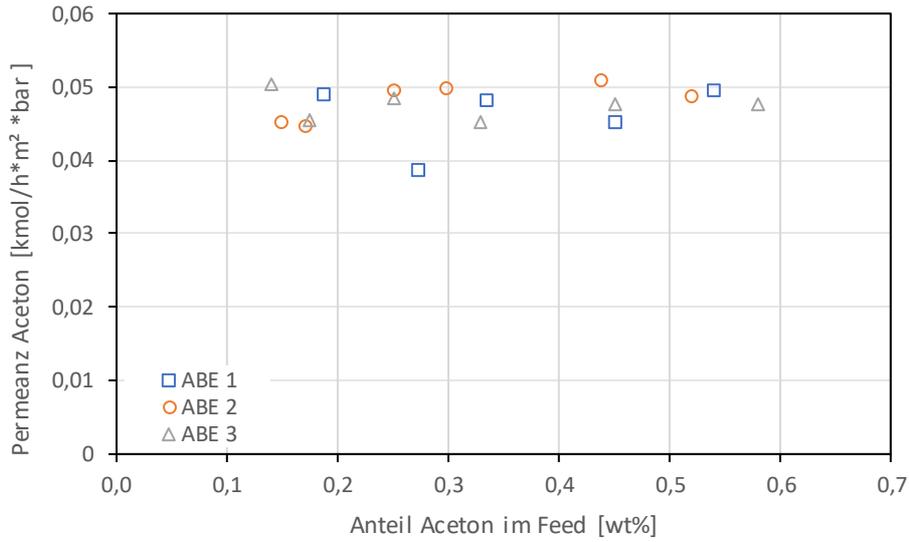


Abbildung 12-14: Permeanz von Aceton beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

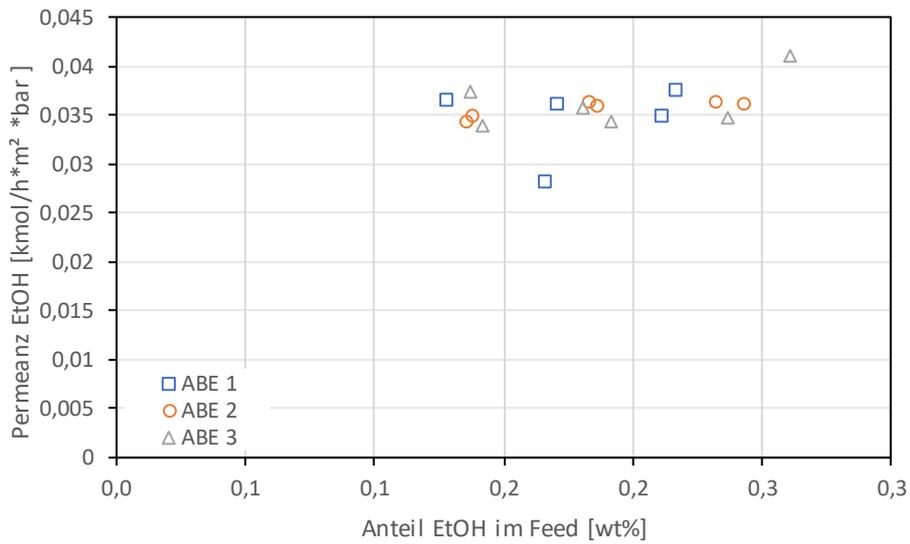


Abbildung 12-15: Permeanz von Ethanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

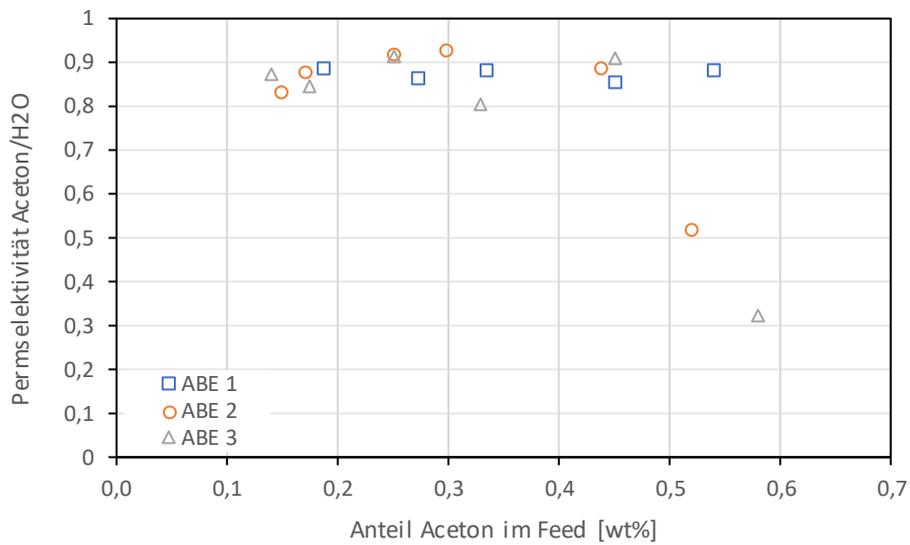


Abbildung 12-16: Permeabilität von Aceton zu Wasser beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

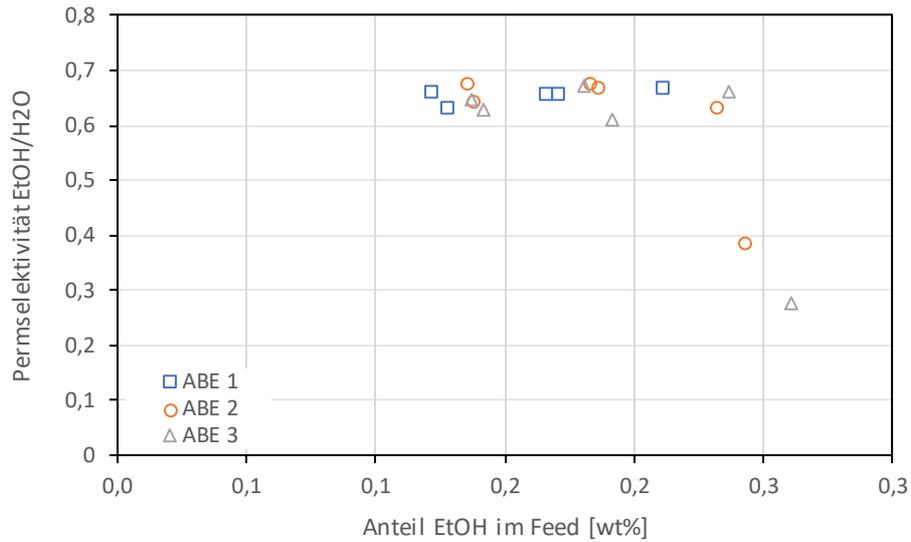


Abbildung 12-17: Permeabilität von Ethanol zu Wasser beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

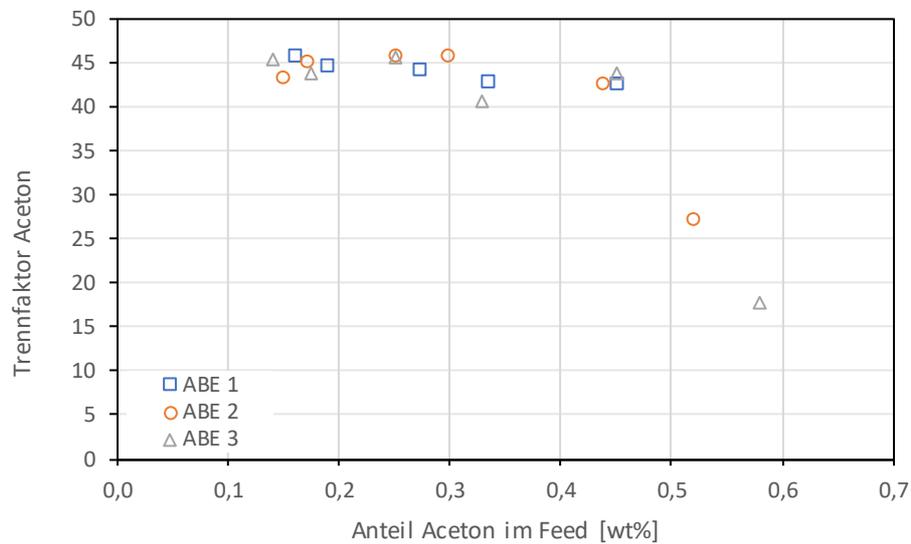


Abbildung 12-18: Trennfaktor von Aceton beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

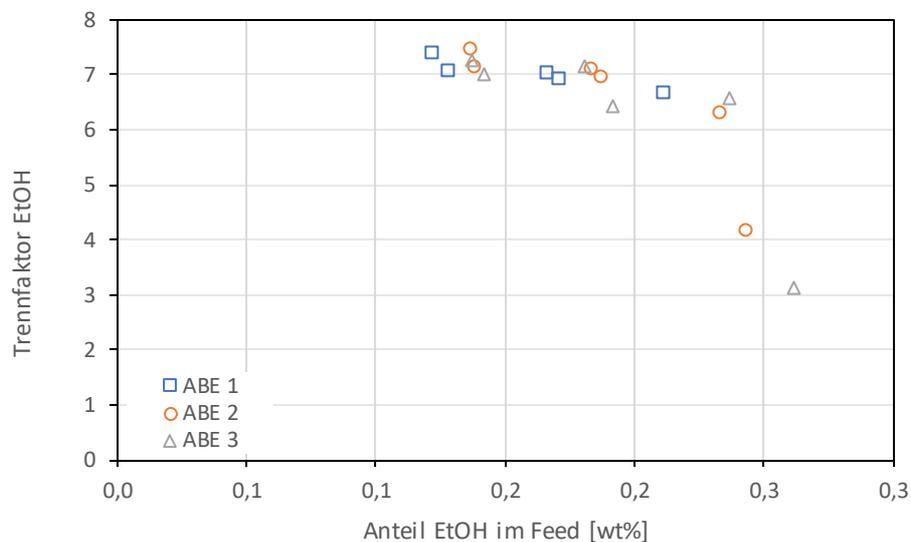


Abbildung 12-19: Trennfaktor von Ethanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

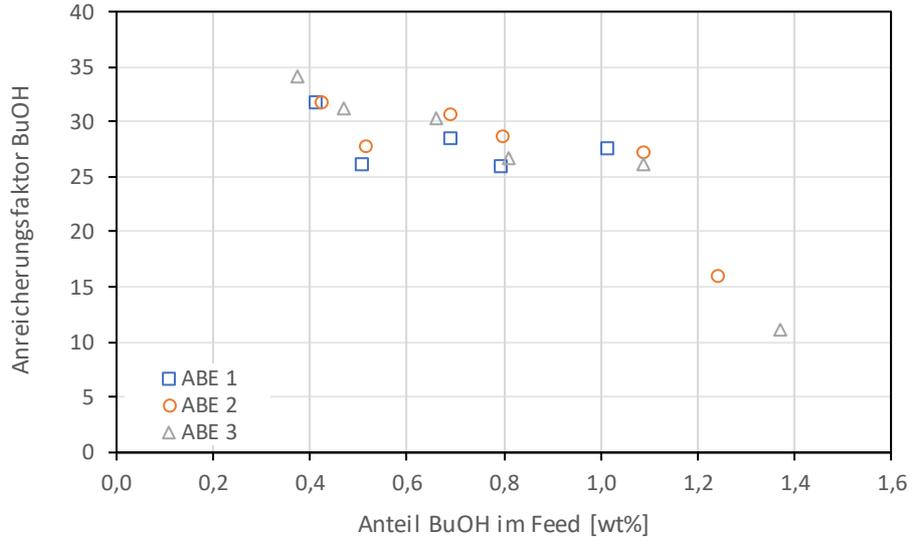


Abbildung 12-20: Anreicherungs faktor von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

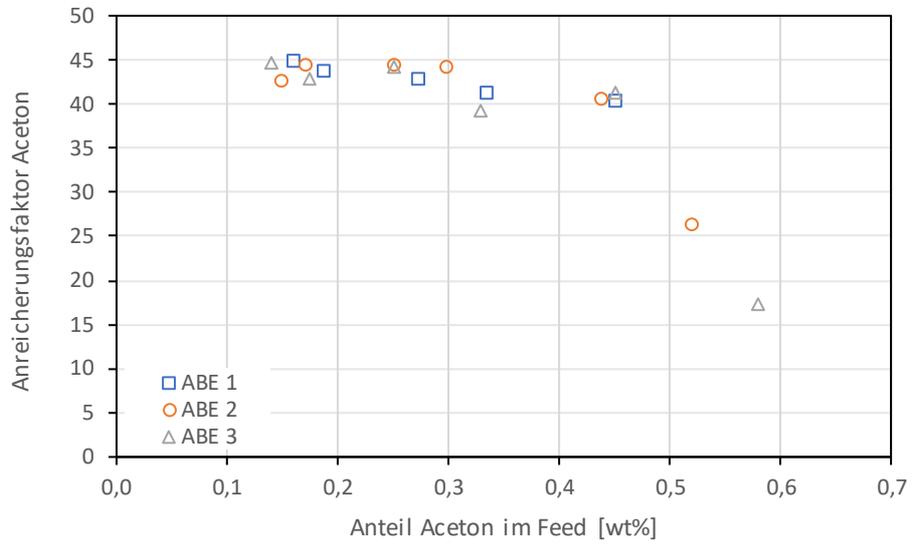


Abbildung 12-21: Anreicherungs faktor von Aceton beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

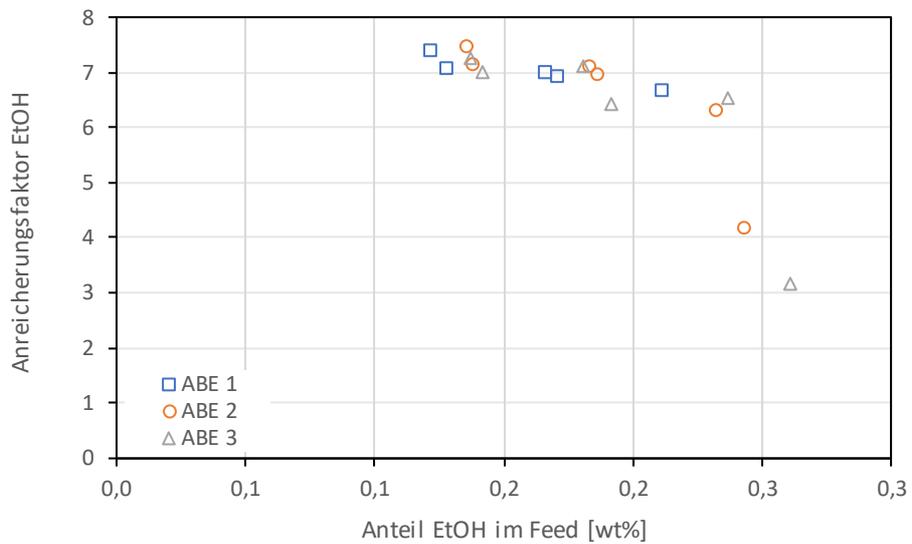


Abbildung 12-22: Anreicherungs faktor von Ethanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit GC-FID

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

Tabelle 12-2: Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungsfaktors während der Einlaufversuche (PDMS), gemessen mit GC-FID

Anreicherungsfaktor β				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
ABE 1	27,900 \pm 2,334	42,541 \pm 1,815	7,006 \pm 0,258	0,915 \pm 0,029
ABE 2	26,929 \pm 5,664	40,297 \pm 7,068	6,521 \pm 1,212	0,913 \pm 0,027
ABE 3	26,531 \pm 8,131	38,211 \pm 10,449	6,238 \pm 1,551	0,918 \pm 0,028

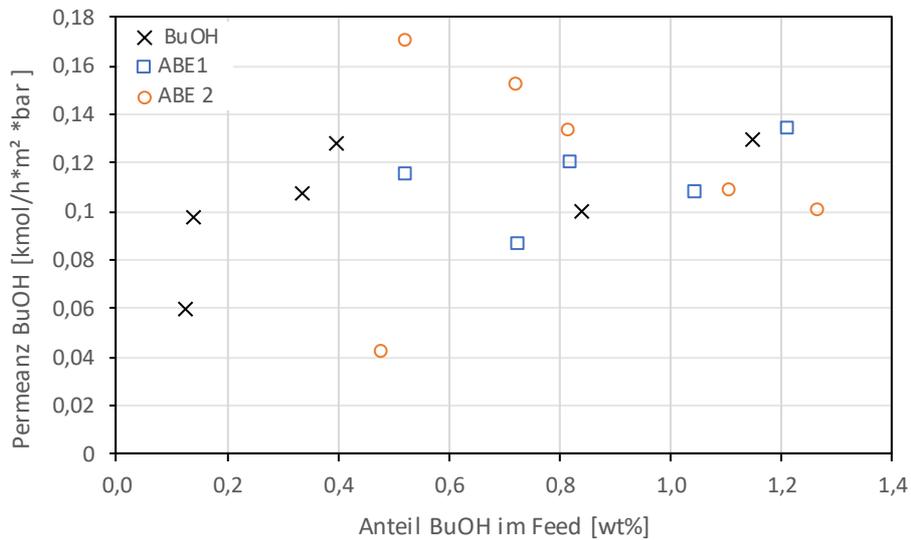


Abbildung 12-23: Permeanz von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

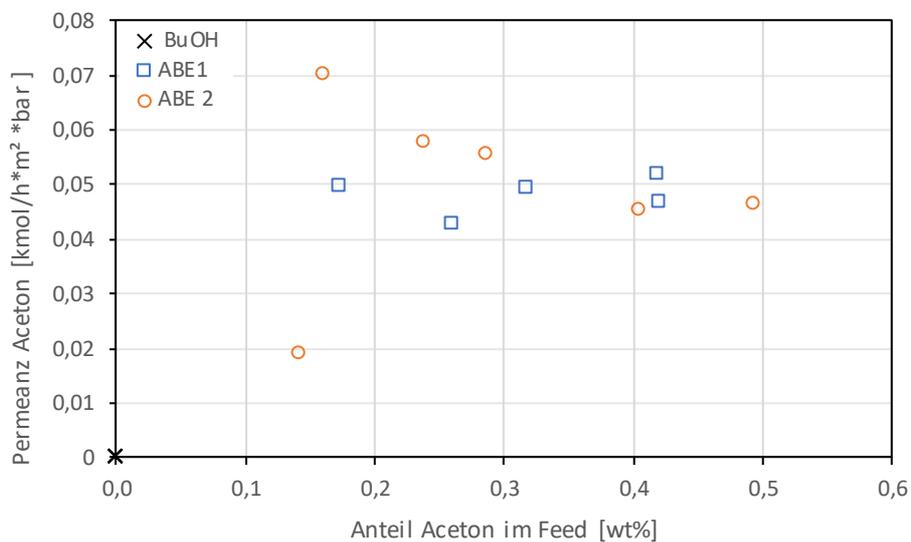


Abbildung 12-24: Permeanz von Aceton beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

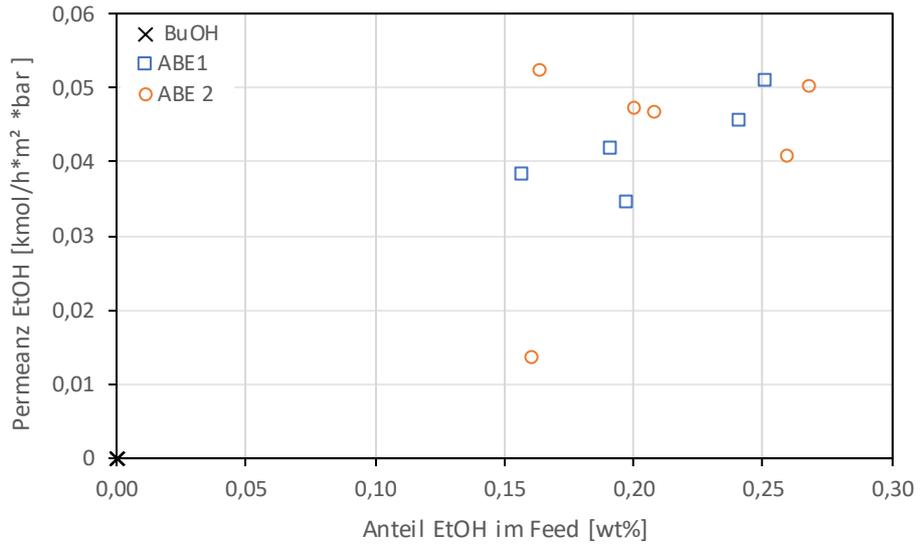


Abbildung 12-25: Permeanz von Ethanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

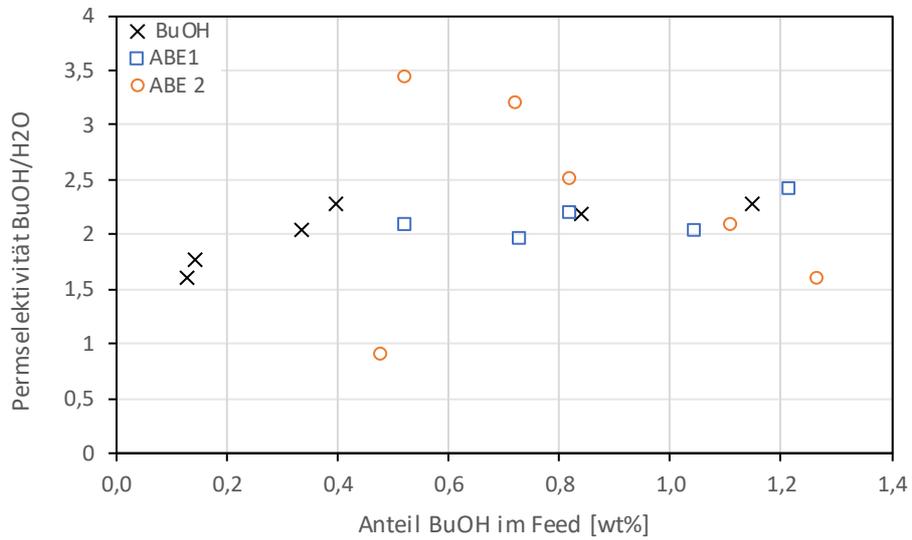


Abbildung 12-26: Permeabilität von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

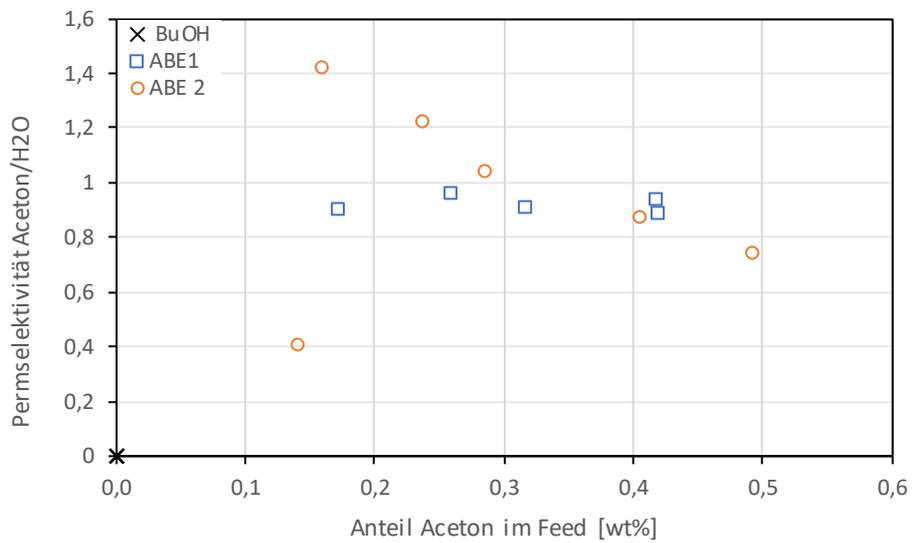


Abbildung 12-27: Permeabilität von Aceton beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

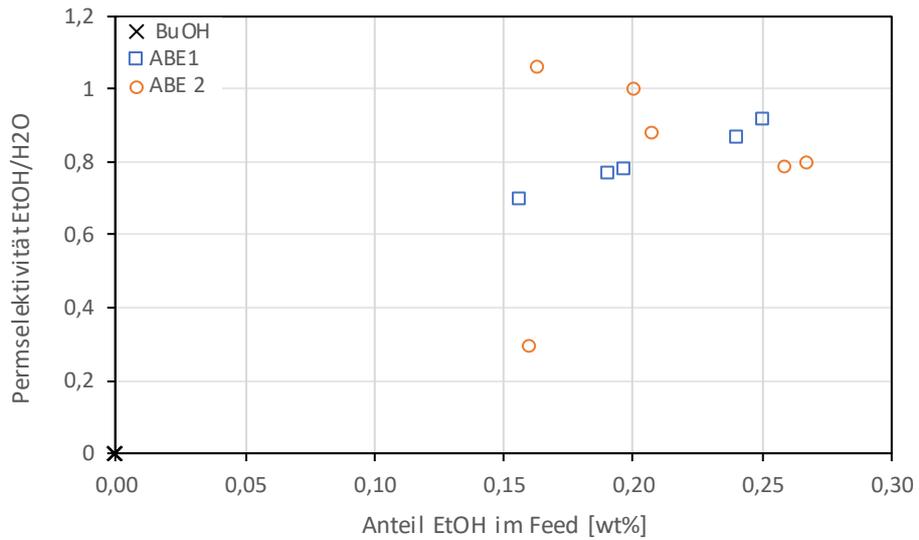


Abbildung 12-28: Permeabilität von Ethanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

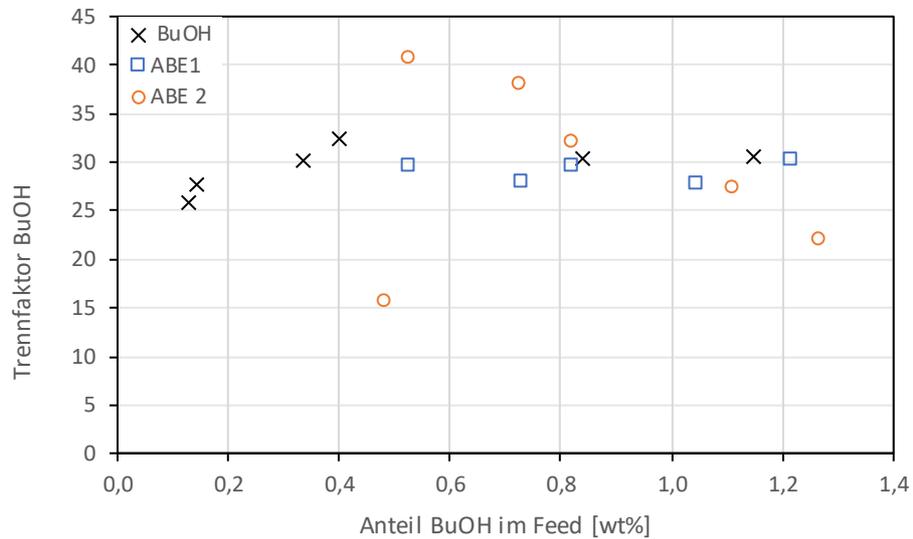


Abbildung 12-29: Trennfaktor von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

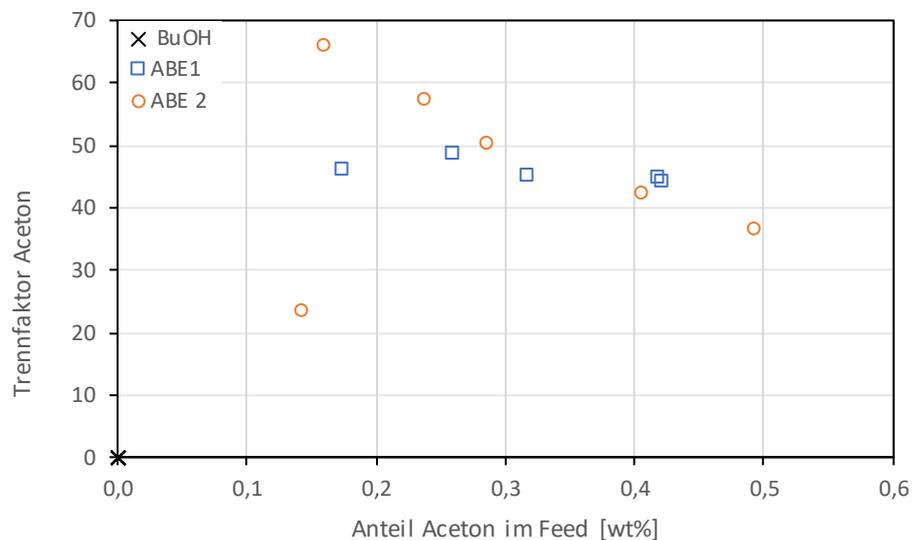


Abbildung 12-30: Trennfaktor von Aceton beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

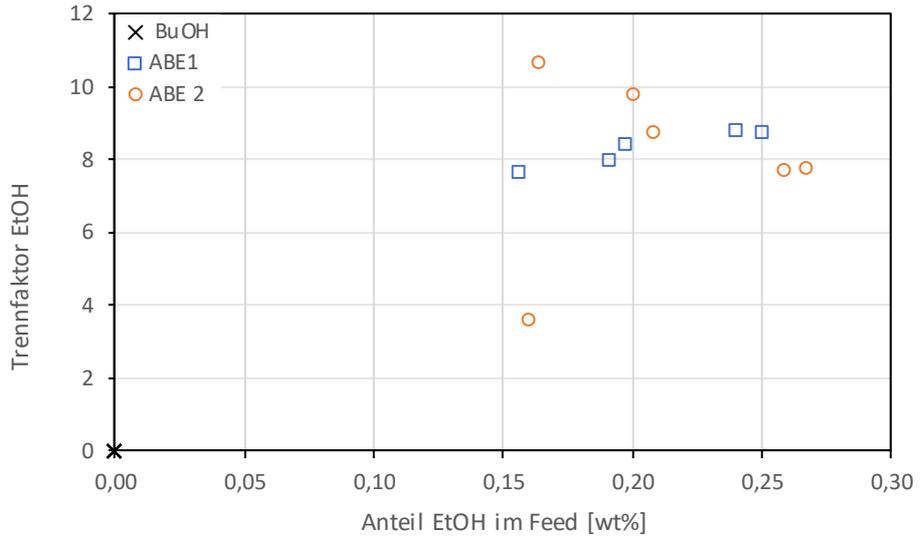


Abbildung 12-31: Trennfaktor von Ethanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

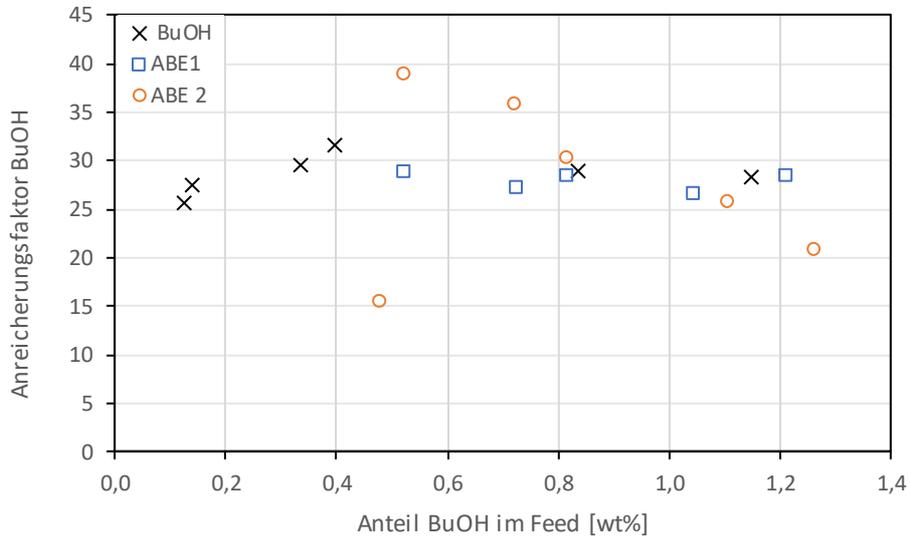


Abbildung 12-32: Anreicherungs faktor von Butanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

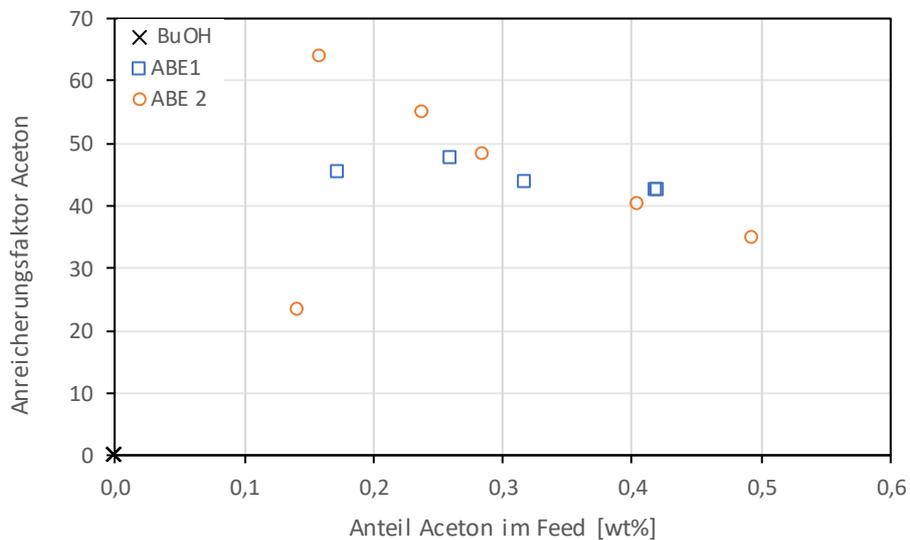


Abbildung 12-33: Anreicherungs faktor von Aceton beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

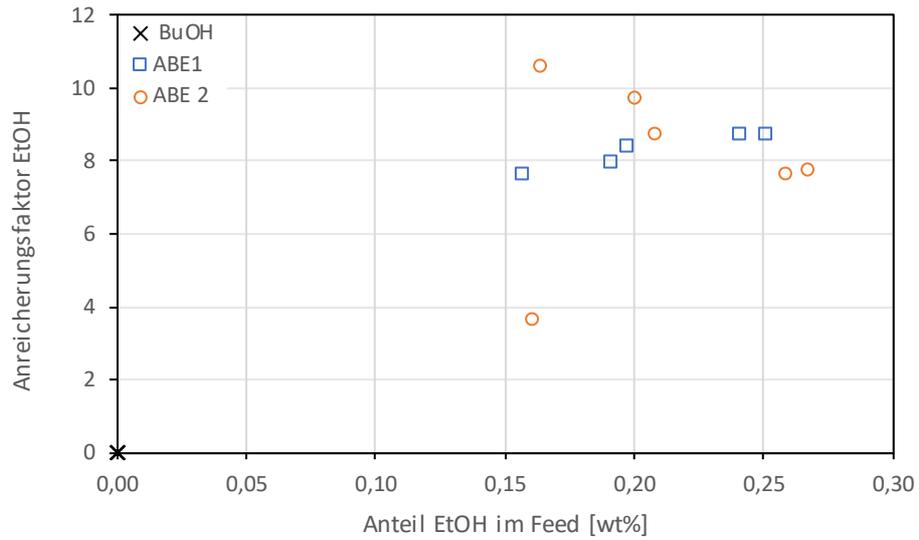


Abbildung 12-34: Anreicherungs faktor von Ethanol beim Einlaufprozess (PDMS), gemessen mit der HPLC

12.3 Einfluss von Glucose auf die POMS Membran

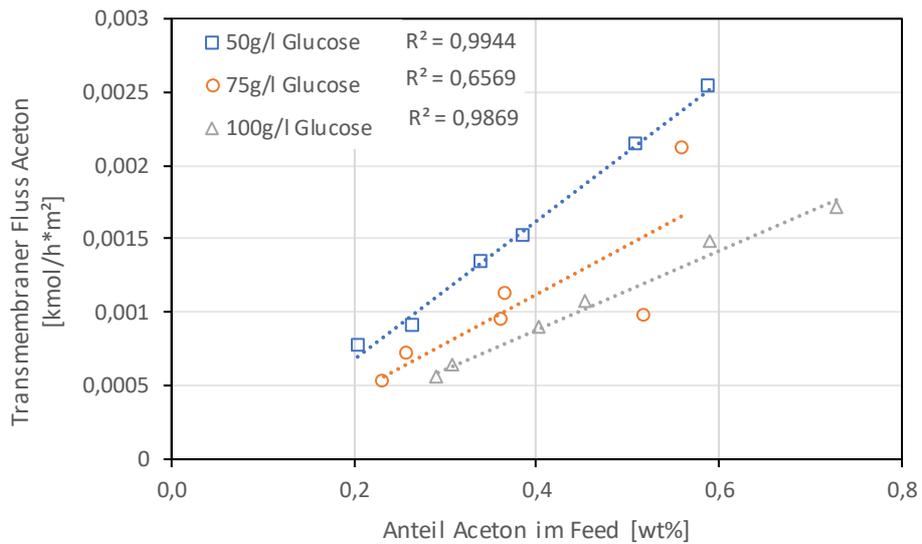


Abbildung 12-35: Einfluss der Glucose auf den transmembranen Fluss von Aceton (POMS)

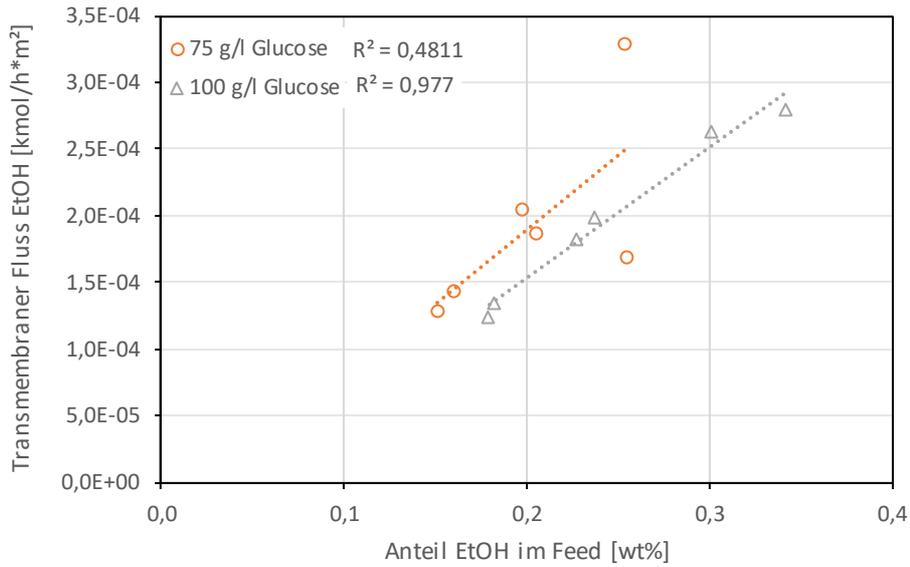


Abbildung 12-36: Einfluss der Glucose auf den transmembranen Fluss von Ethanol (POMS)

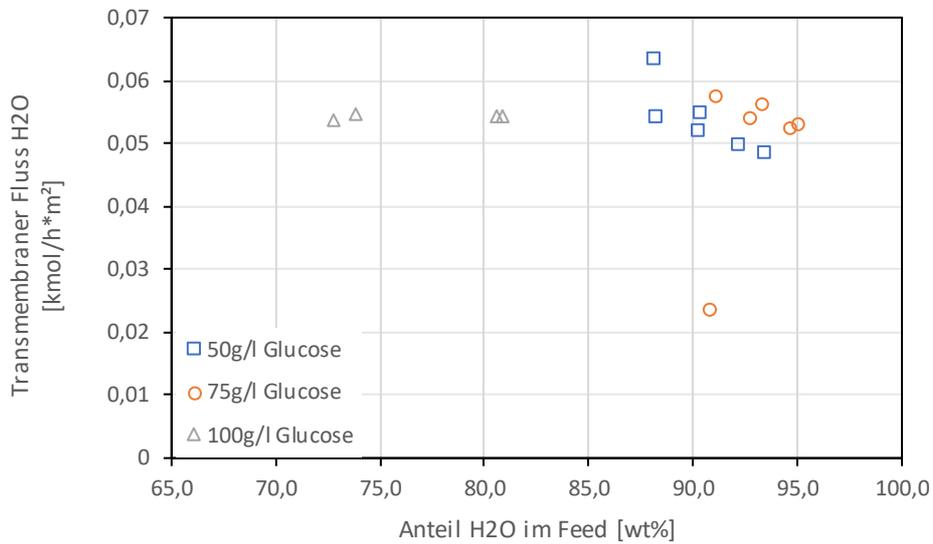


Abbildung 12-37: Einfluss der Glucose auf den transmembranen Fluss von Wasser (POMS)

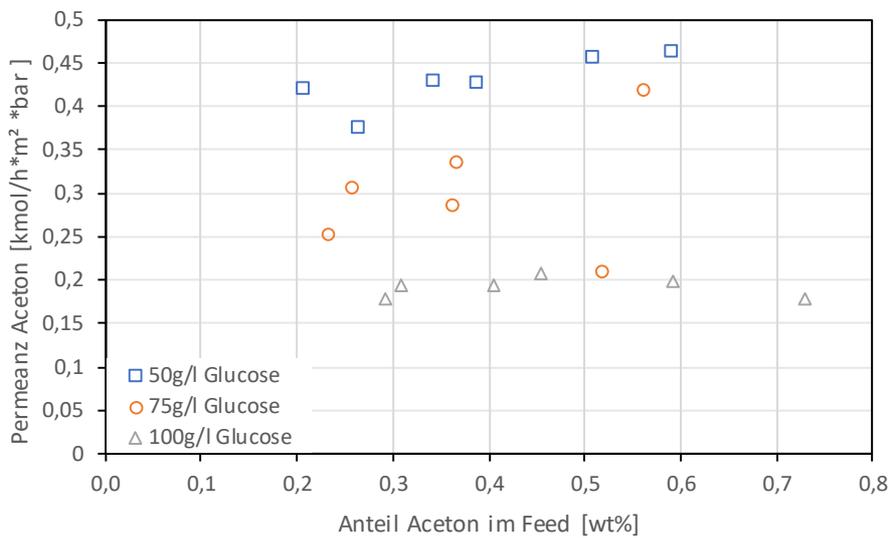


Abbildung 12-38: Einfluss der Glucose auf die Permeanz von Aceton (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

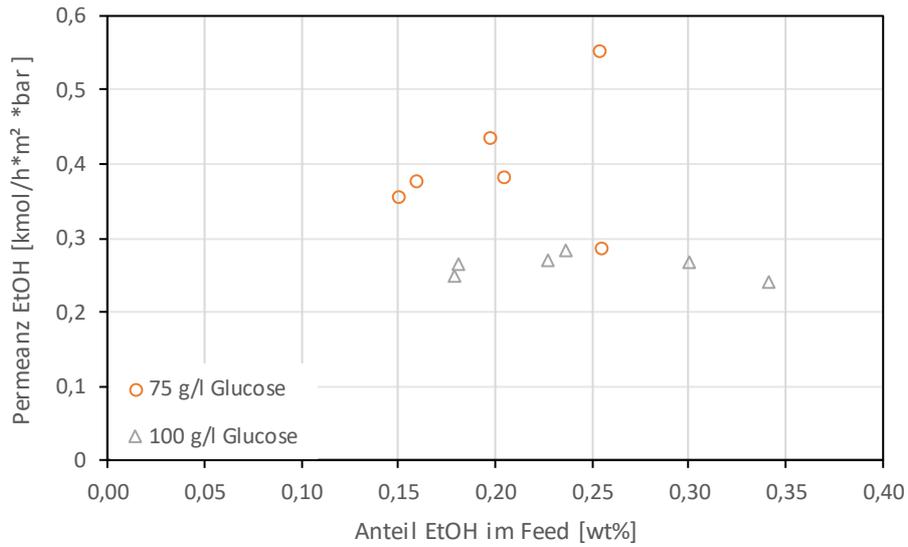


Abbildung 12-39: Einfluss der Glucose auf die Permeanz von Ethanol (POMS)

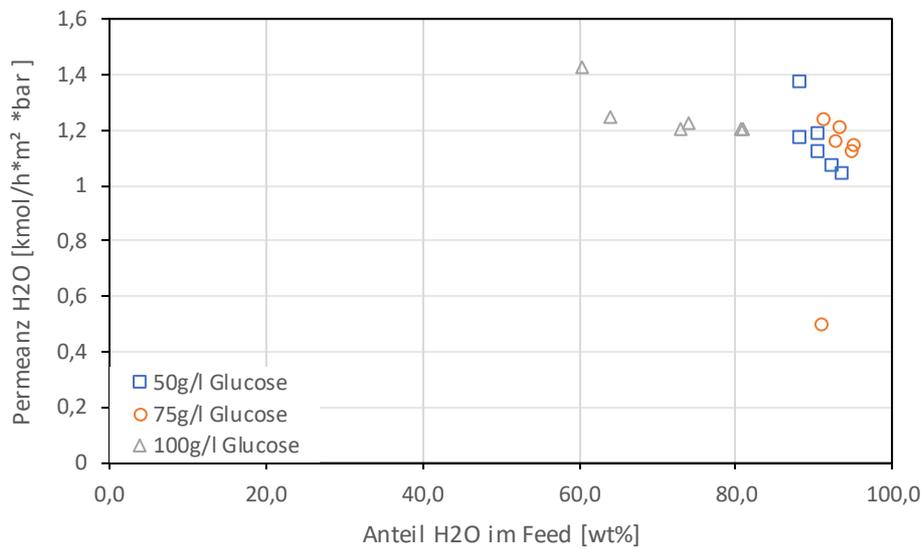


Abbildung 12-40: Einfluss der Glucose auf die Permeanz von Wasser (POMS)

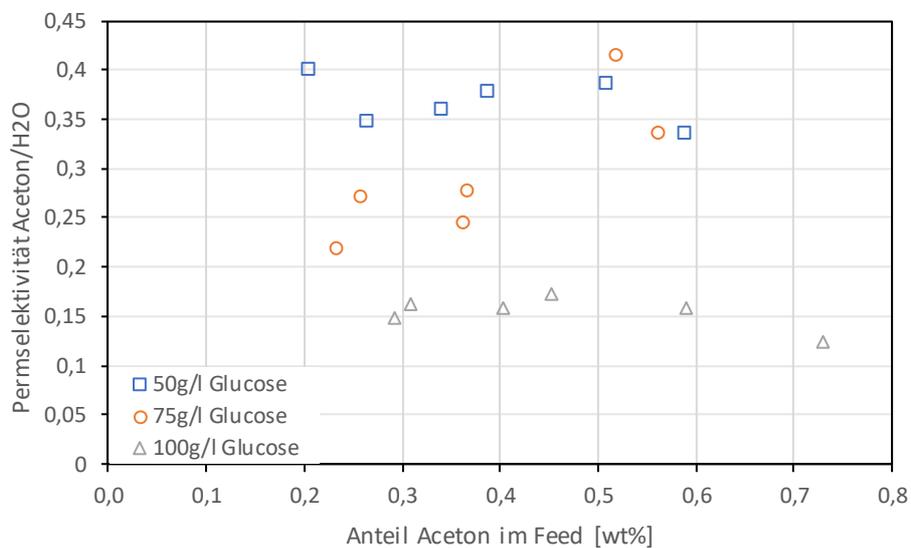


Abbildung 12-41: Einfluss der Glucose auf die Permeabilität von Aceton/Wasser (POMS)

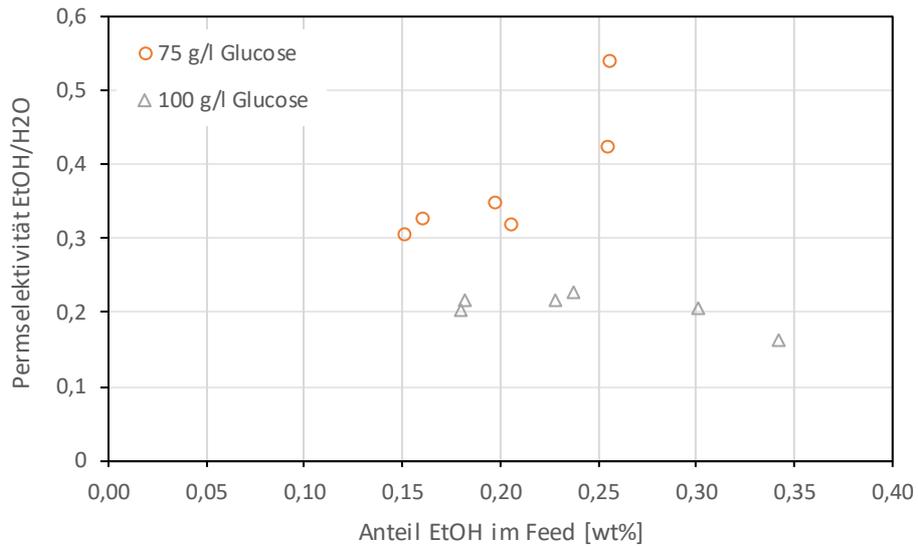


Abbildung 12-42: Einfluss der Glucose auf die Permselectivität von Ethanol/Wasser (POMS)

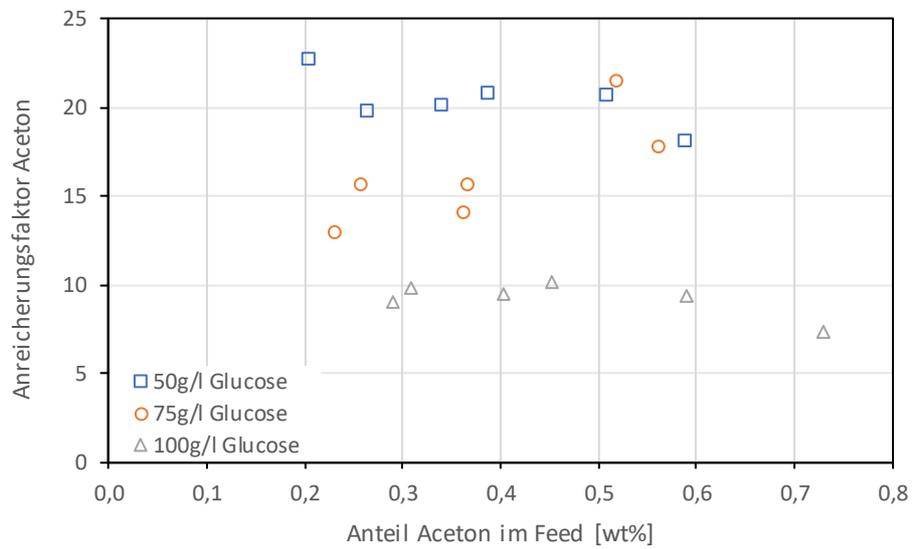


Abbildung 12-43: Einfluss der Glucose auf den Anreicherungs faktor von Aceton (POMS)

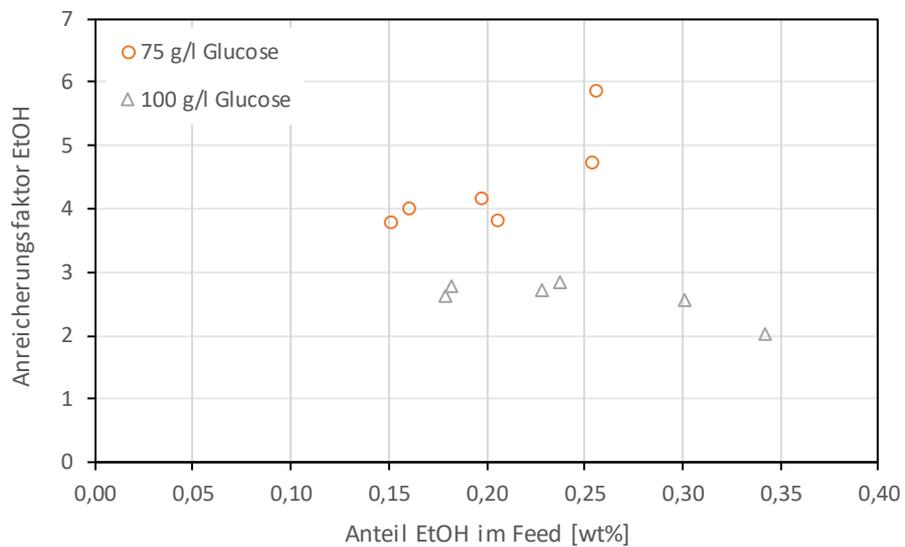


Abbildung 12-44: Einfluss der Glucose auf den Anreicherungs faktor von Ethanol (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

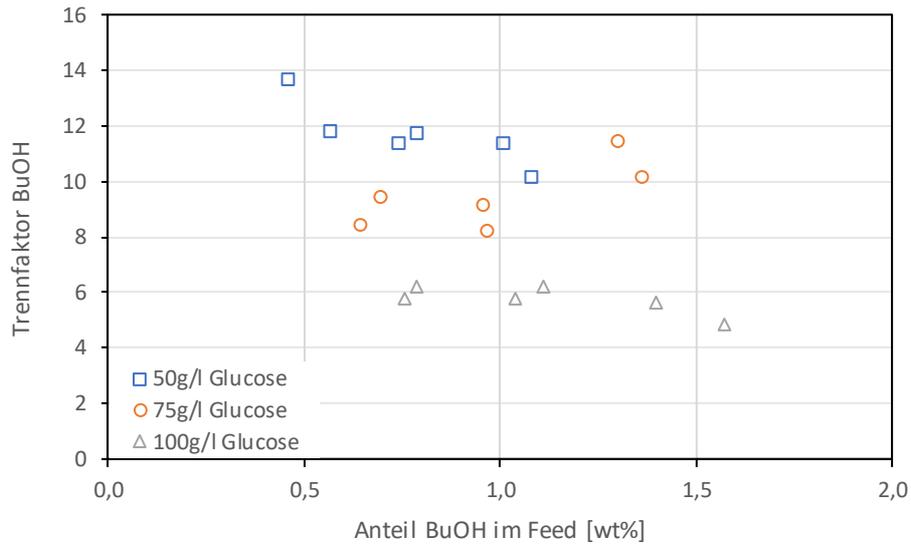


Abbildung 12-45: Einfluss der Glucose auf den Trennfaktor von Butanol (POMS)

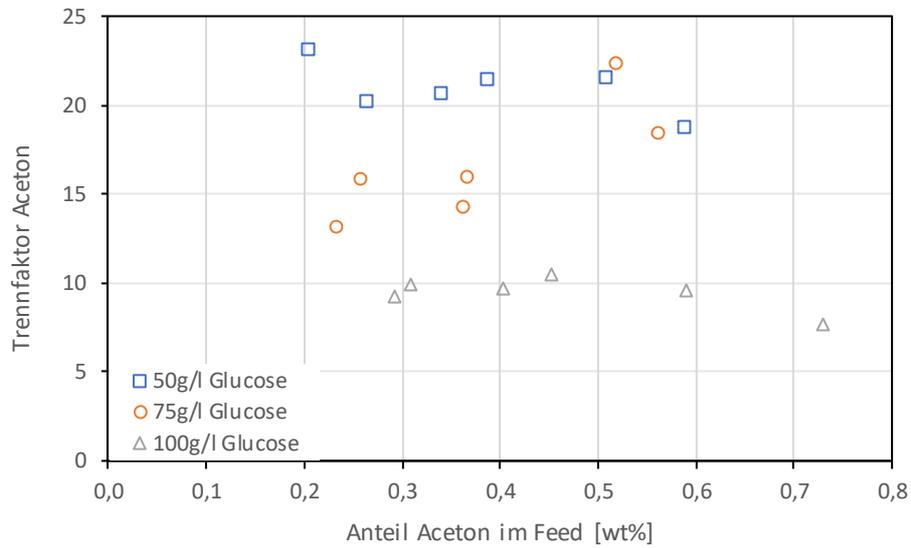


Abbildung 12-46: Einfluss der Glucose auf den Trennfaktor von Aceton (POMS)

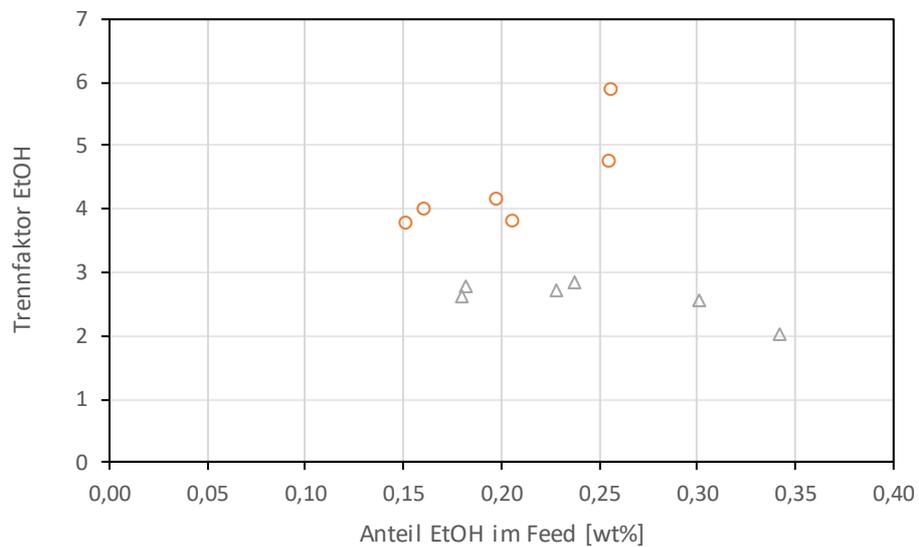


Abbildung 12-47: Einfluss der Glucose auf den Trennfaktor von Ethanol (POMS)

Tabelle 12-3: Einfluss der Glucose auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungsfaktors (POMS)

Anreicherungsfaktor β				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
ABE 1	11,25 \pm 1,2	20,11 \pm 1,55	-7,89 \pm 3,5	0,97 \pm 0,01
ABE 2	9,07 \pm 1,01	16,02 \pm 2,87	4,39 \pm 0,8	0,96 \pm 0,02
ABE 3	5,55 \pm 0,52	9,13 \pm 0,97	2,58 \pm 0,3	1,00 \pm 0,01

12.4 Einfluss von Glucose auf die PDMS Membran

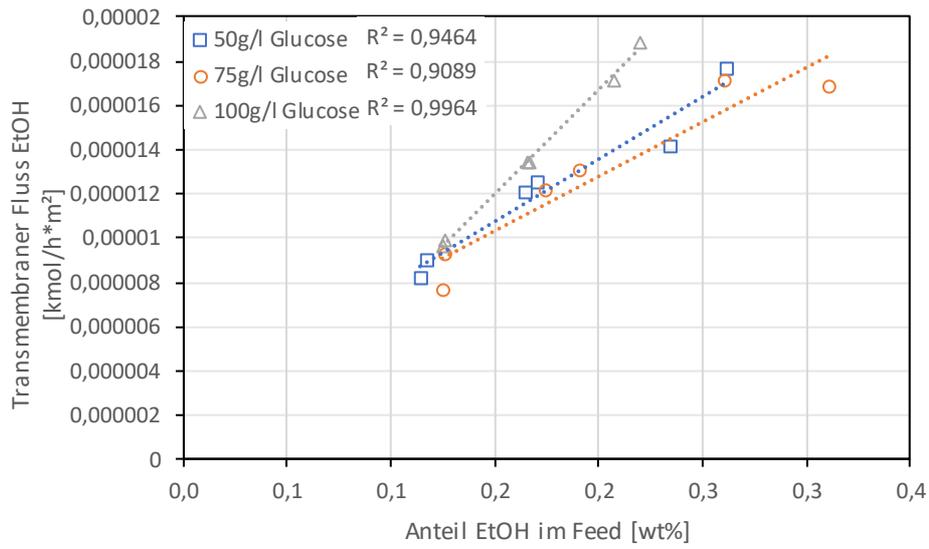


Abbildung 12-48: Einfluss Glucose auf den transmembranen Fluss von Ethanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

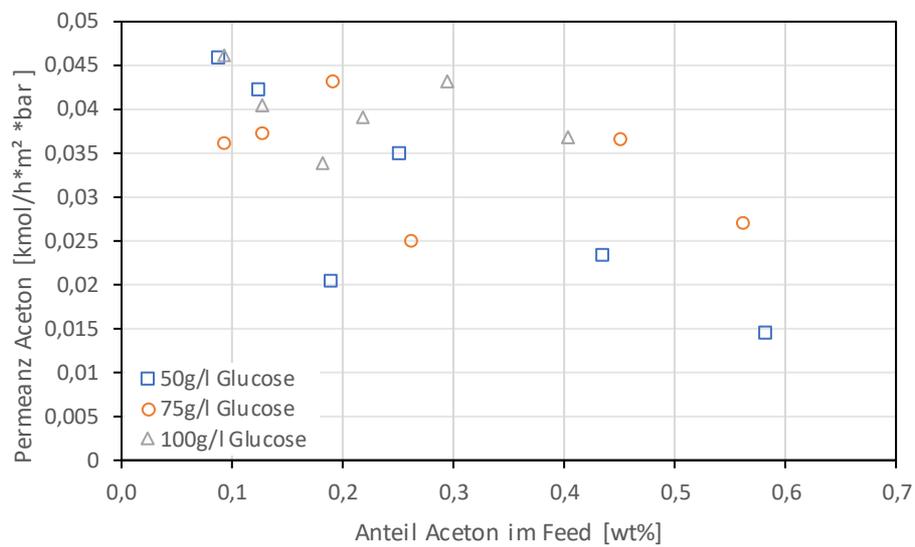


Abbildung 12-49: Einfluss der Glucose auf die Permeanz von Aceton (PDMS), gemessen mit GC-FID

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

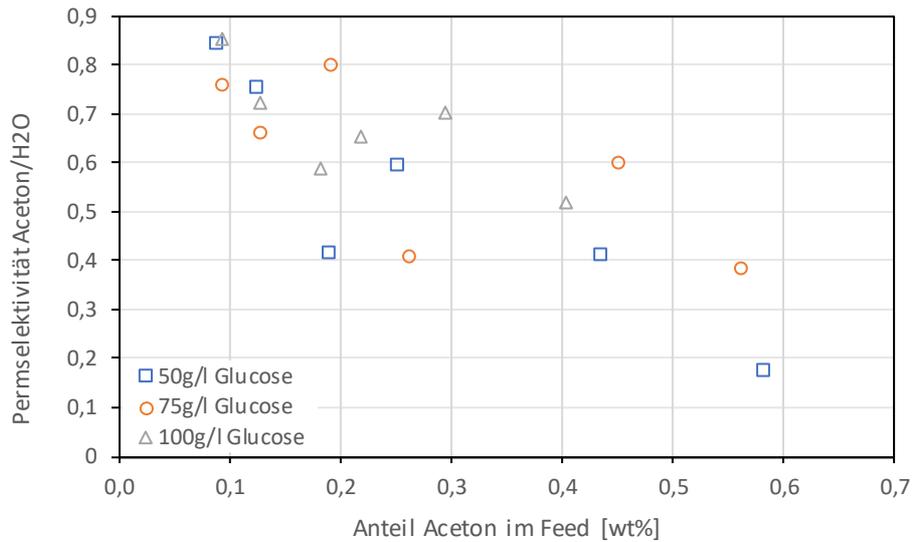


Abbildung 12-50: Einfluss der Glucose auf die Permeabilität von Aceton zu Wasser (PDMS), gemessen mit GC-FID

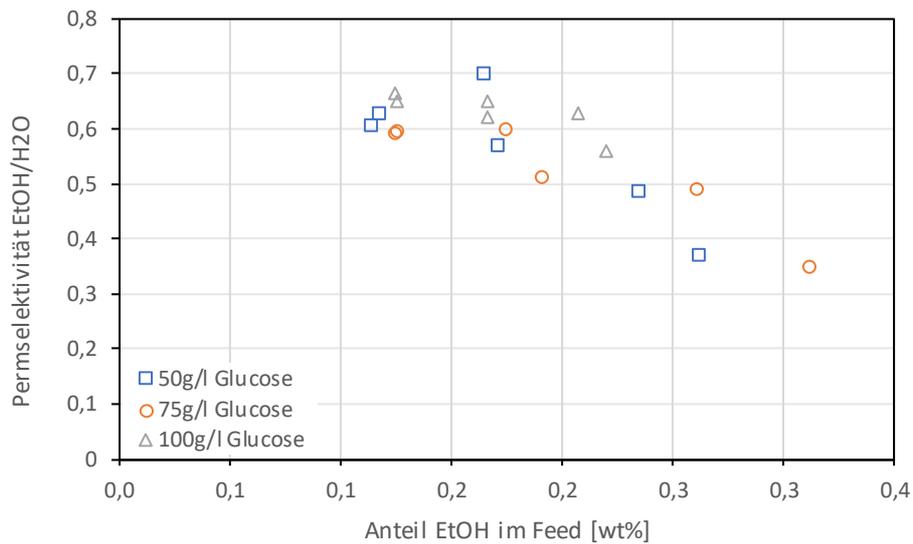


Abbildung 12-51: Einfluss der Glucose auf die Permeabilität von Ethanol zu Wasser (PDMS), gemessen mit GC-FID

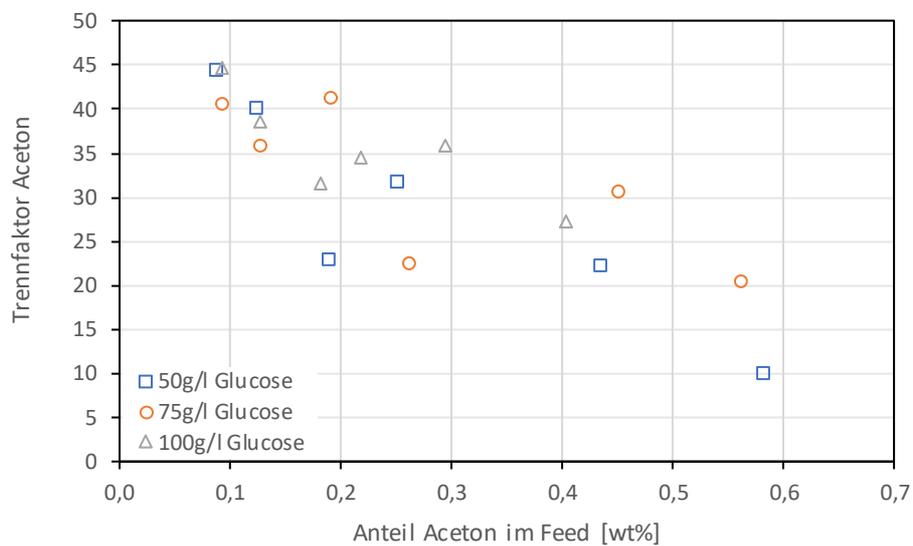


Abbildung 12-52: Einfluss der Glucose auf den Trennfaktor von Aceton (PDMS), gemessen mit GC-FID

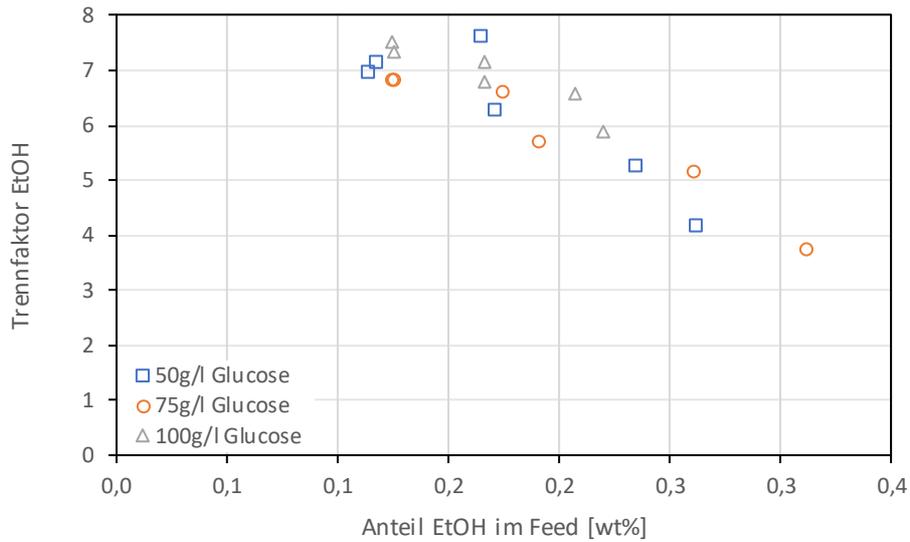


Abbildung 12-53: Einfluss der Glucose auf den Trennfaktor von Ethanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

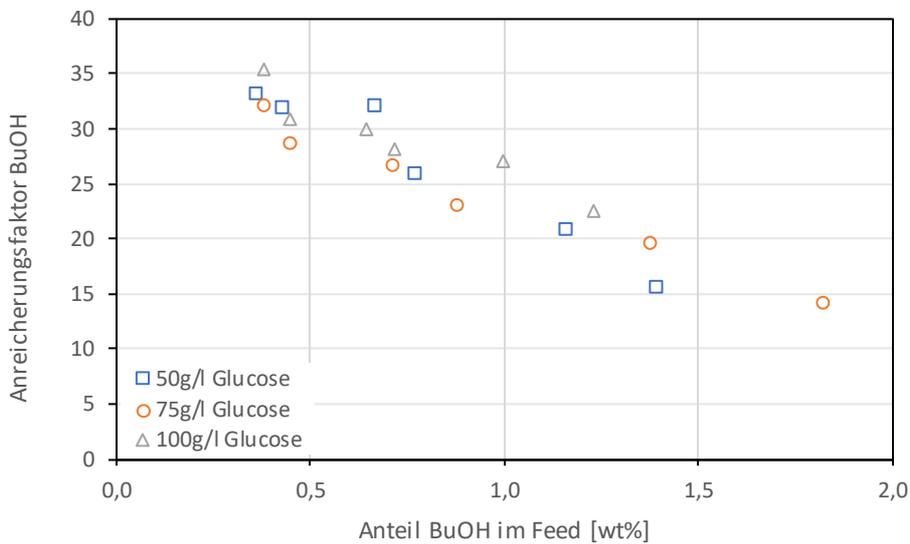


Abbildung 12-54: Einfluss der Glucose auf den Anreicherungs faktor von Butanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

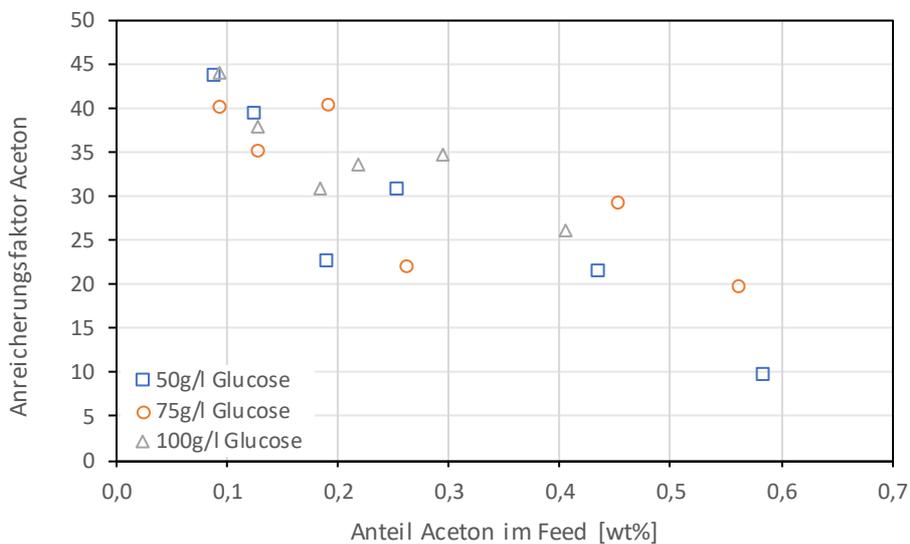


Abbildung 12-55: Einfluss der Glucose auf den Anreicherungs faktor von Aceton (PDMS), gemessen mit GC-FID

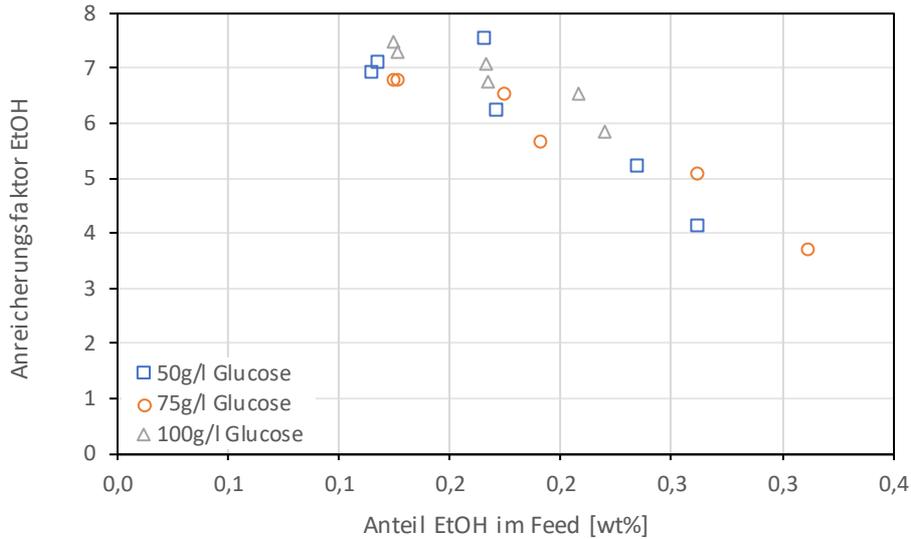


Abbildung 12-56: Einfluss der Glucose auf den Anreicherungsfaktor von Ethanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 12-4: Einfluss der Glucose auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungsfaktors (POMS), gemessen mit GC-FID

Anreicherungsfaktor β				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
50g/l Glucose	26,718 \pm 7,125	28,052 \pm 12,588	6,210 \pm 1,300	0,934 \pm 0,017
75g/l Glucose	24,091 \pm 6,516	31,179 \pm 8,913	5,776 \pm 1,214	0,927 \pm 0,026
100g/l Glucose	29,021 \pm 4,242	34,611 \pm 6,107	6,838 \pm 0,596	0,926 \pm 0,023

12.5 Einfluss von Ammoniumchlorid auf die POMS Membran

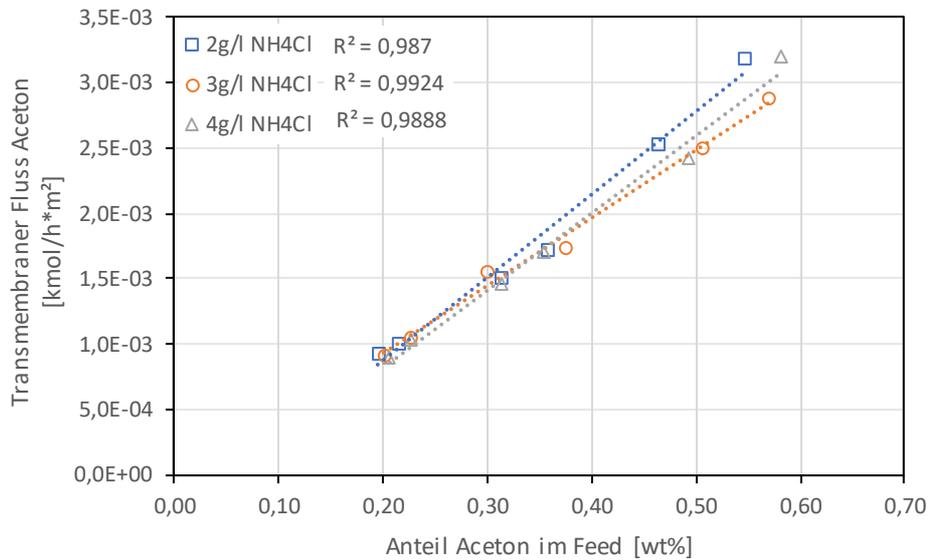


Abbildung 12-57: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss von Aceton (POMS)

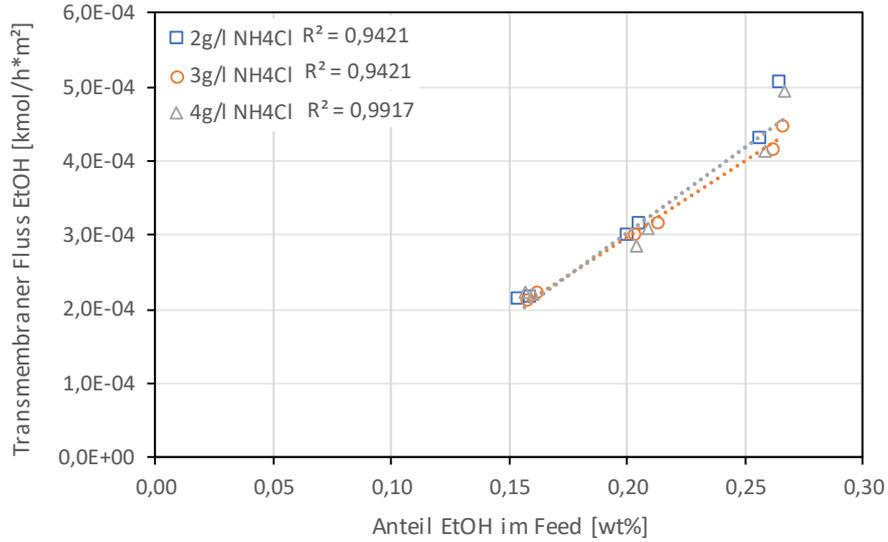


Abbildung 12-58: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss von Ethanol (POMS)

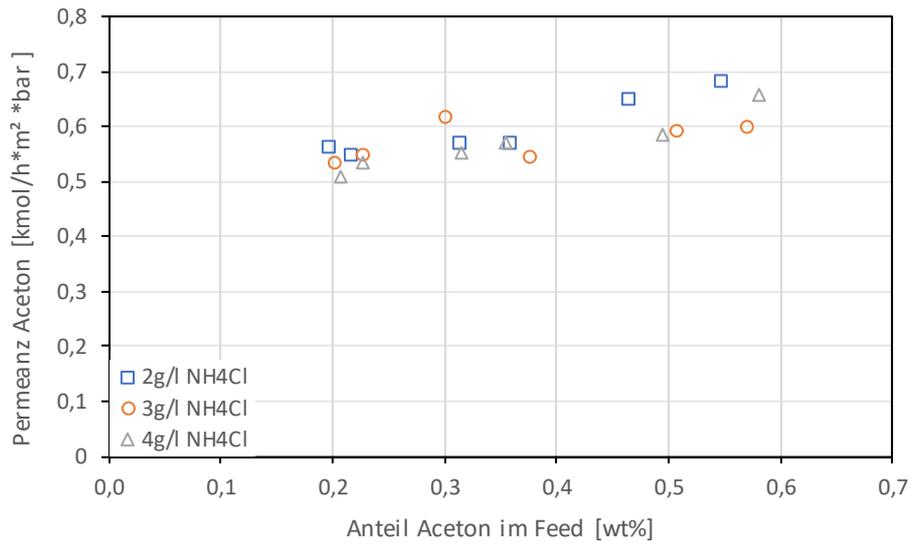


Abbildung 12-59: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeanz von Aceton (POMS)

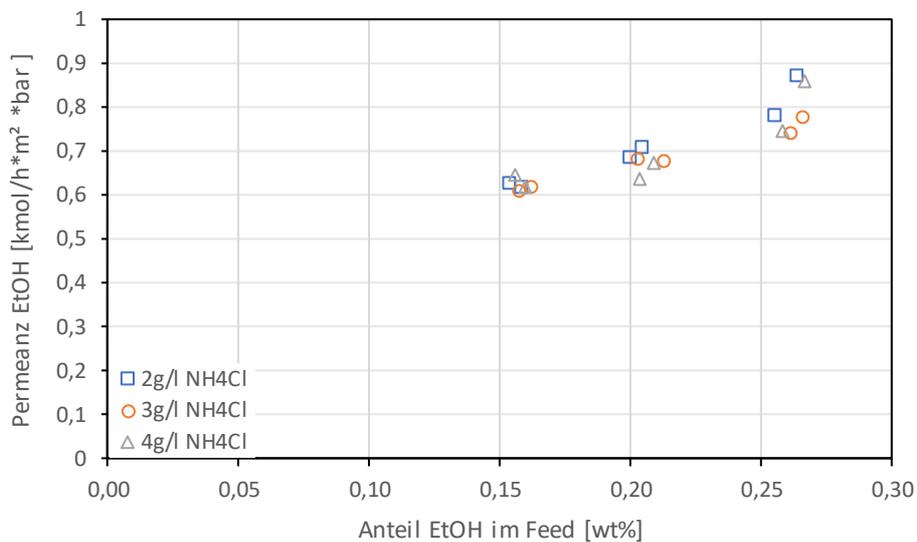


Abbildung 12-60: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeanz von Ethanol (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

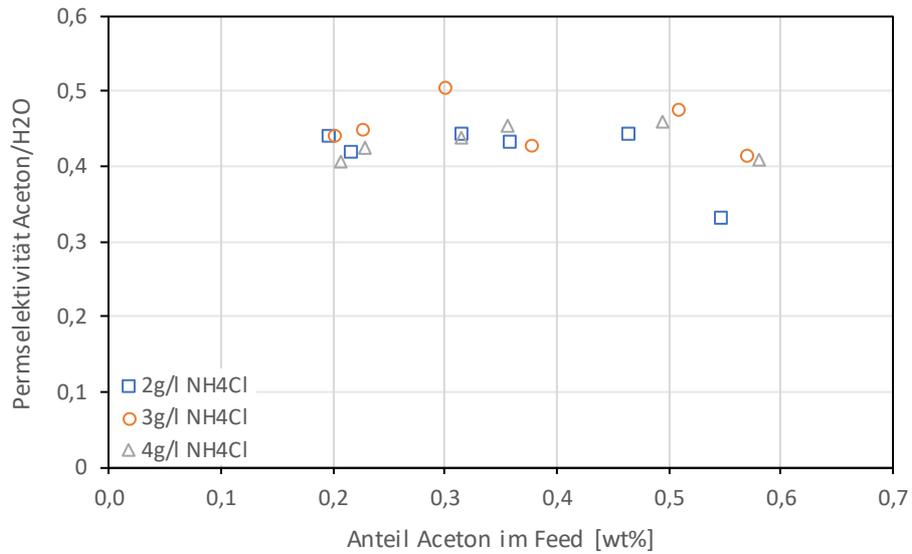


Abbildung 12-61: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeabilität von Aceton zu Wasser (POMS)

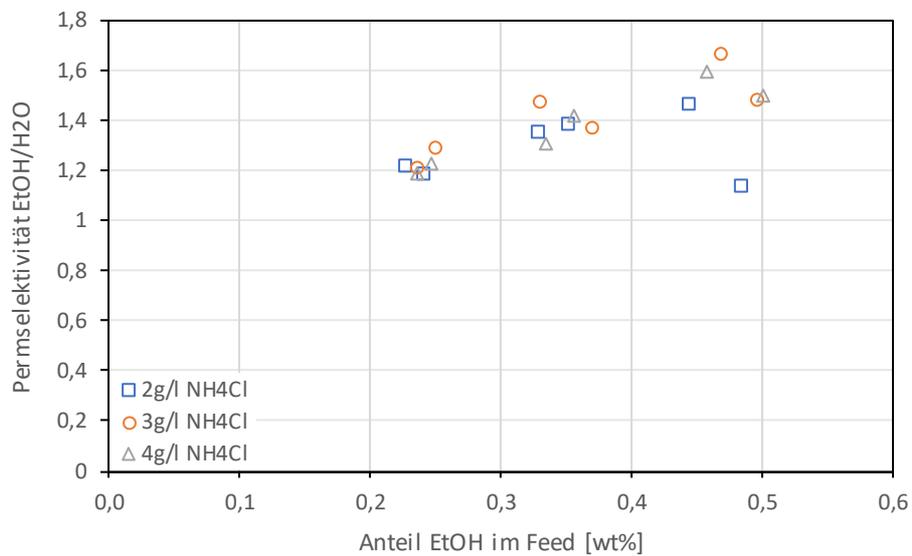


Abbildung 12-62: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeabilität von Ethanol zu Wasser (POMS)

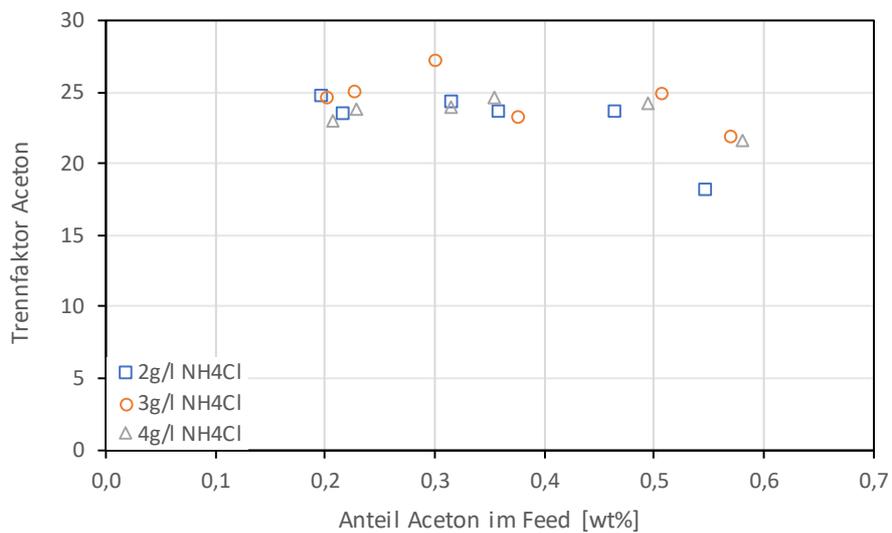


Abbildung 12-63: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Trennfaktor von Aceton (POMS)

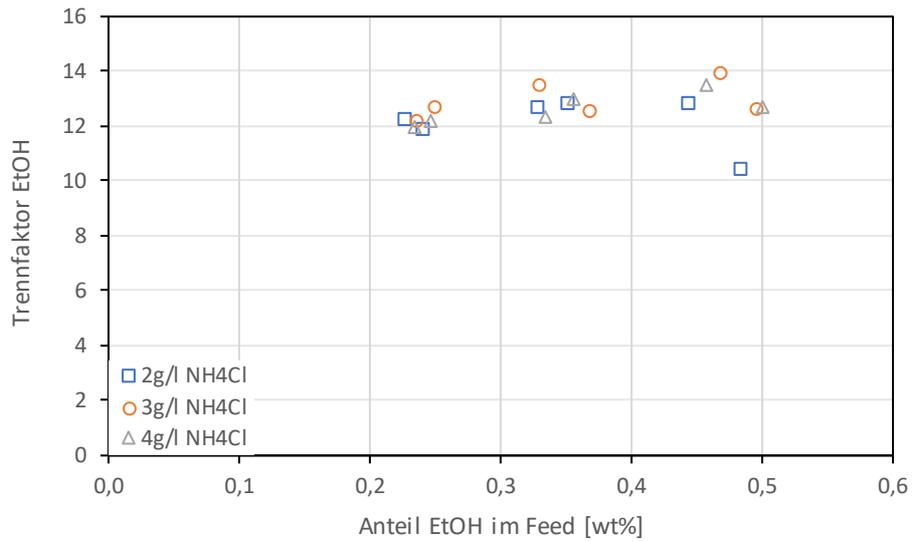


Abbildung 12-64: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Trennfaktor von Ethanol (POMS)

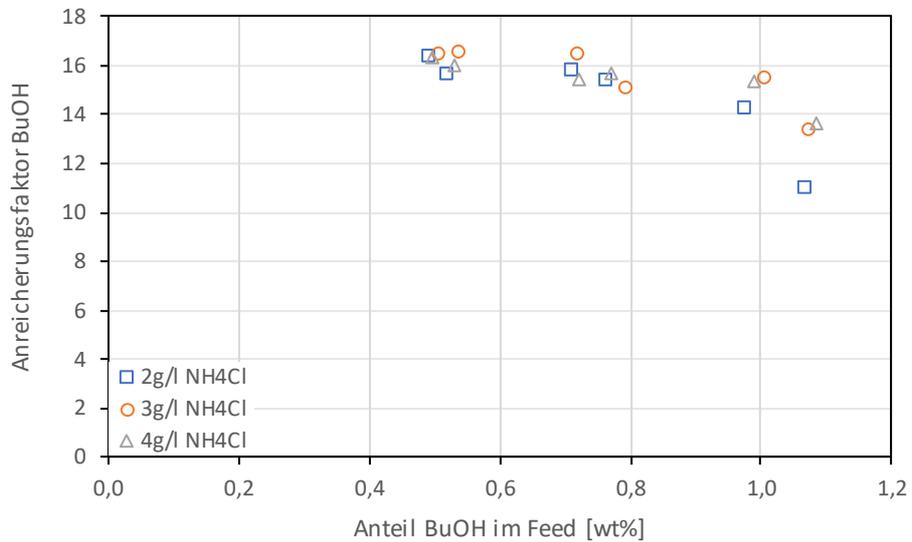


Abbildung 12-65: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs-faktor von Butanol (POMS)

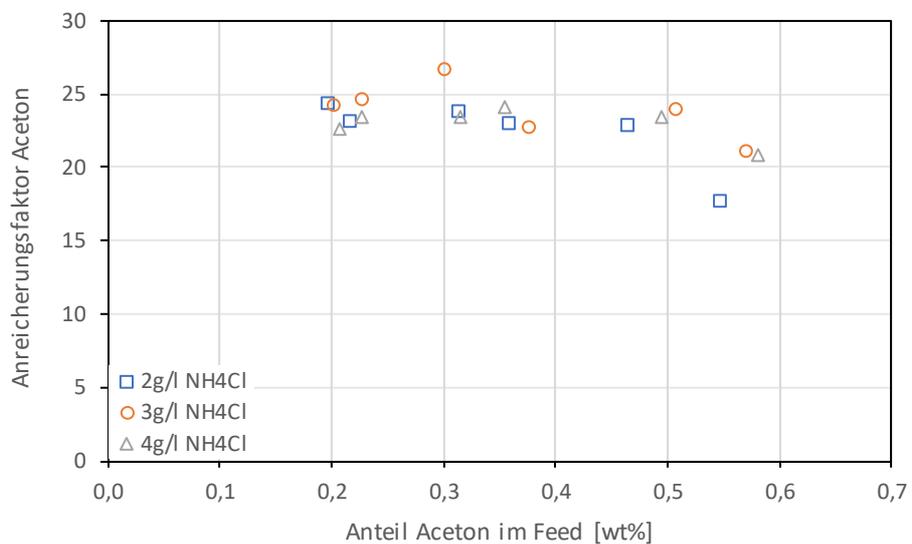


Abbildung 12-66: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs-faktor von Aceton (POMS)

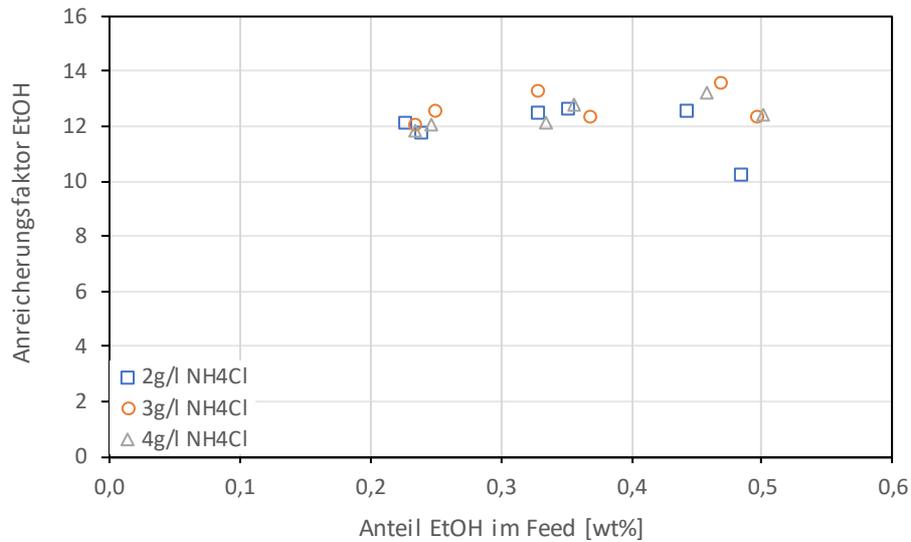


Abbildung 12-67: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs-faktor von Ethanol (POMS)

Tabelle 12-5: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungs-faktors (POMS)

Anreicherungs-faktor β				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
2 g/l NH₄Cl	14,53 \pm 1,96	22,16 \pm 2,46	5,43 \pm 0,48	0,95 \pm 0,01
3 g/l NH₄Cl	15,3 \pm 1,28	23,47 \pm 1,89	5,74 \pm 0,19	0,94 \pm 0,02
4 g/l NH₄Cl	15,11 \pm 1,00	22,59 \pm 1,15	5,66 \pm 0,20	0,95 \pm 0,02

12.6 Einfluss von Ammoniumchlorid auf die PDMS Membran

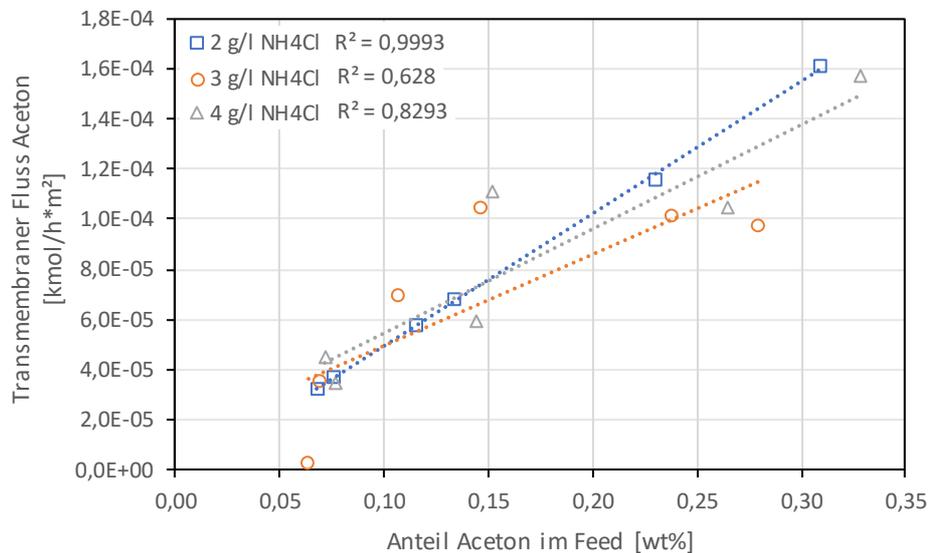


Abbildung 12-68: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss von Aceton (PDMS), gemessen mit GC-FID

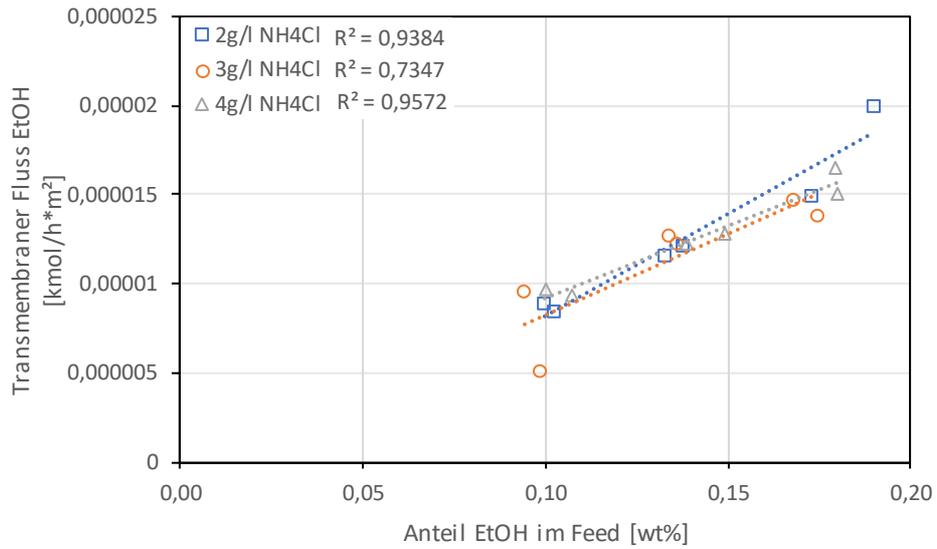


Abbildung 12-69: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss von Ethanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

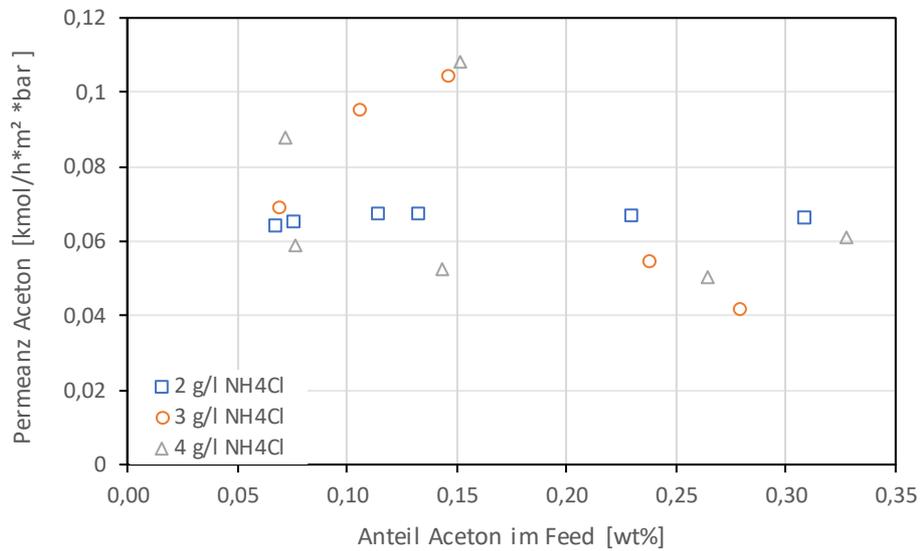


Abbildung 12-70: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeanz von Aceton (PDMS), gemessen mit GC-FID

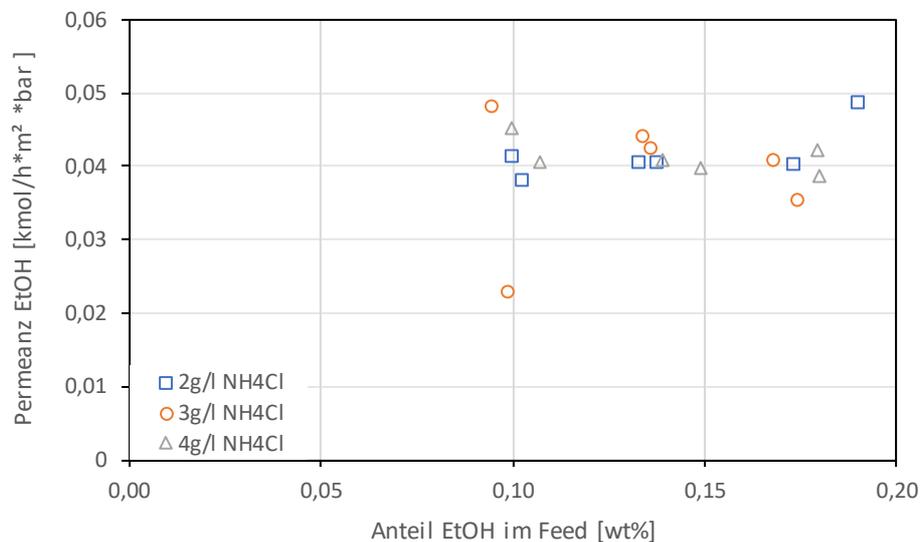


Abbildung 12-71: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeanz von Ethanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

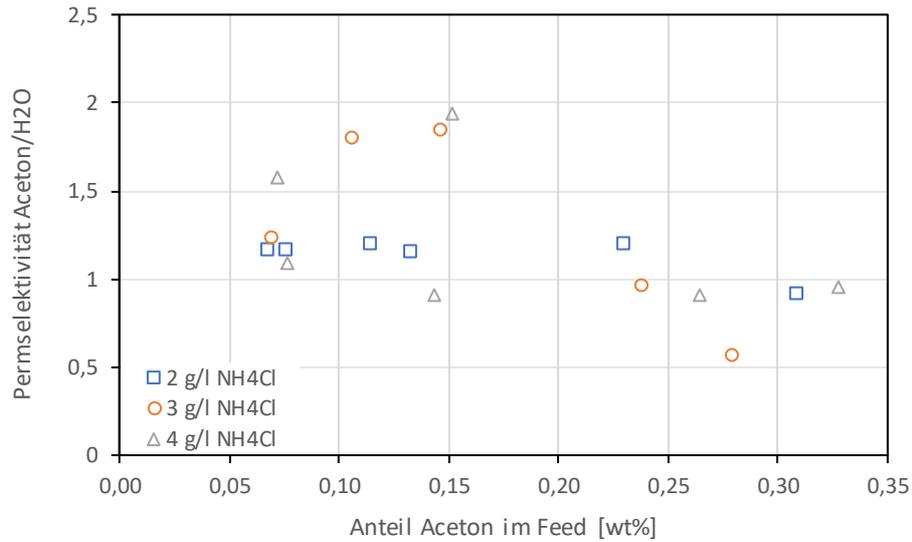


Abbildung 12-72: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeabilität von Aceton zu Wasser (PDMS), GC-FID

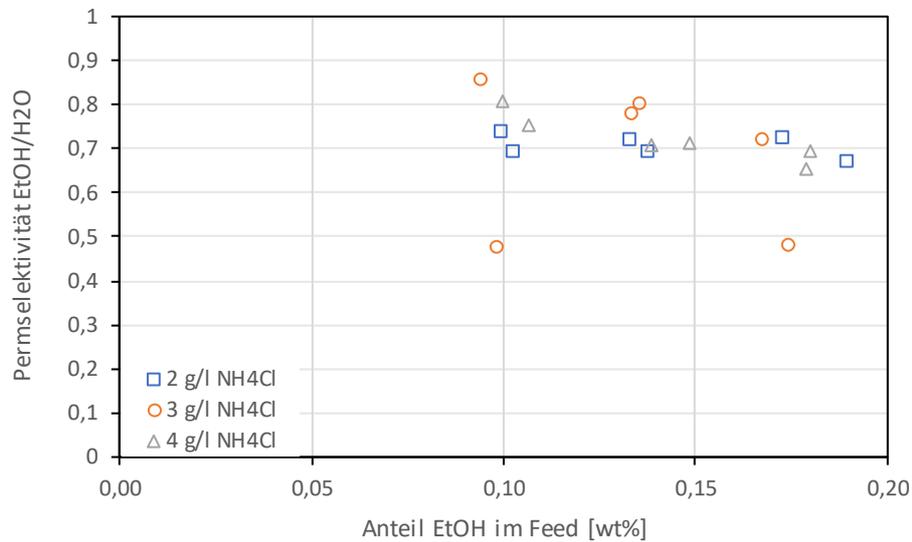


Abbildung 12-73: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeabilität von Ethanol zu Wasser (PDMS), GC-FID

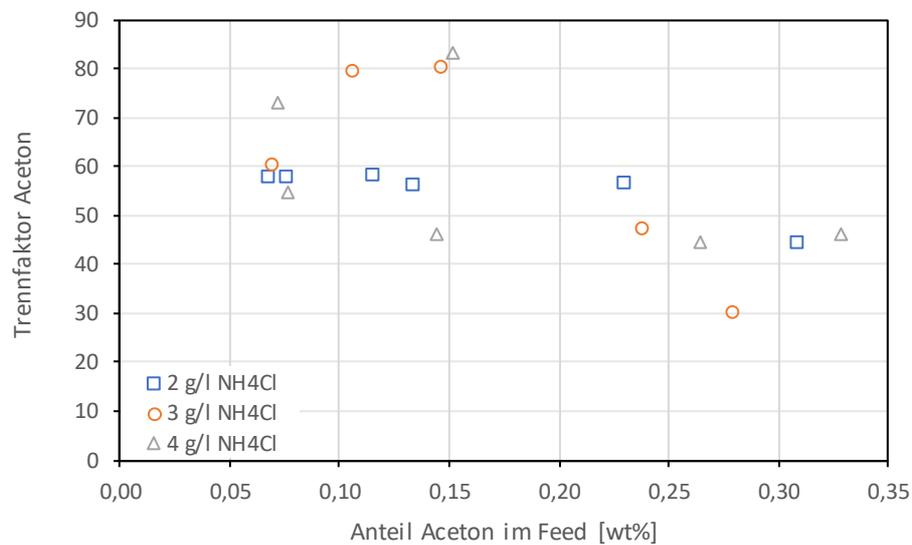


Abbildung 12-74: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Trennfaktor von Aceton (PDMS), gemessen mit GC-FID

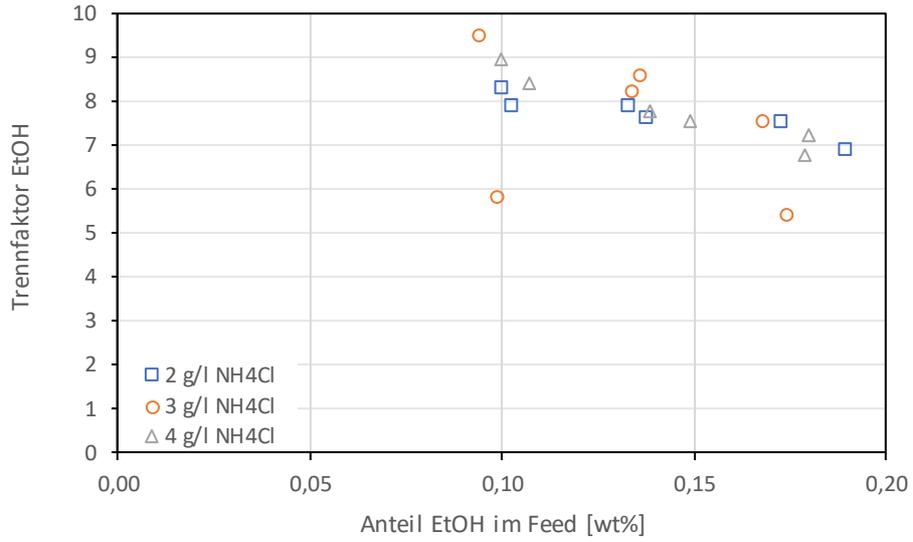


Abbildung 12-75: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Trennfaktor von Ethanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

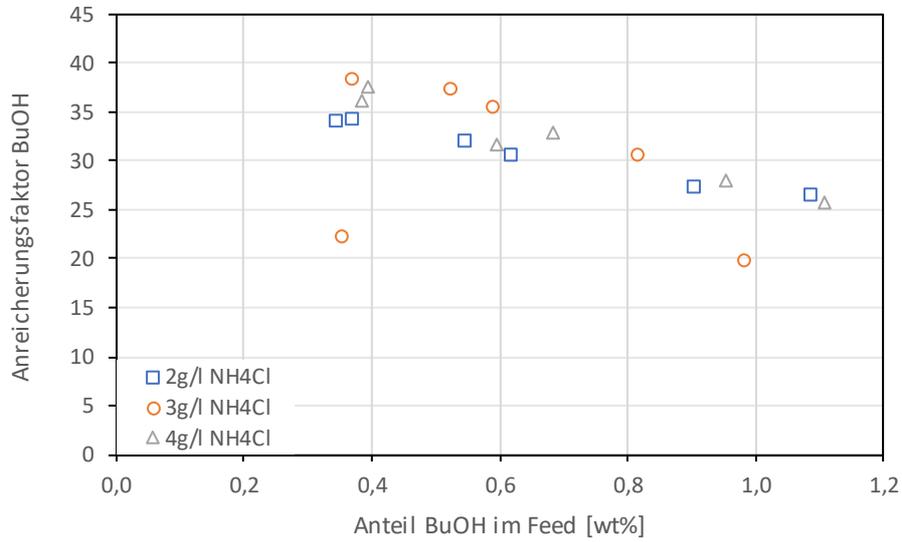


Abbildung 12-76: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs faktor von Butanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

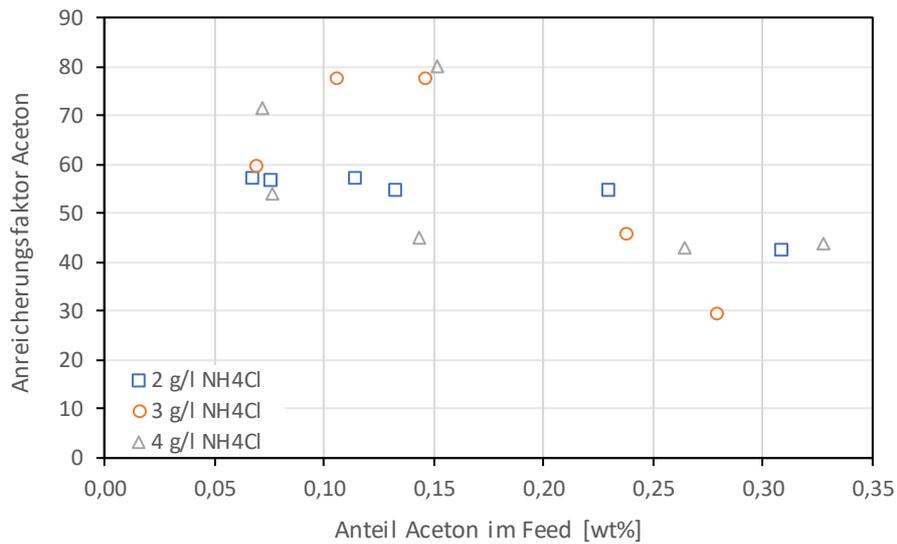


Abbildung 12-77: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs faktor von Aceton (PDMS), gemessen mit GC-FID

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

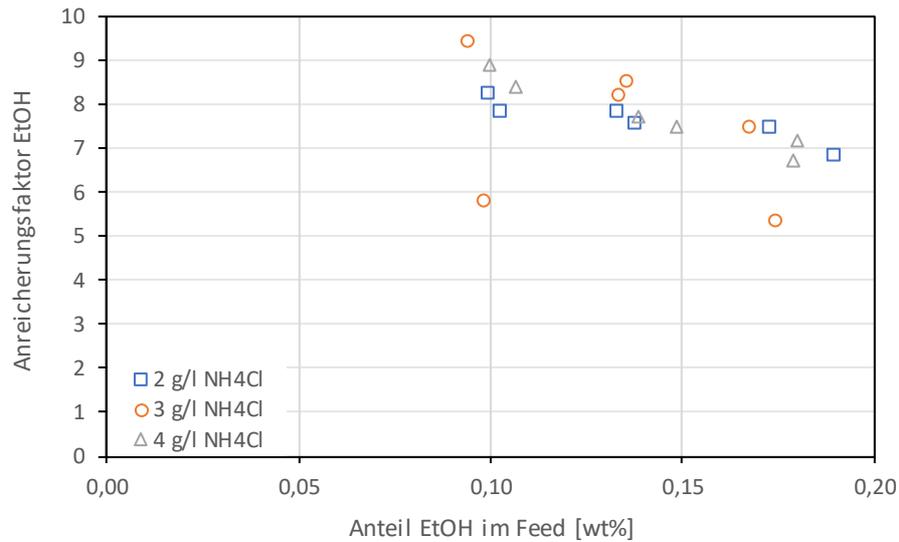


Abbildung 12-78: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs faktor von Ethanol (PDMS), gemessen mit GC-FID

Tabelle 12-6: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungs faktors (POMS), gemessen mit GC-FID

Anreicherungs faktor				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
2 g/l NH₄Cl	30,91 \pm 3,29	54,1 \pm 5,64	7,67 \pm 0,47	0,93 \pm 0,03
3 g/l NH₄Cl	30,75 \pm 7,97	49,52 \pm 28,29	7,48 \pm 1,59	0,93 \pm 0,03
4 g/l NH₄Cl	32,06 \pm 4,62	56,43 \pm 15,94	7,74 \pm 0,79	0,92 \pm 0,03

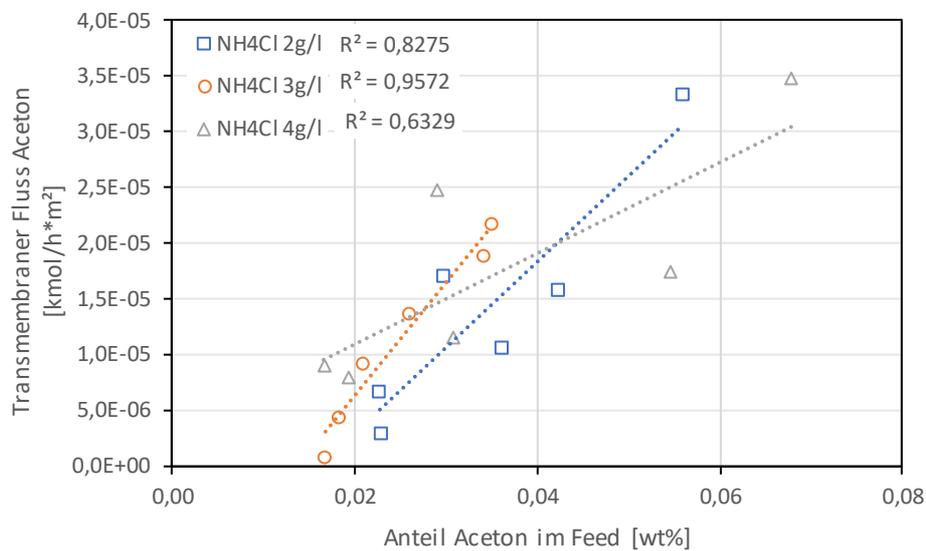


Abbildung 12-79: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss von Aceton (PDMS)

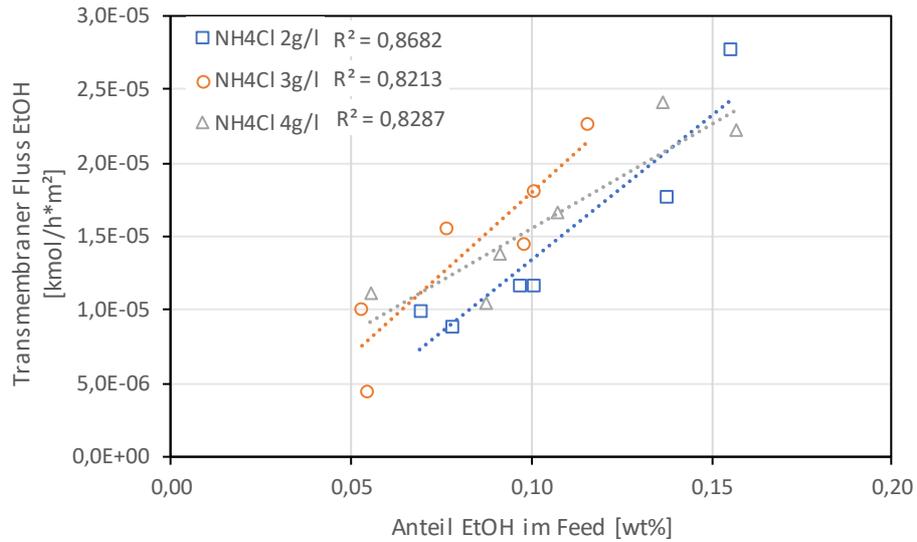


Abbildung 12-80: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den transmembranen Fluss von Ethanol (PDMS)

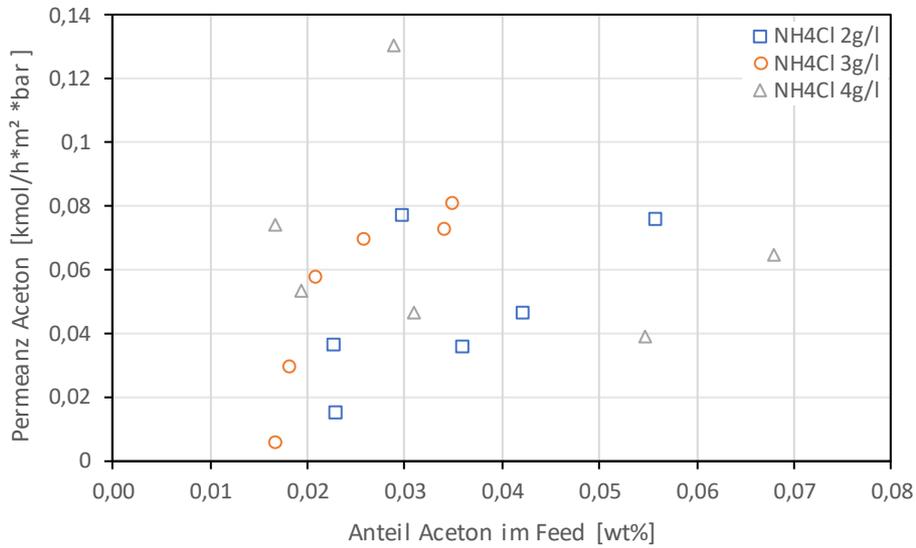


Abbildung 12-81: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeanz von Aceton (PDMS)

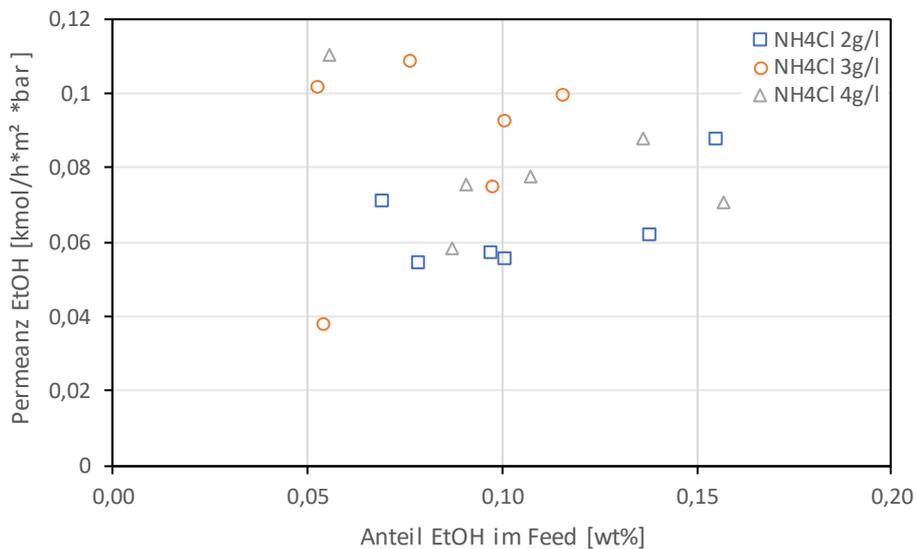


Abbildung 12-82: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeanz von Ethanol (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

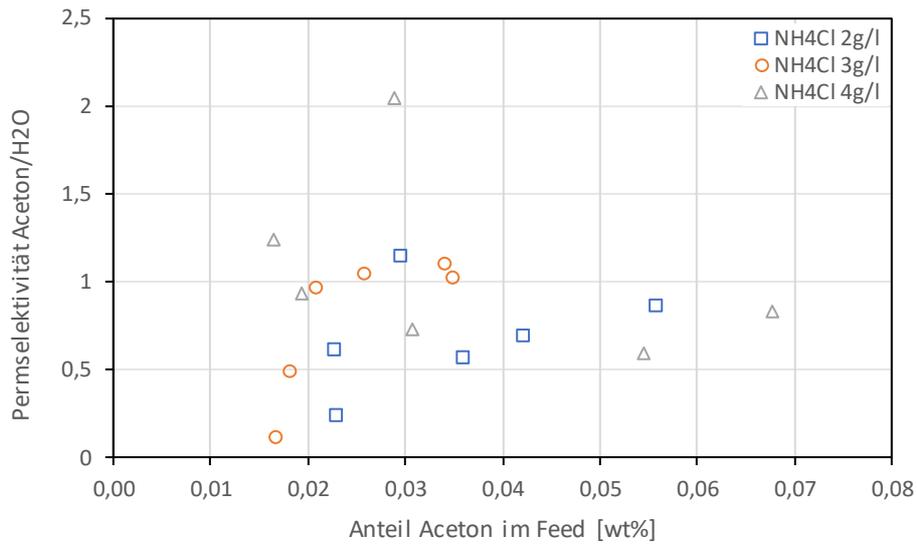


Abbildung 12-83: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeabilität von Aceton zu Wasser (PDMS)

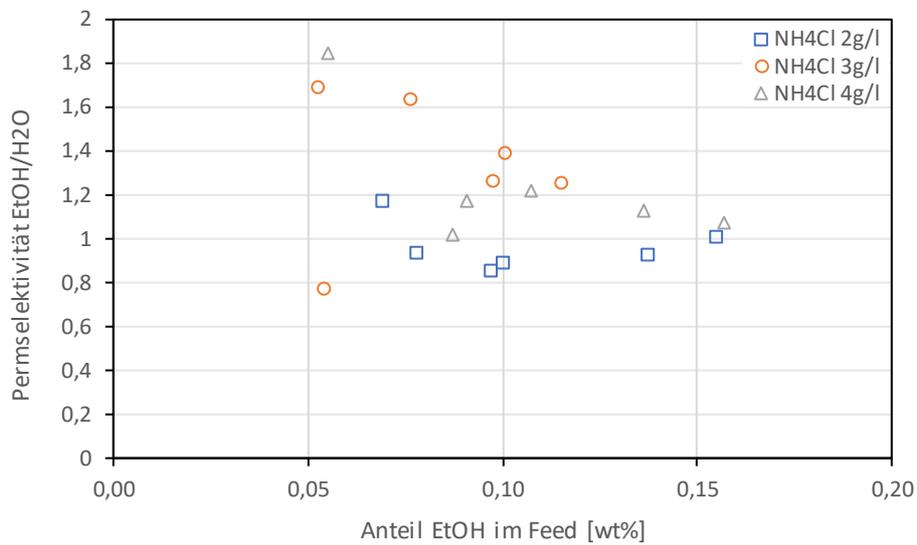


Abbildung 12-84: Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Permeabilität von Ethanol zu Wasser (PDMS)

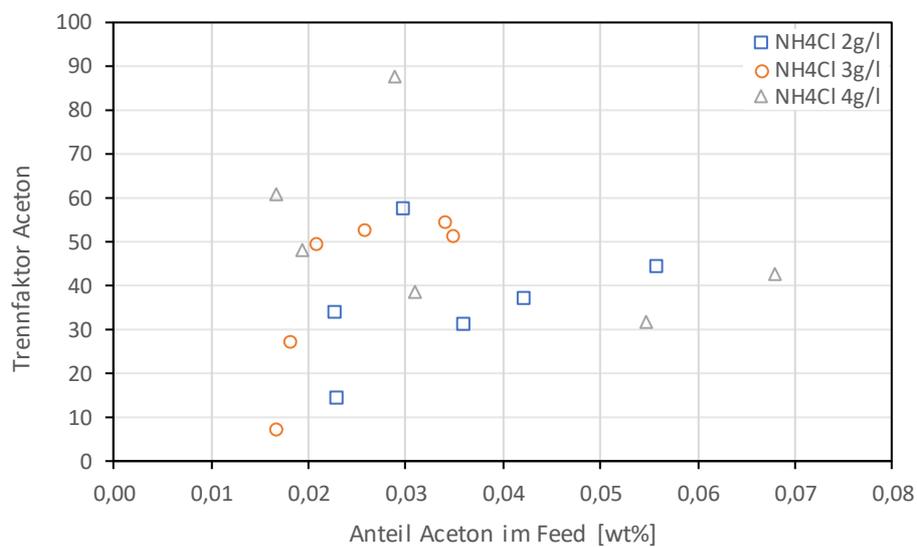


Abbildung 12-85: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Trennfaktor von Aceton (PDMS)

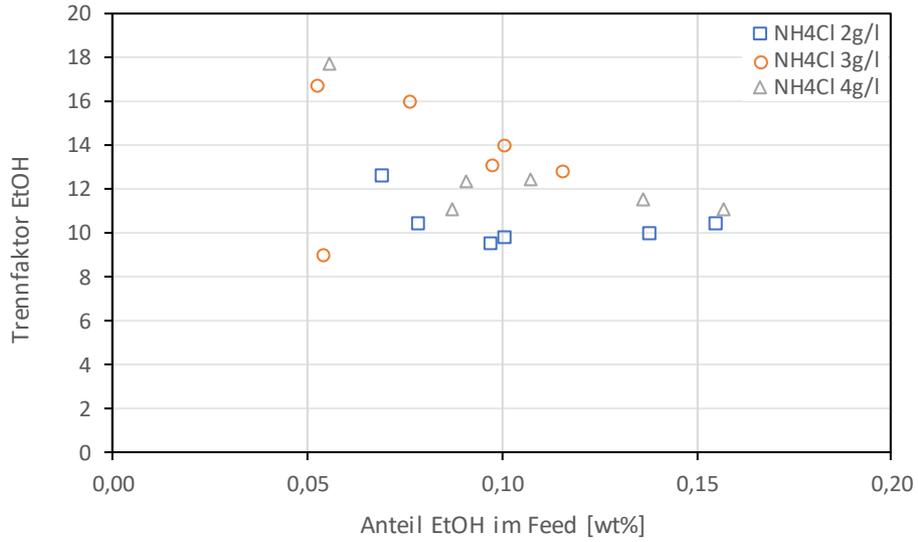


Abbildung 12-86: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Trennfaktor von Ethanol (PDMS)

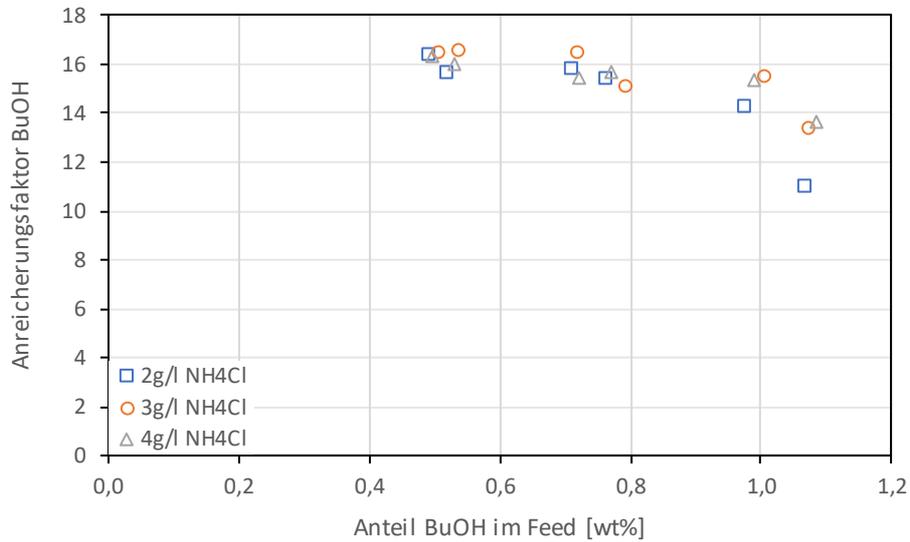


Abbildung 12-87: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs faktor von Butanol (PDMS)

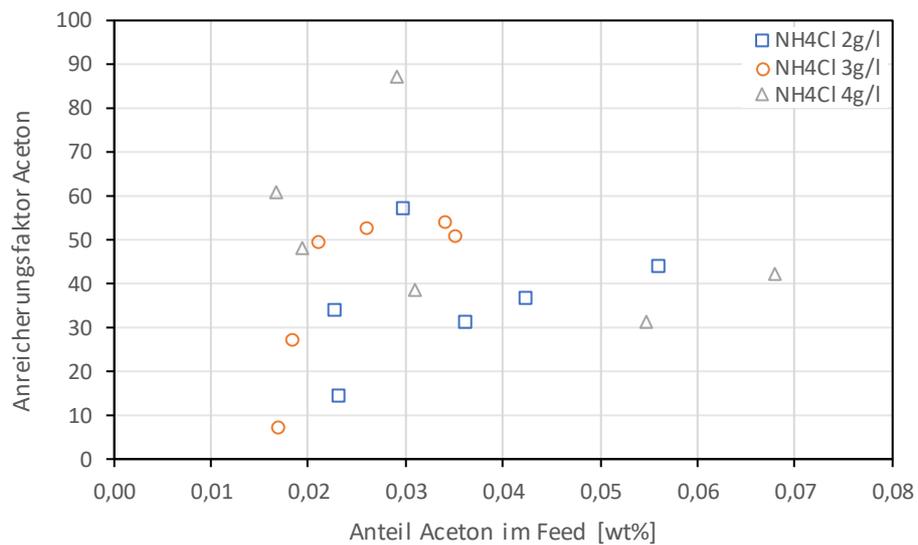


Abbildung 12-88: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs faktor von Aceton (PDMS)

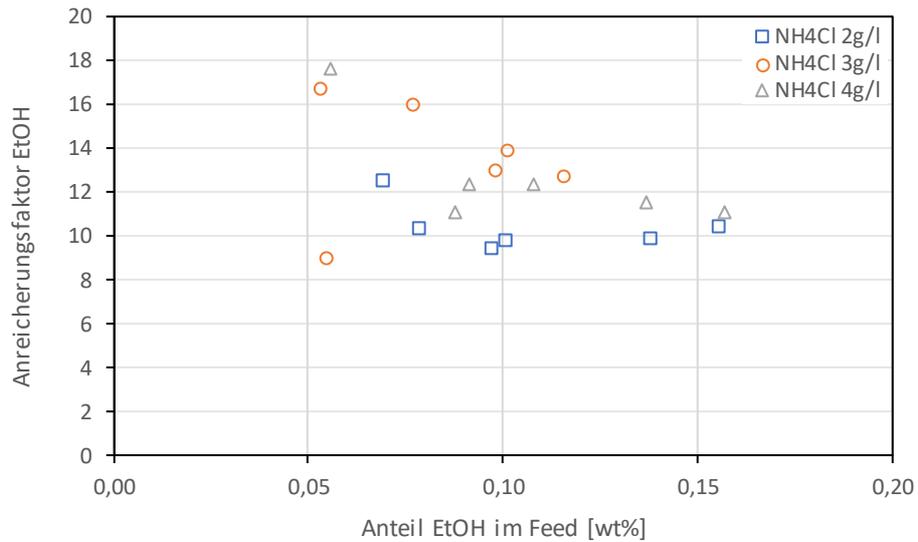


Abbildung 12-89: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Anreicherungs faktor von Ethanol (PDMS)

Tabelle 12-7: Einfluss des Ammoniumchlorids auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungs faktors (PDMS)

Anreicherungs faktor β				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
2 g/l NH₄Cl	41,41 \pm 8,92	36,48 \pm 14,14	10,44 \pm 1,11	0,96 \pm 0,01
3 g/l NH₄Cl	46,92 \pm 14,32	40,41 \pm 19,03	13,55 \pm 2,72	0,96 \pm 0,01
4 g/l NH₄Cl	48,59 \pm 16,55	51,47 \pm 20,01	12,68 \pm 2,51	0,95 \pm 0,01

12.7 Einfluss des pH-Werts auf die POMS Membran

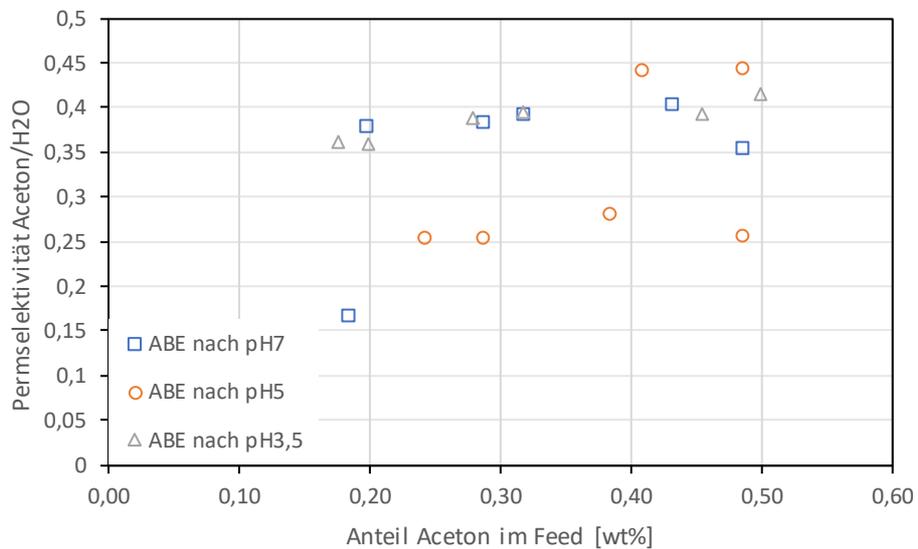


Abbildung 12-90: Einfluss des pH-Werts auf die Permsselektivität von Aceton zu Wasser (POMS)

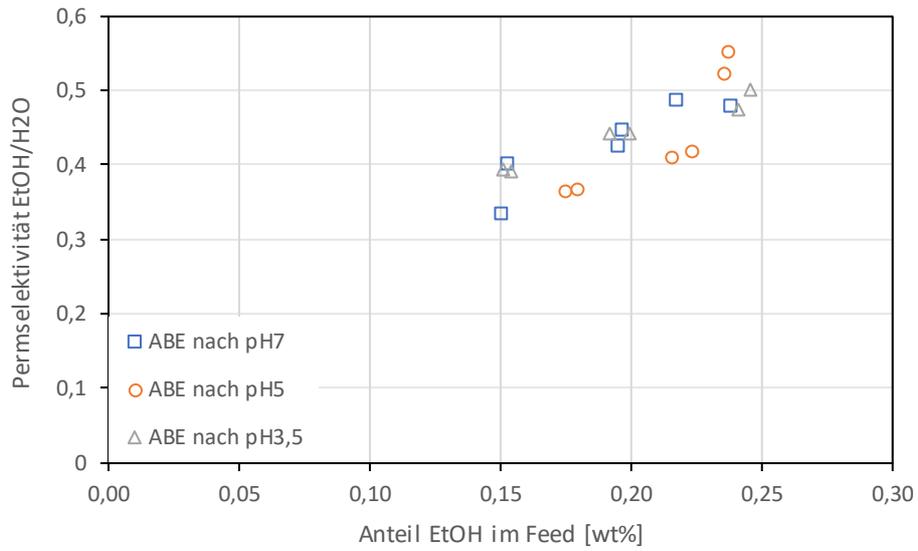


Abbildung 12-91: Einfluss des pH-Werts auf die Permselectivität von Ethanol zu Wasser (POMS)

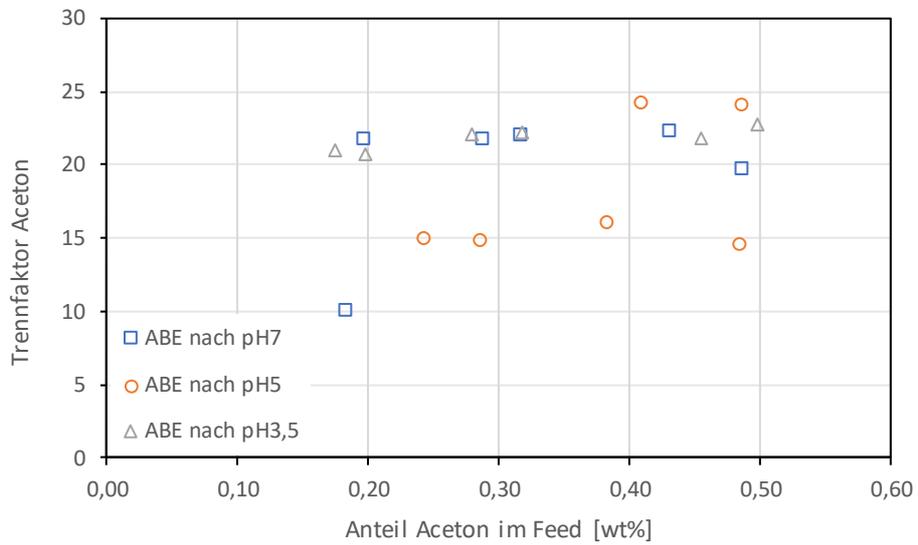


Abbildung 12-92: Einfluss des pH-Werts auf den Trennfaktor von Aceton (POMS)

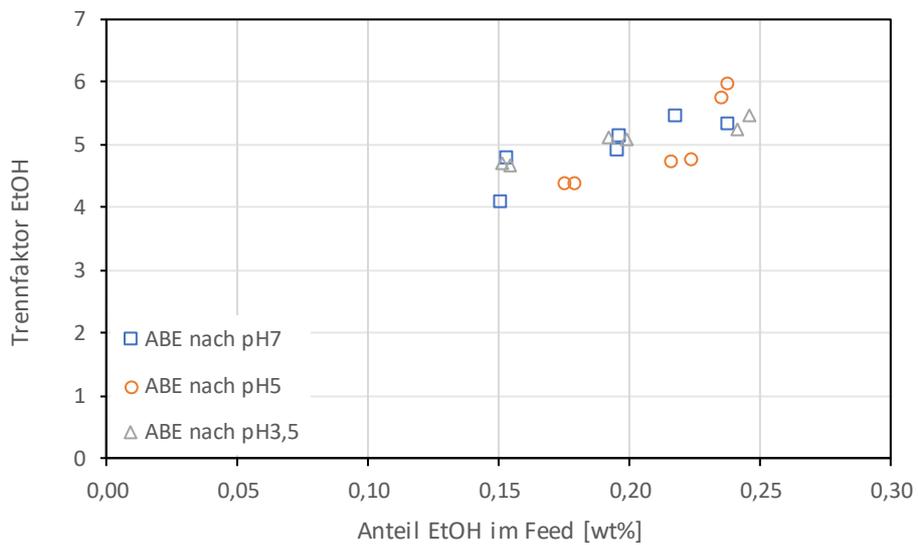


Abbildung 12-93: Einfluss des pH-Werts auf den Trennfaktor von Ethanol (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

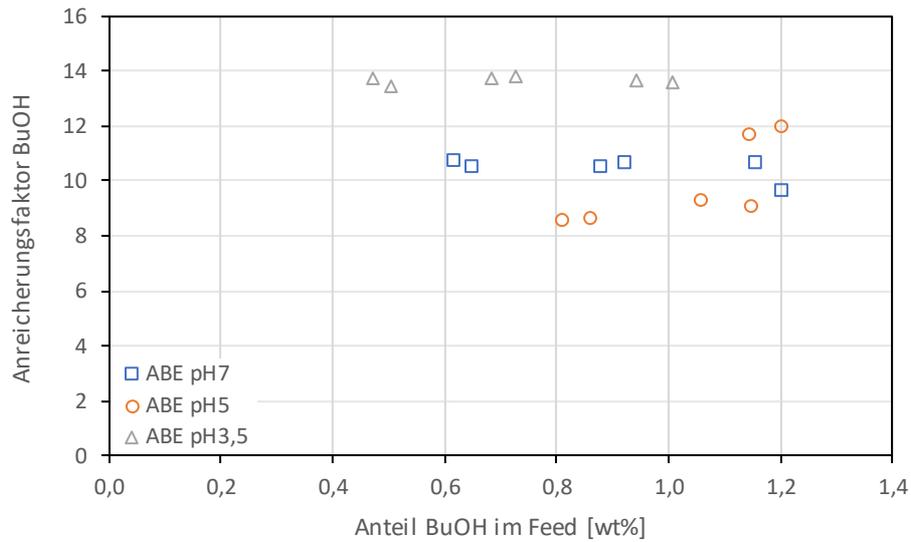


Abbildung 12-94: Einfluss des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Butanol (POMS)

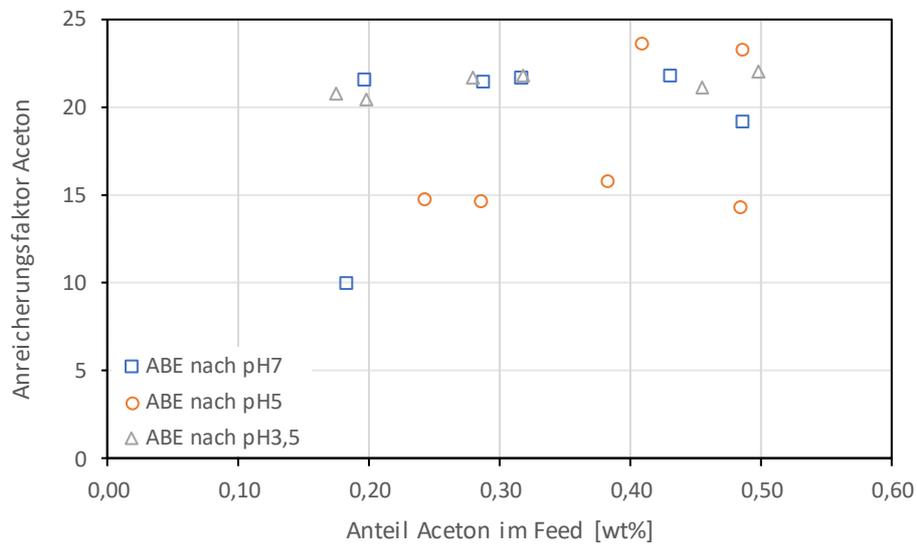


Abbildung 12-95: Einfluss des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Aceton (POMS)

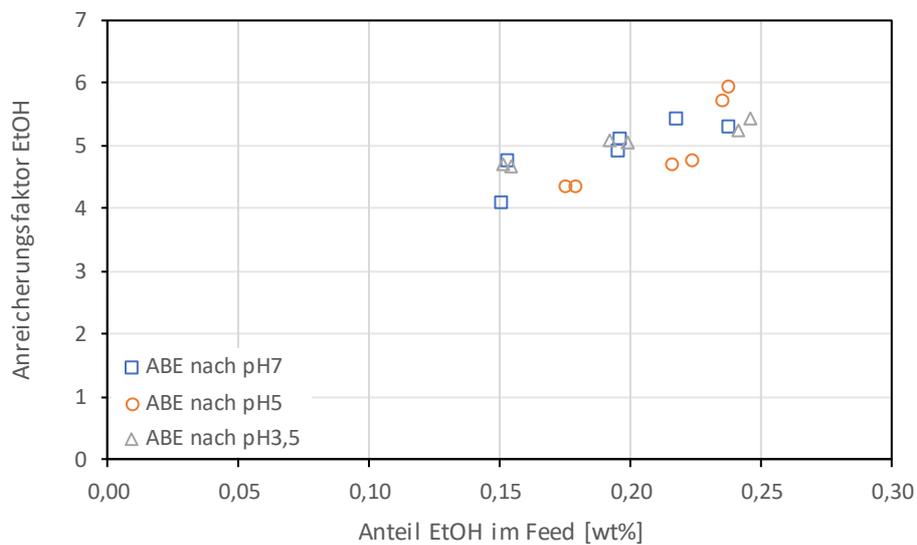


Abbildung 12-96: Einfluss des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Ethanol (POMS)

Tabelle 12-8: Einfluss des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungsfaktors (POMS)

Anreicherungsfaktor				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
pH7	13,41 \pm 0,57	19,28 \pm 4,64	4,95 \pm 0,48	0,96 \pm 0,02
pH5	12,16 \pm 1,84	17,77 \pm 4,44	4,98 \pm 0,69	0,95 \pm 0,02
pH3,5	13,44 \pm 0,15	21,3 \pm 0,61	5,04 \pm 0,3	0,95 \pm 0,02

12.8 Einfluss des pH-Werts auf die PDMS Membran

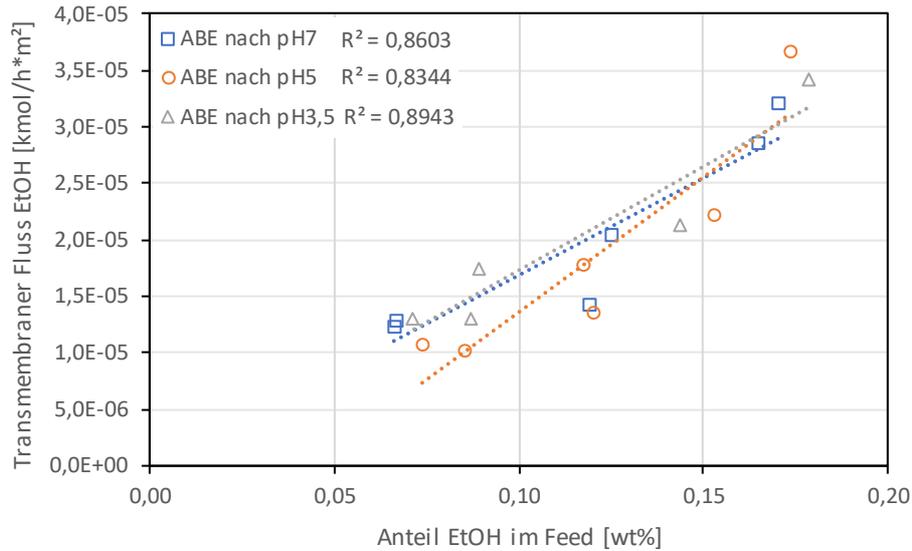


Abbildung 12-97: Einfluss des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Ethanol (PDMS)

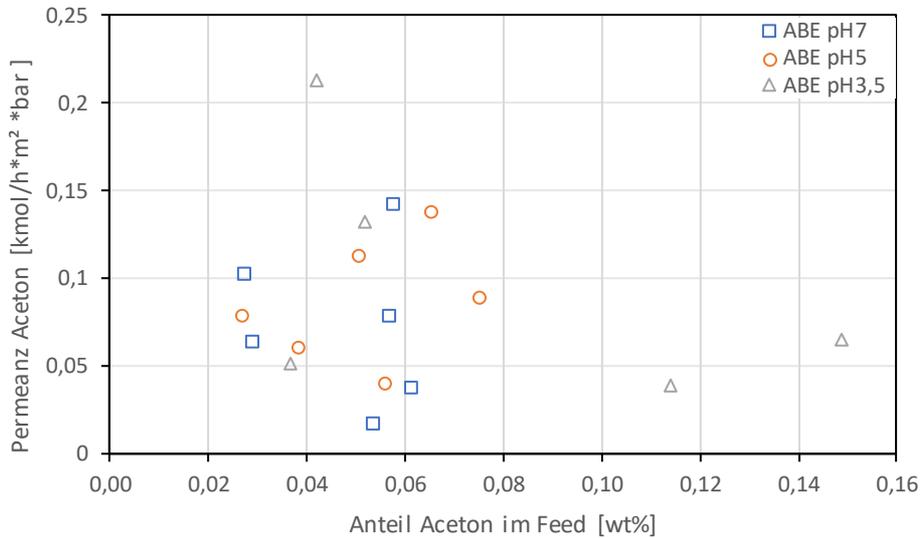


Abbildung 12-98: Einfluss des pH-Werts auf die Permeanz von Aceton (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

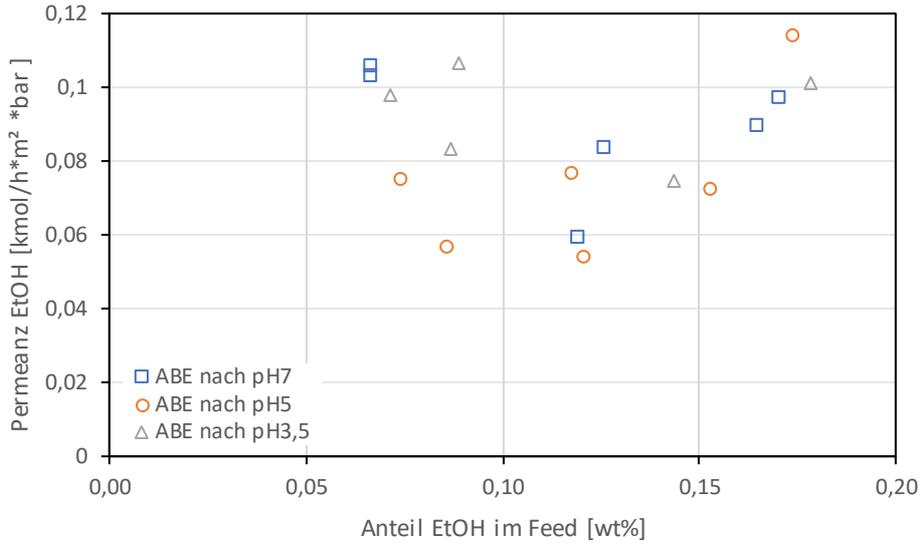


Abbildung 12-99: Einfluss des pH-Werts auf die Permeanz von Ethanol (PDMS)

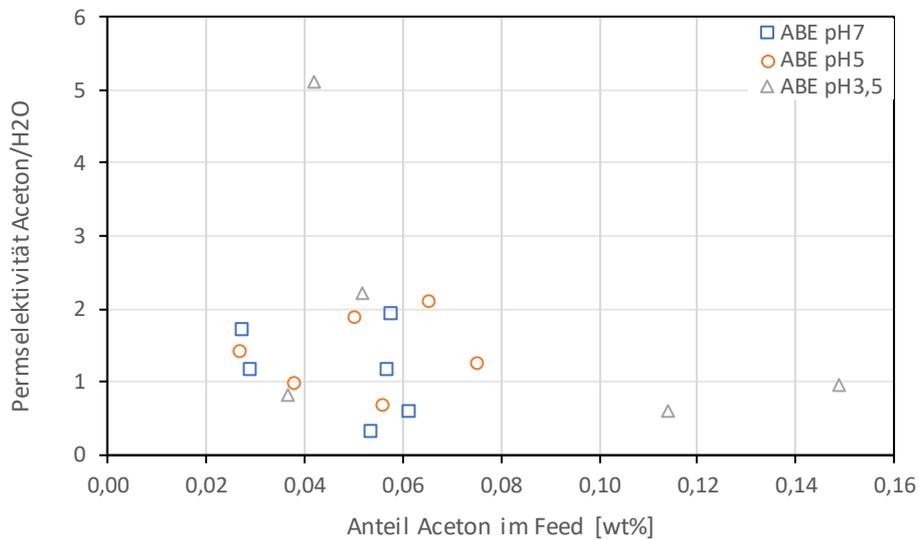


Abbildung 12-100: Einfluss des pH-Werts auf die Permeaktivität von Aceton zu Wasser (PDMS)

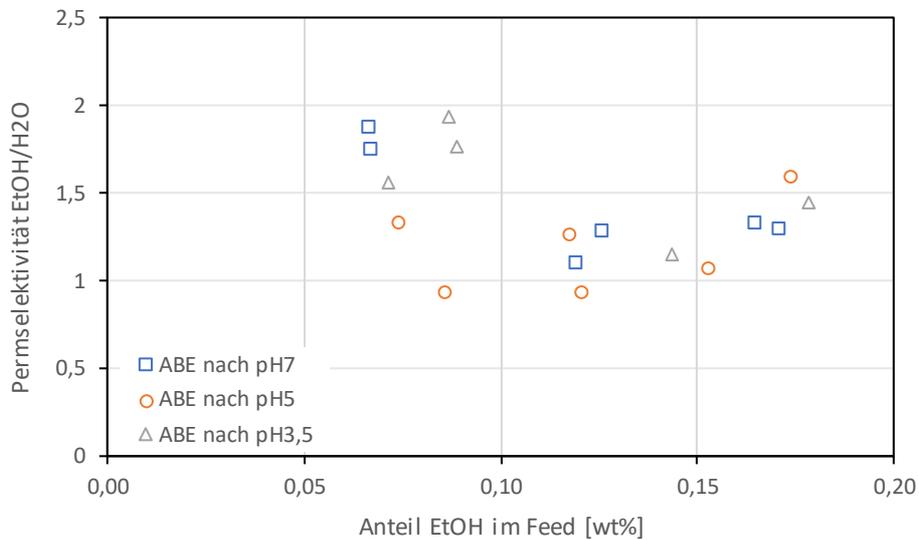


Abbildung 12-101: Einfluss des pH-Werts auf die Permeaktivität von Ethanol zu Wasser (PDMS)

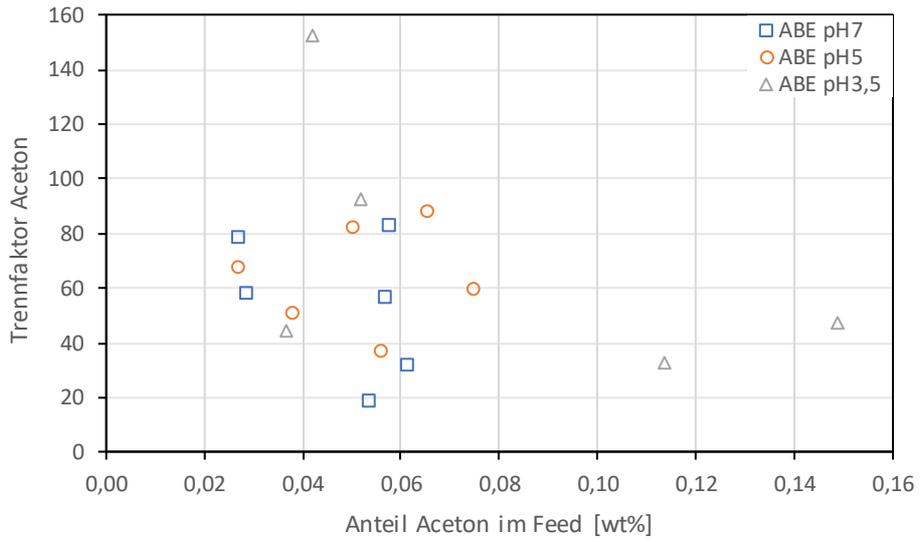


Abbildung 12-102: Einfluss des pH-Werts auf den Trennfaktor von Aceton (PDMS)

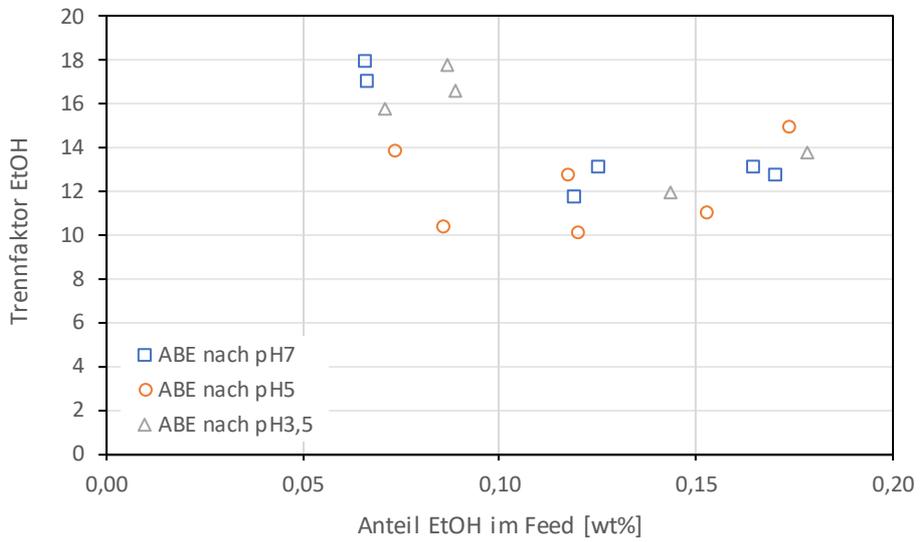


Abbildung 12-103: Einfluss des pH-Werts auf den Trennfaktor von Ethanol (PDMS)

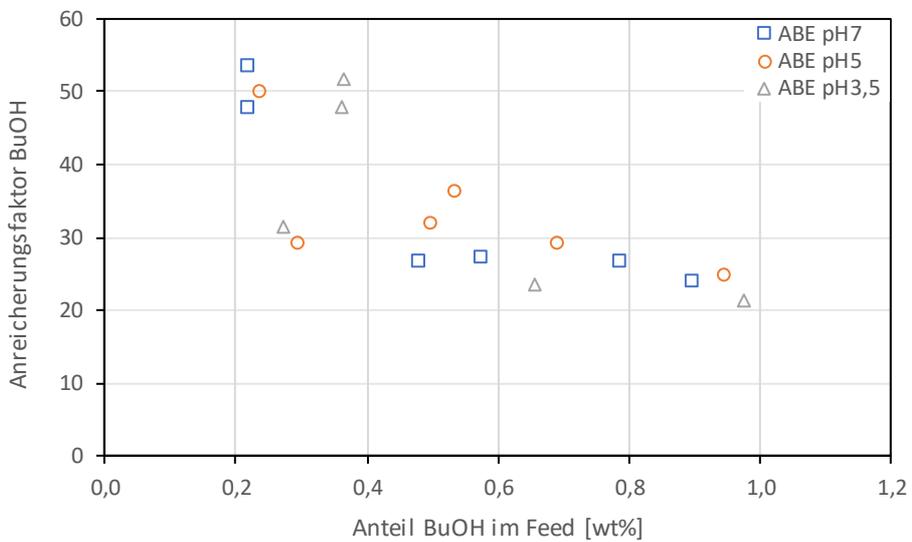


Abbildung 12-104: Einfluss des pH-Werts auf den Anreicherungs faktor von Butanol (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

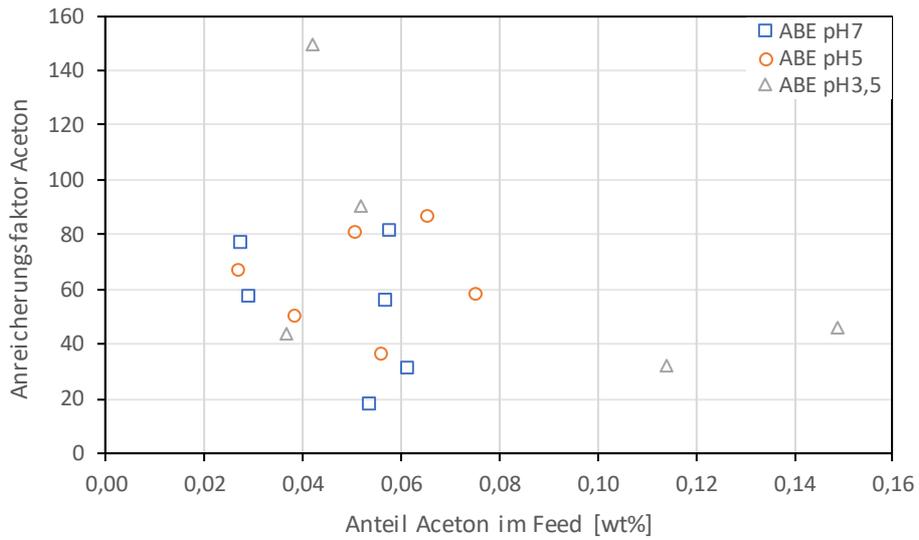


Abbildung 12-105: Einfluss des pH-Werts auf den Anreicherungs faktor von Aceton (PDMS)

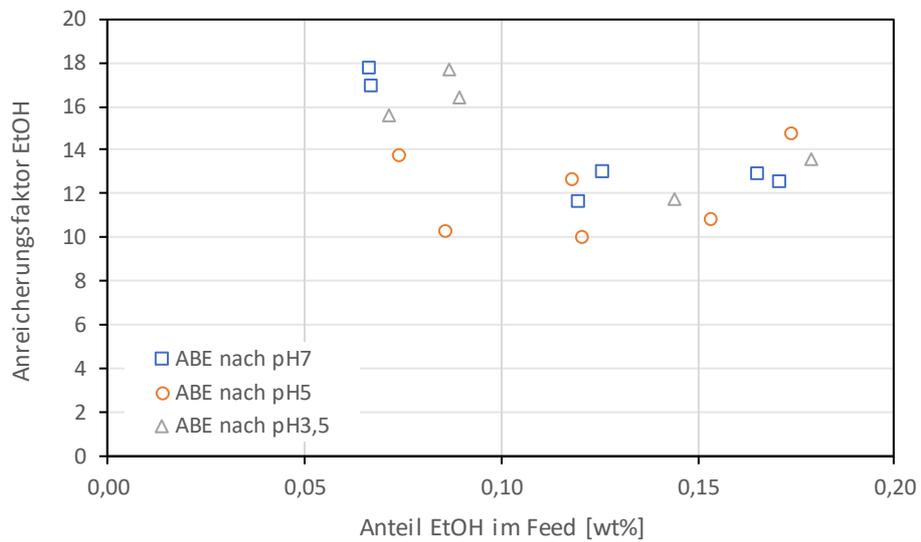


Abbildung 12-106: Einfluss des pH-Werts auf den Anreicherungs faktor von Ethanol (PDMS)

Tabelle 12-9: Einfluss des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungs faktors (PDMS)

Anreicherungs faktor				
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O
pH7	34,94 \pm 13,71	71,56 \pm 47,67	15,03 \pm 2,34	0,94 \pm 0,02
pH5	33,53 \pm 8,85	62,91 \pm 18,55	12,05 \pm 1,96	0,95 \pm 0,02
pH3,5	34,31 \pm 12,82	53,54 \pm 24,78	14,17 \pm 2,56	0,95 \pm 0,02

12.9 Einfluss der Essigsäure auf die POMS Membran

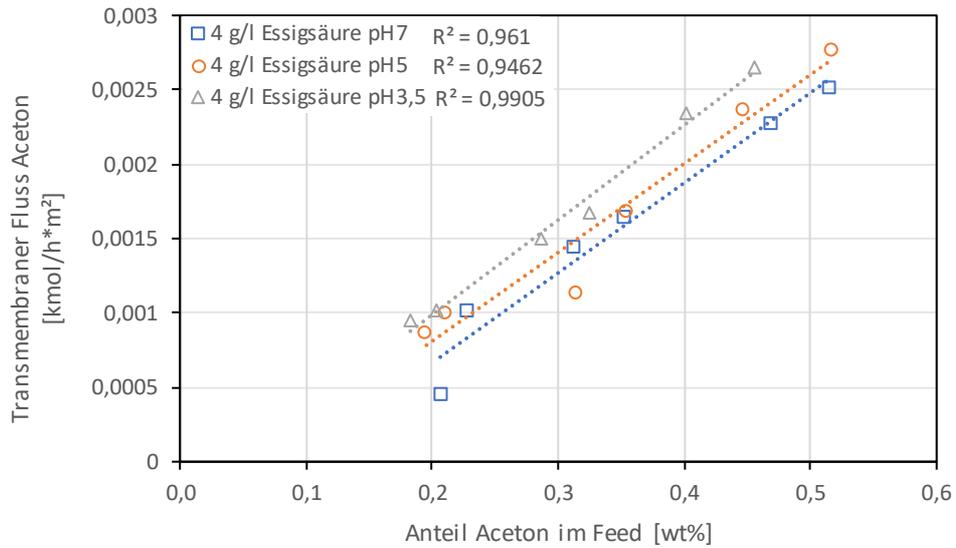


Abbildung 12-107: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Aceton (POMS)

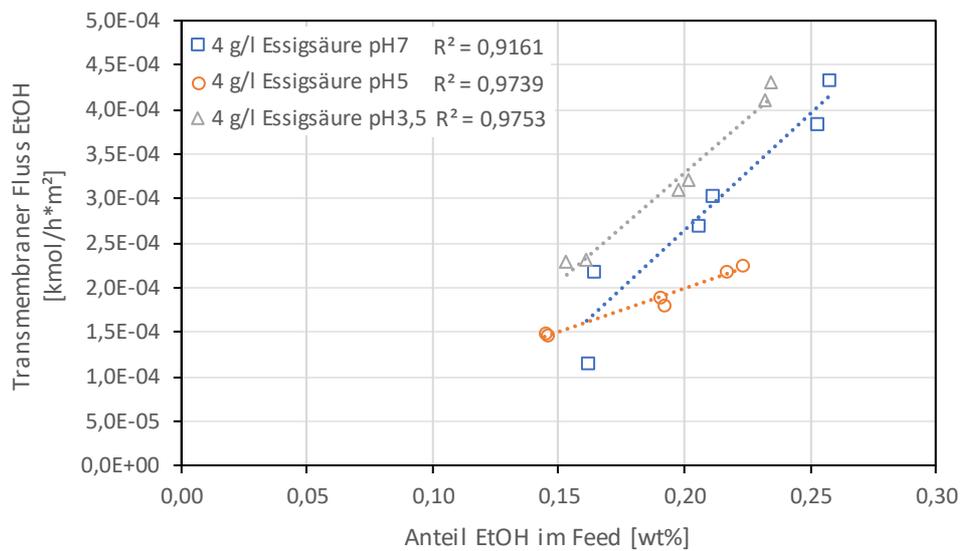


Abbildung 12-108: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Ethanol (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

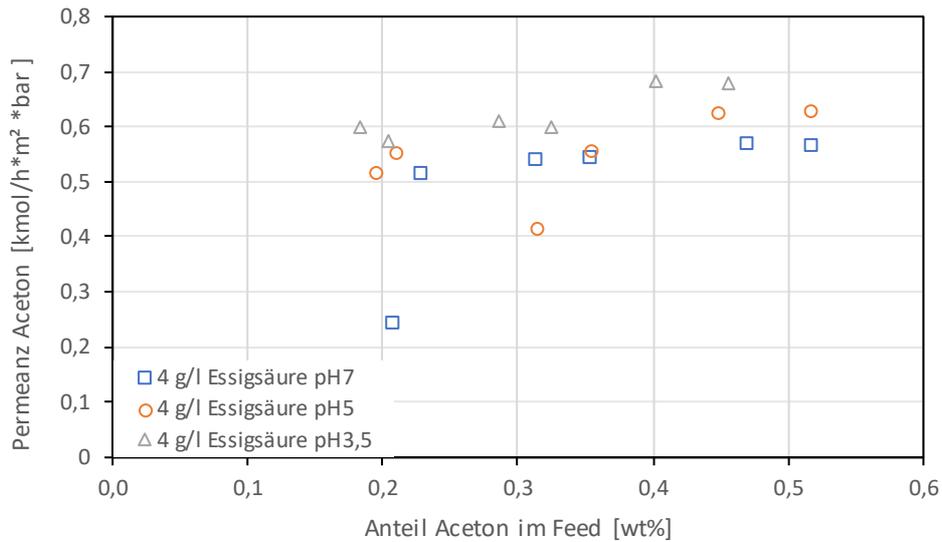


Abbildung 12-109: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Aceton (POMS)

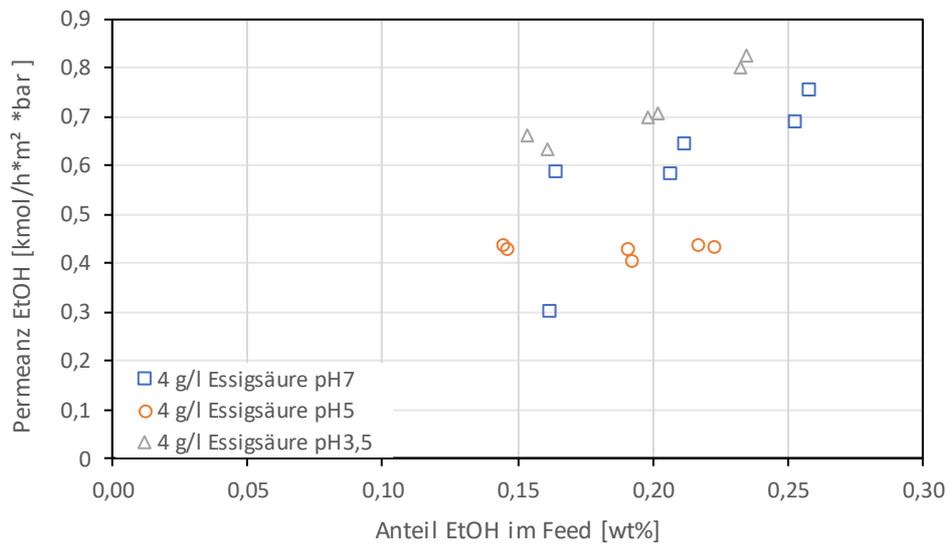


Abbildung 12-110: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Ethanol (POMS)

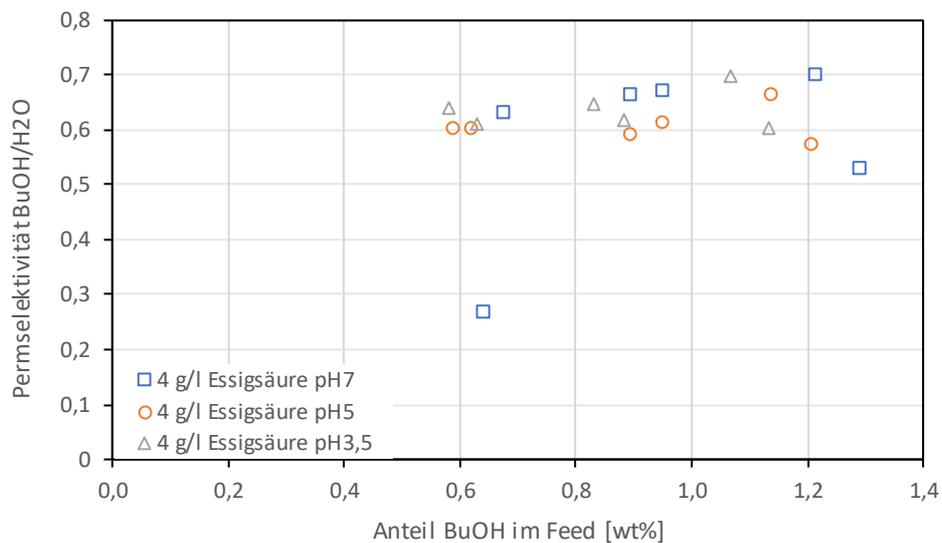


Abbildung 12-111: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permeabilität von Butanol zu Wasser (POMS)

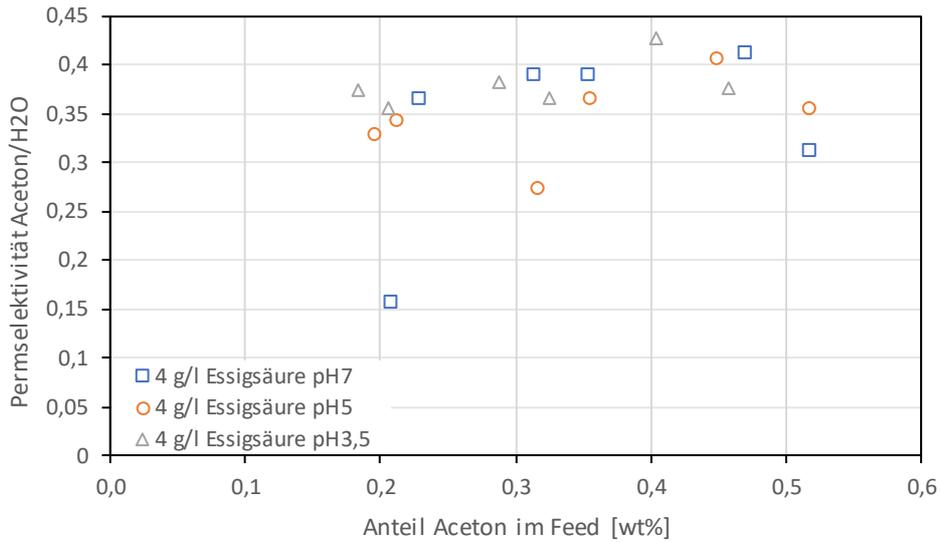


Abbildung 12-112: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permselectivität von Aceton zu Wasser (POMS)

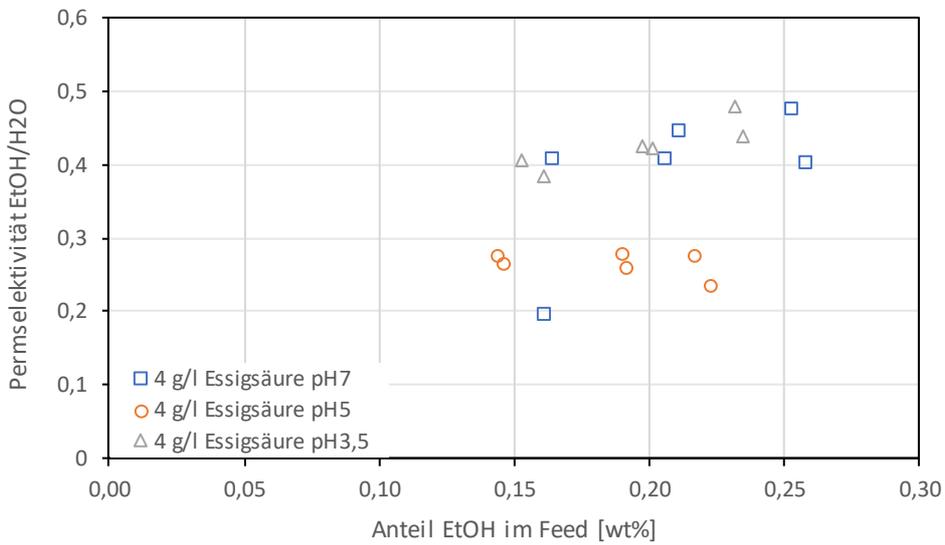


Abbildung 12-113: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permselectivität von Butanol zu Wasser (POMS)

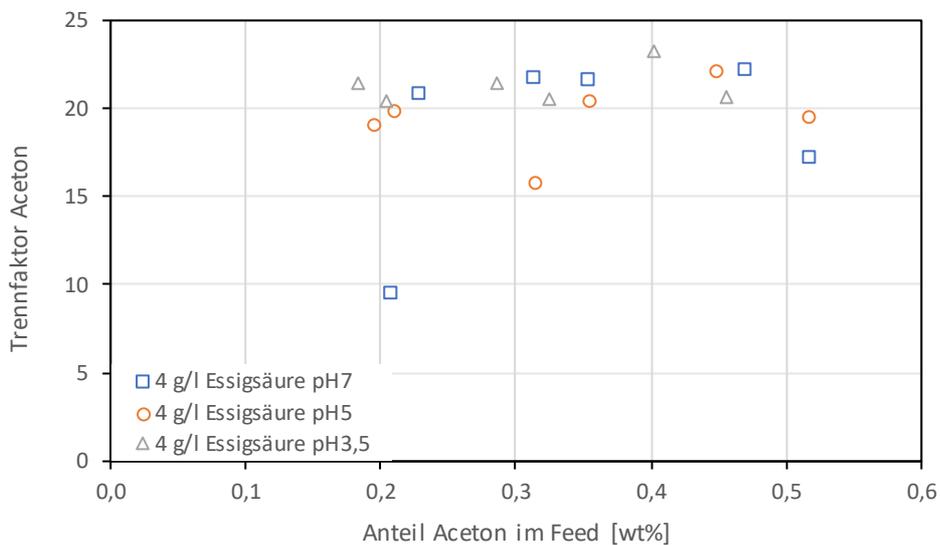


Abbildung 12-114: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Aceton (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

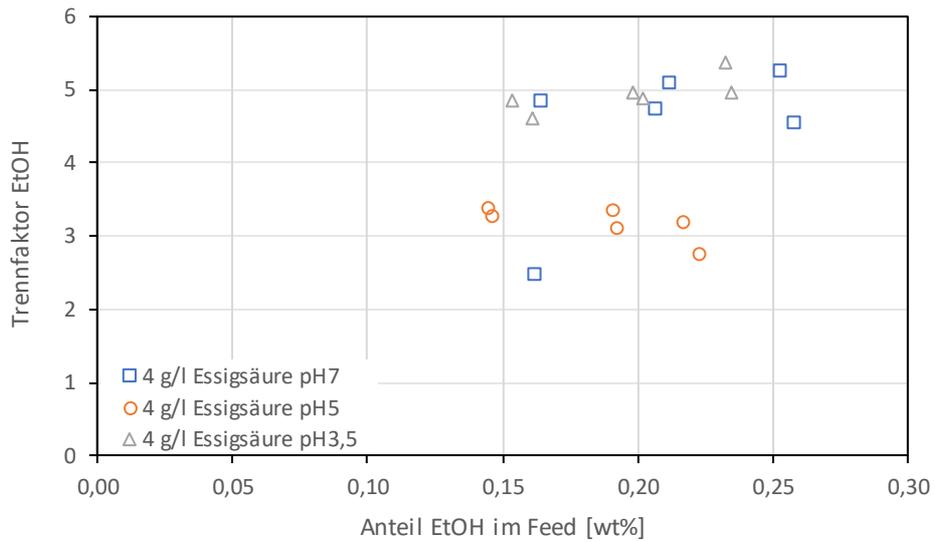


Abbildung 12-115: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Ethanol (POMS)

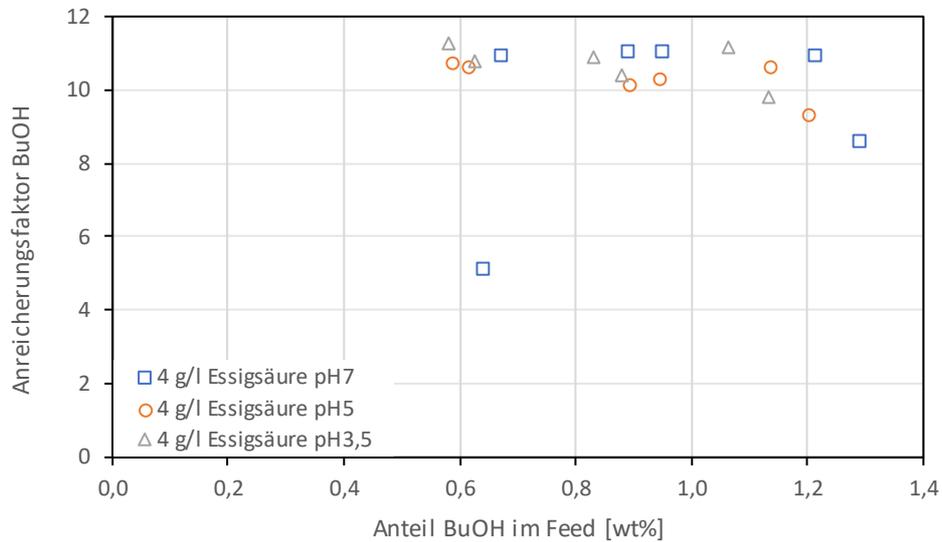


Abbildung 12-116: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Butanol (POMS)

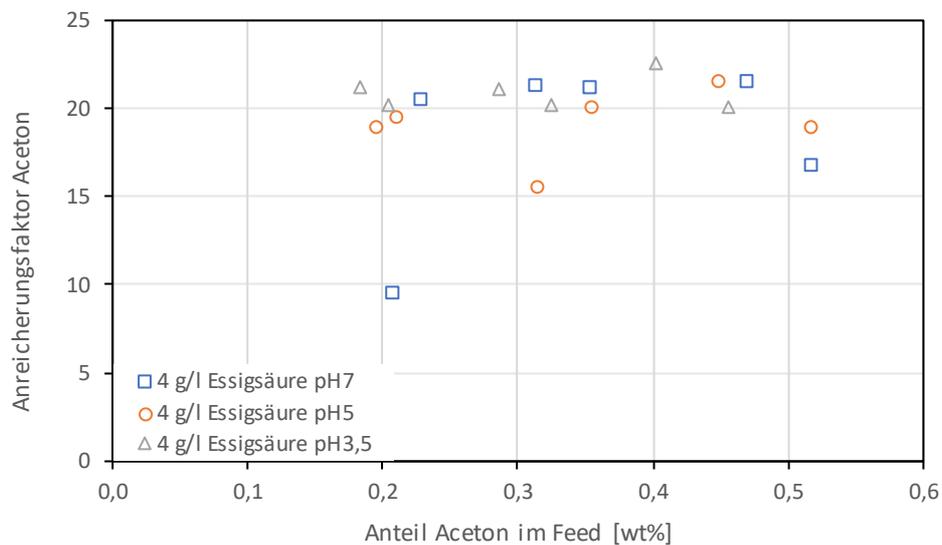


Abbildung 12-117: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Aceton (POMS)

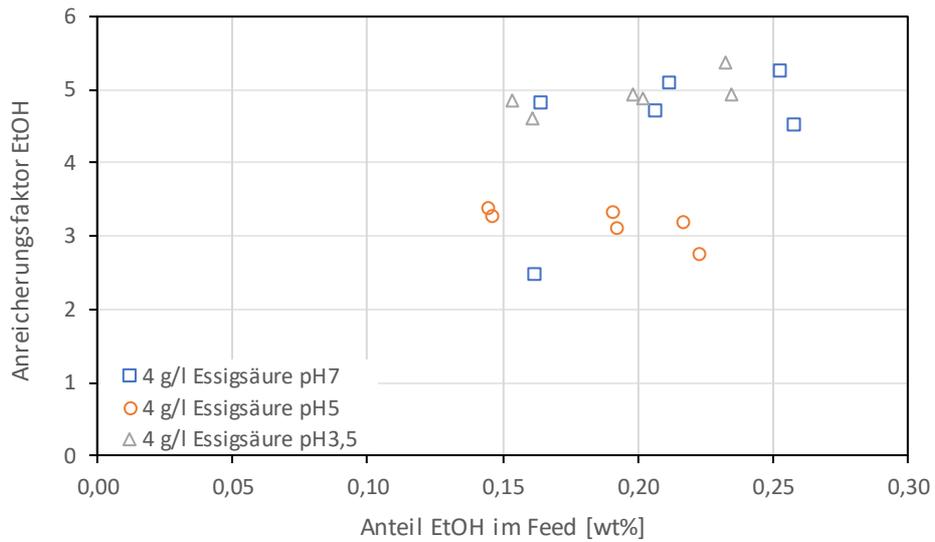


Abbildung 12-118: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Ethanol (POMS)

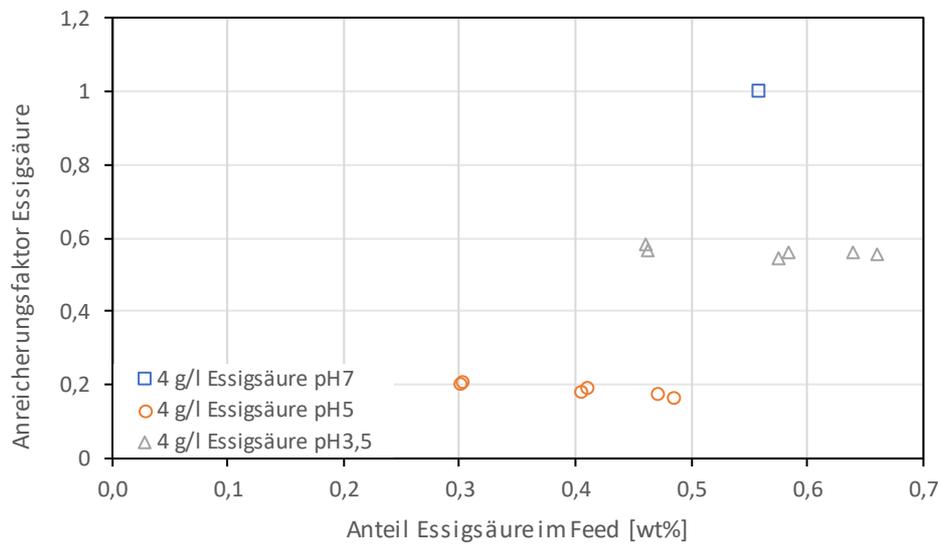


Abbildung 12-119: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Essigsäure (POMS)

Tabelle 12-10: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungsfaktors (POMS)

Anreicherungsfaktor					
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Essigsäure
Essigsäure pH7	9,51 \pm 2,34	18,27 \pm 4,62	4,48 \pm 1,02	0,96 \pm 0,02	0 \pm 0
Essigsäure pH5	10,16 \pm 0,55	18,86 \pm 1,9	3,17 \pm 0,23	0,96 \pm 0,01	0,18 \pm 0,02
Essigsäure pH3,5	10,59 \pm 0,57	20,64 \pm 0,93	4,93 \pm 0,24	0,96 \pm 0,01	0,55 \pm 0,01

12.10 Einfluss der Essigsäure auf die PDMS Membran

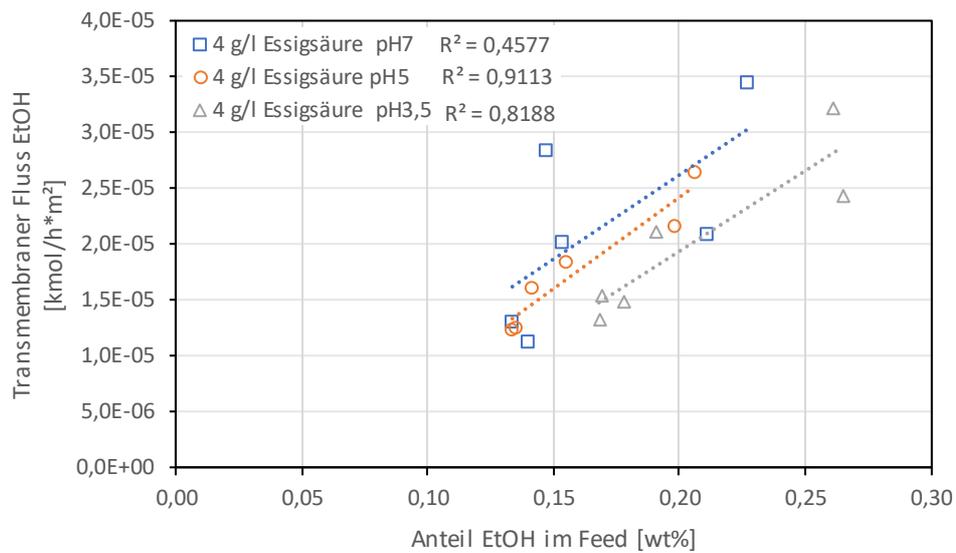


Abbildung 12-120: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Ethanol (PDMS)

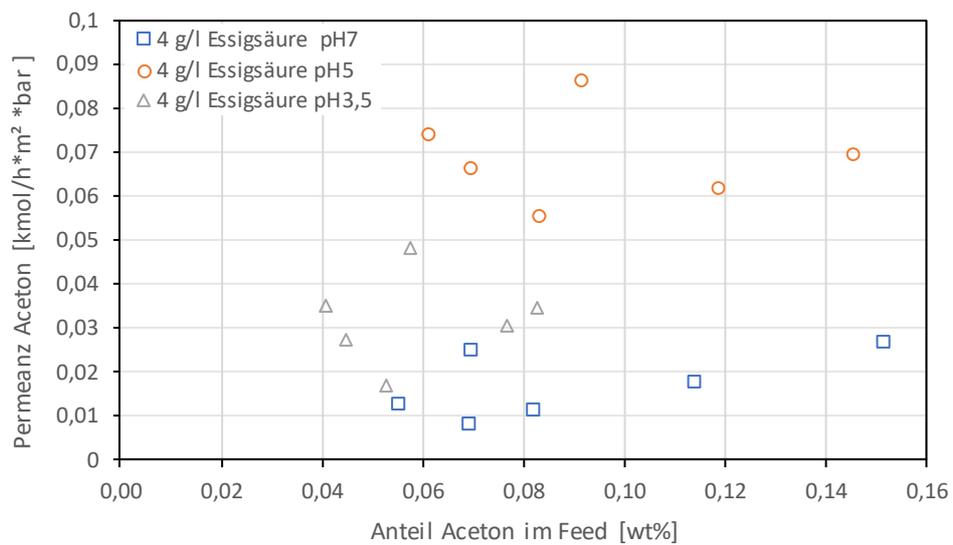


Abbildung 12-121: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Aceton (PDMS)

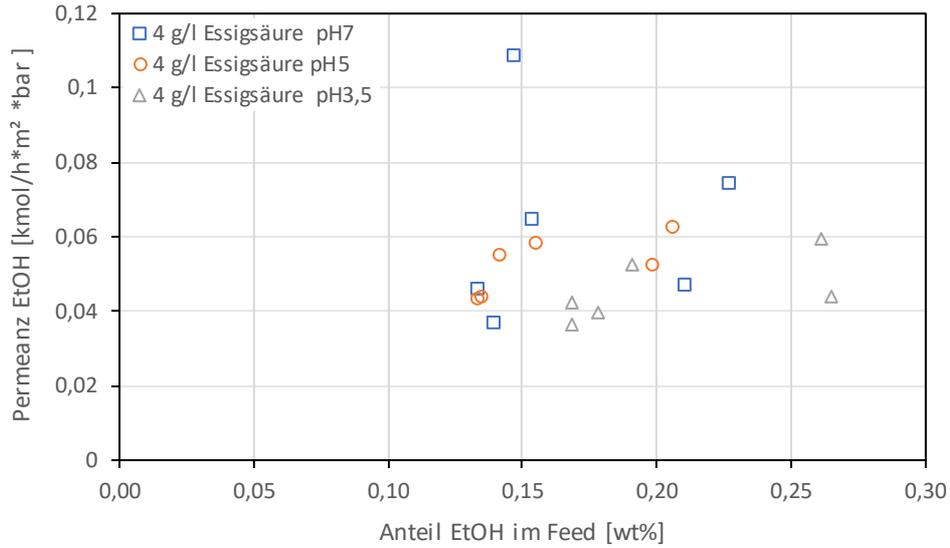


Abbildung 12-122: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Ethanol (PDMS)

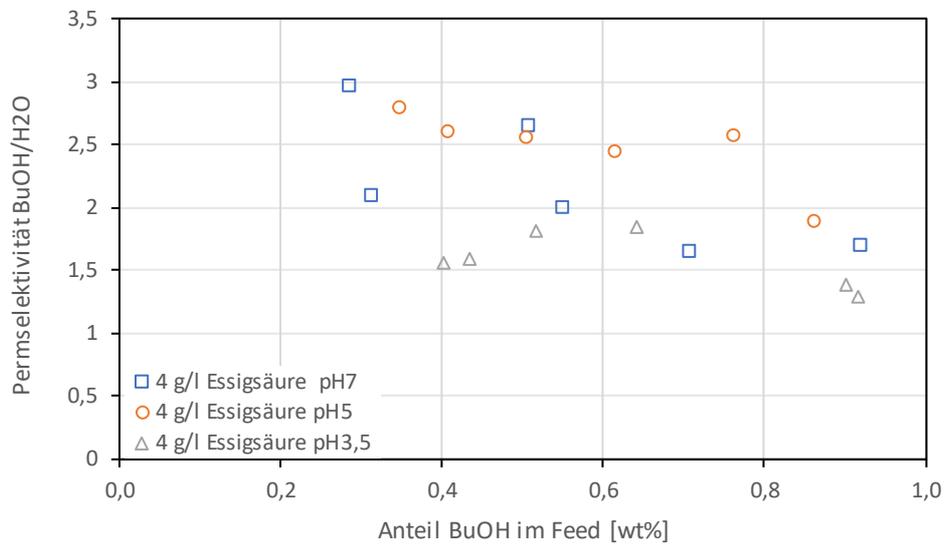


Abbildung 12-123: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permselectivität von Butanol zu Wasser (PDMS)

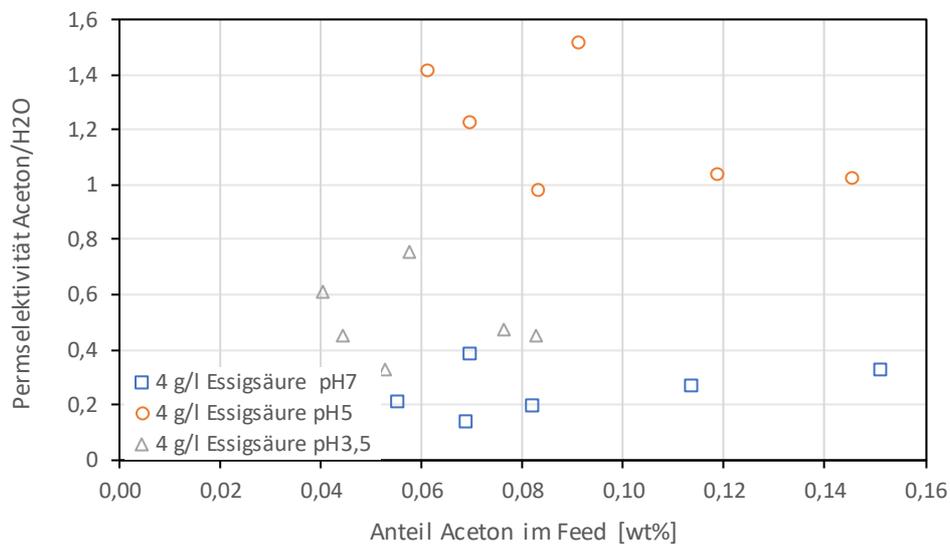


Abbildung 12-124: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permselectivität von Aceton zu Wasser (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

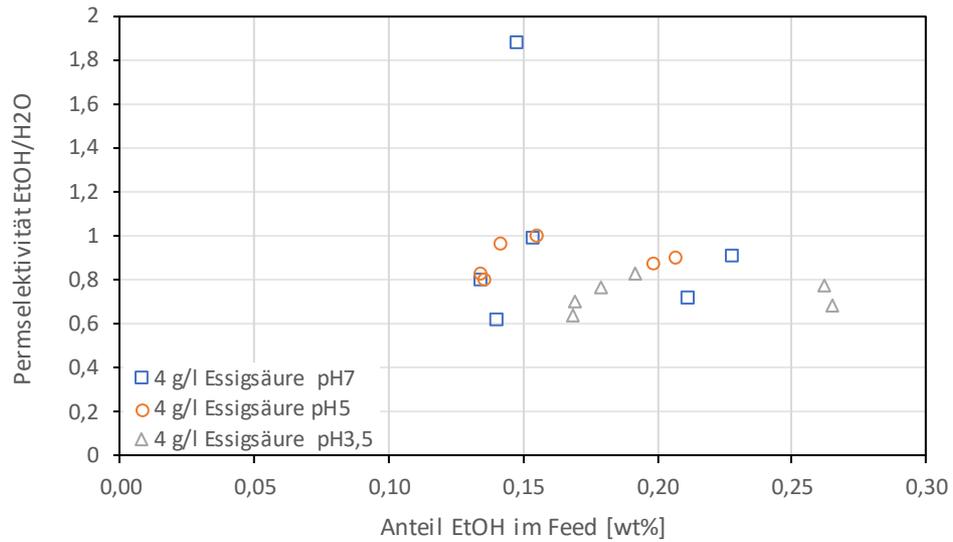


Abbildung 12-125: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf die Permeabilität von Ethanol zu Wasser (PDMS)

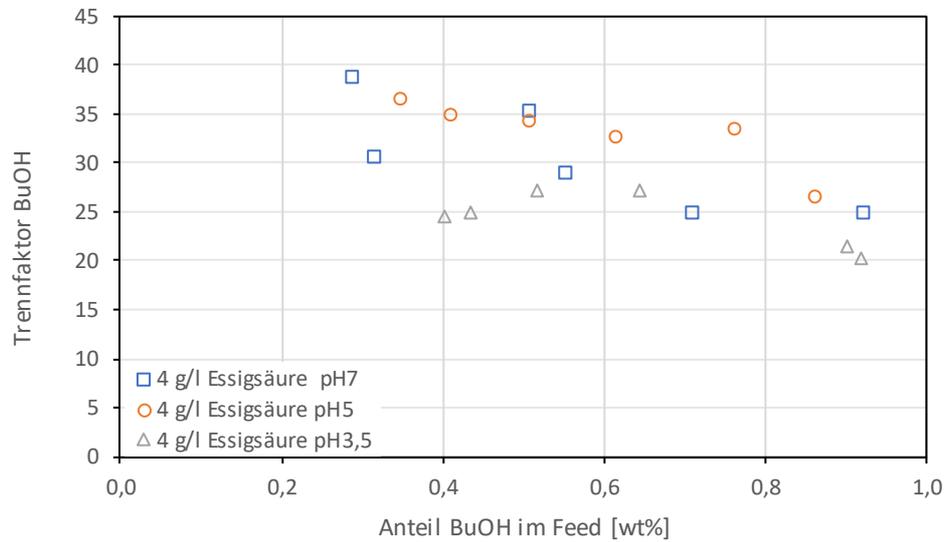


Abbildung 12-126: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Butanol (PDMS)

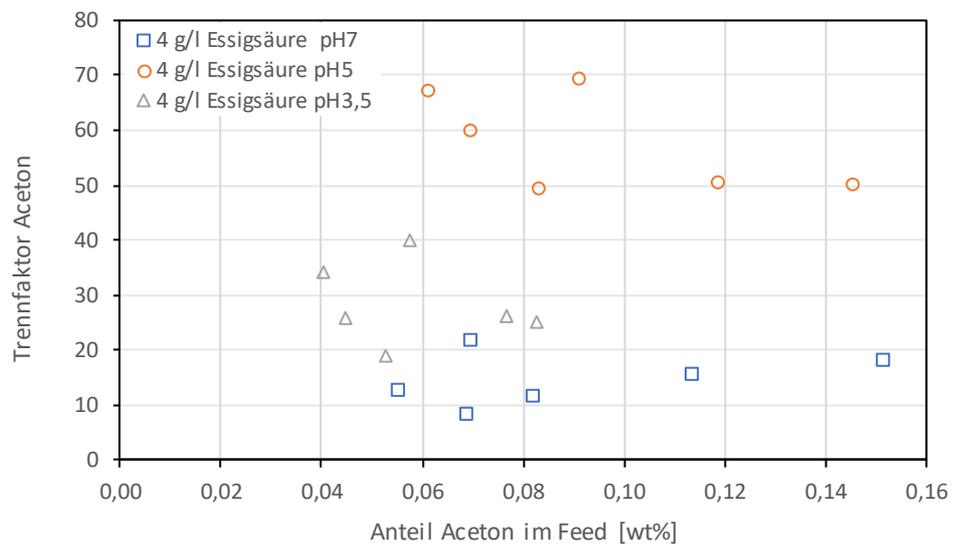


Abbildung 12-127: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Aceton (PDMS)

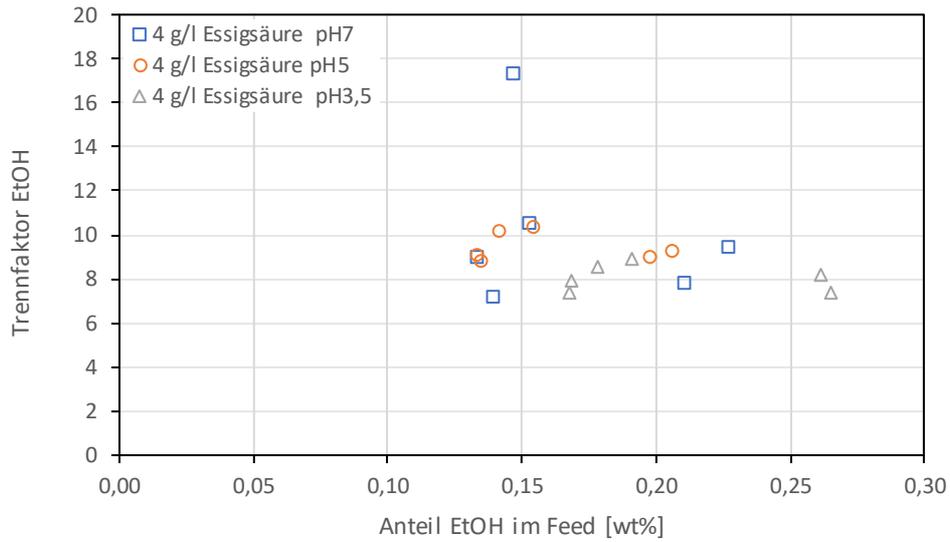


Abbildung 12-128: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Ethanol (PDMS)

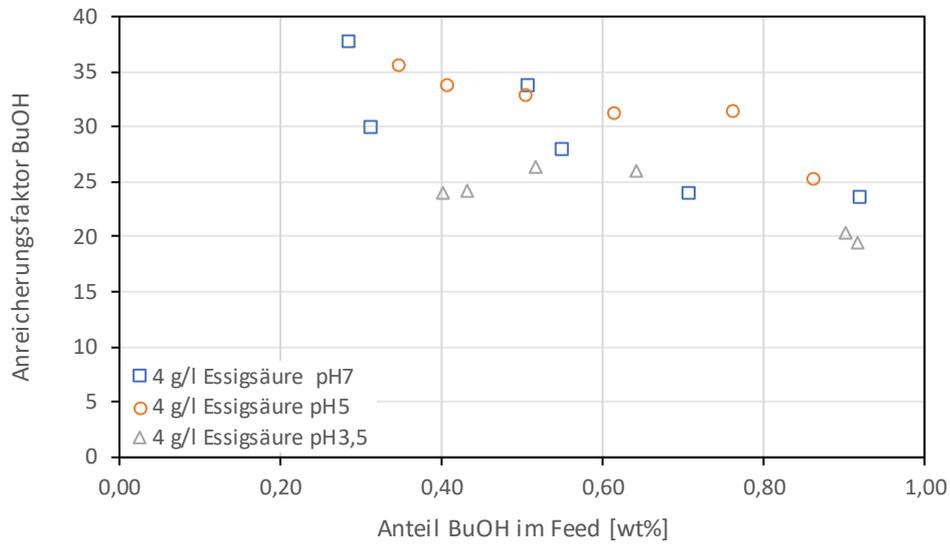


Abbildung 12-129: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Butanol (PDMS)

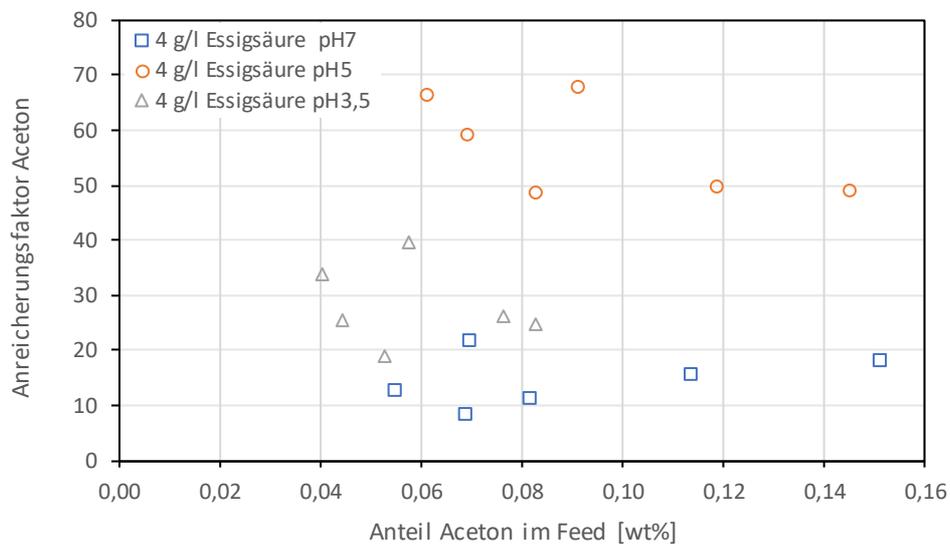


Abbildung 12-130: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Aceton (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

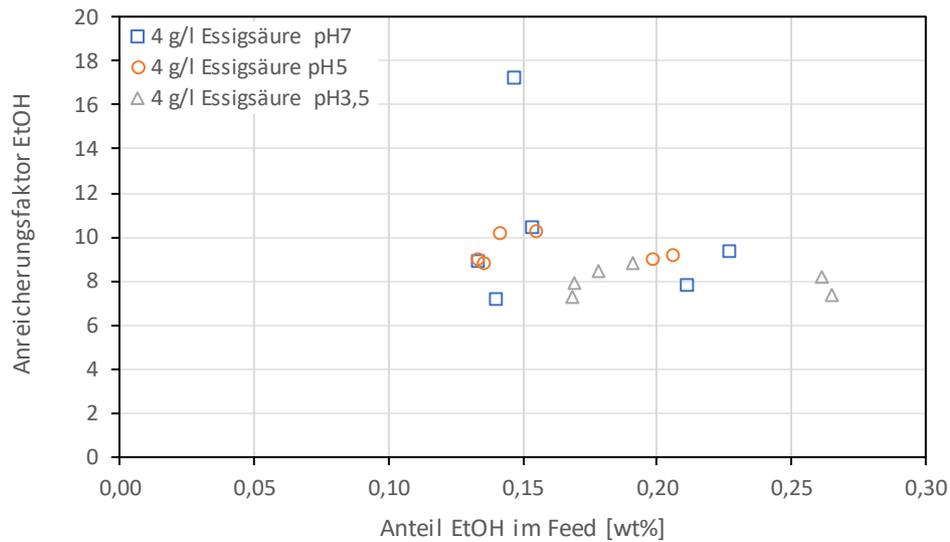


Abbildung 12-131: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungs faktor von Ethanol (PDMS)

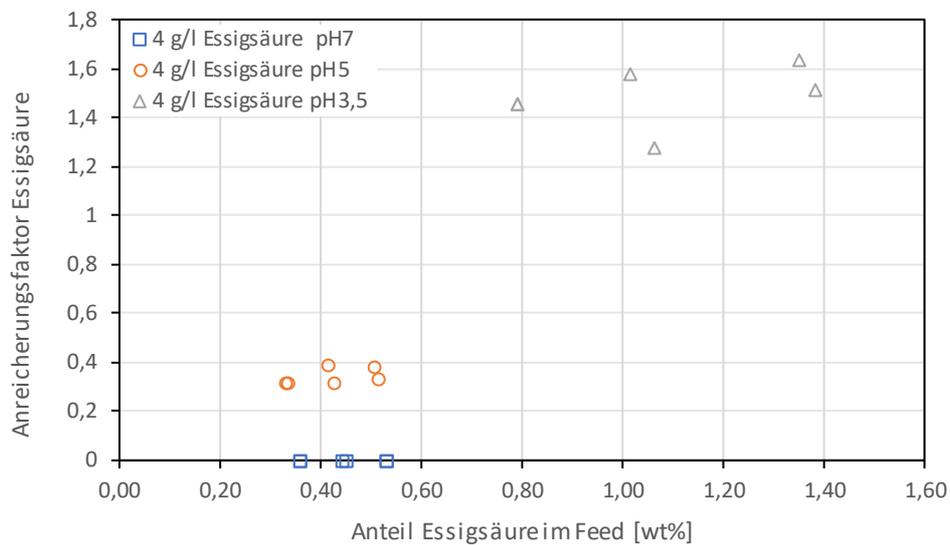


Abbildung 12-132: Einfluss der Essigsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungs faktor von Essigsäure (PDMS)

Tabelle 12-11: Einfluss von Essigsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungs faktors (PDMS)

Anreicherungs faktor					
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Essigsäure
Essigsäure pH7	29,49 \pm 5,57	14,76 \pm 4,78	10,13 \pm 3,65	0,96 \pm 0,01	0
Essigsäure pH5	31,41 \pm 3,54	56,38 \pm 8,86	9,38 \pm 0,65	0,94 \pm 0,02	0,34 \pm 0,03
Essigsäure pH3,5	23,4 \pm 2,86	28,16 \pm 7,32	7,97 \pm 0,61	0,96 \pm 0,01	1,48 \pm 0,13

12.11 Einfluss der Propionsäure auf die POMS Membran

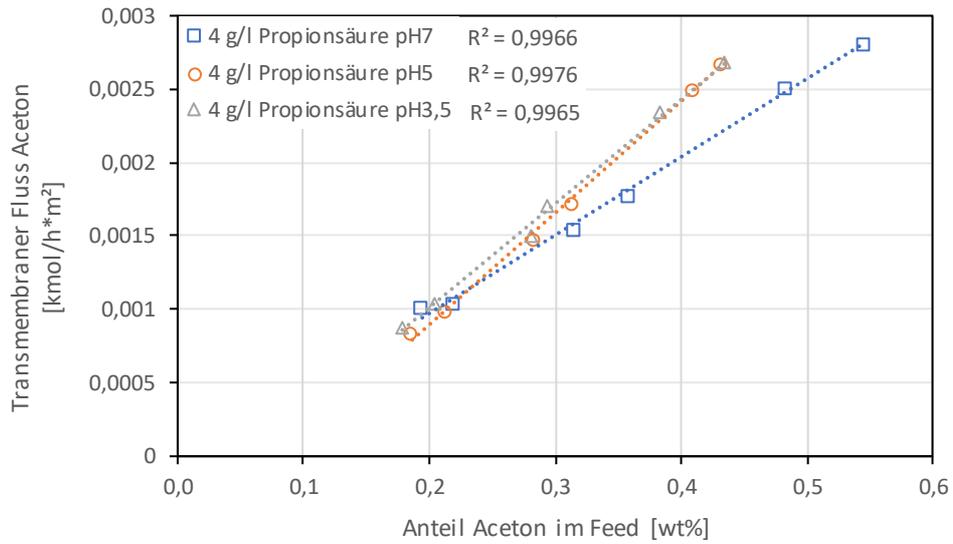


Abbildung 12-133: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Aceton (POMS)

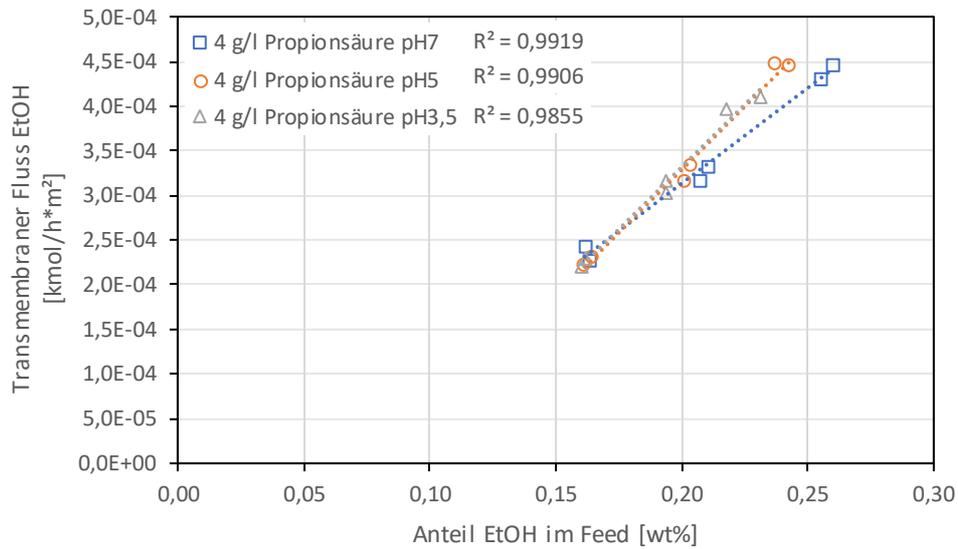


Abbildung 12-134: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Ethanol (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

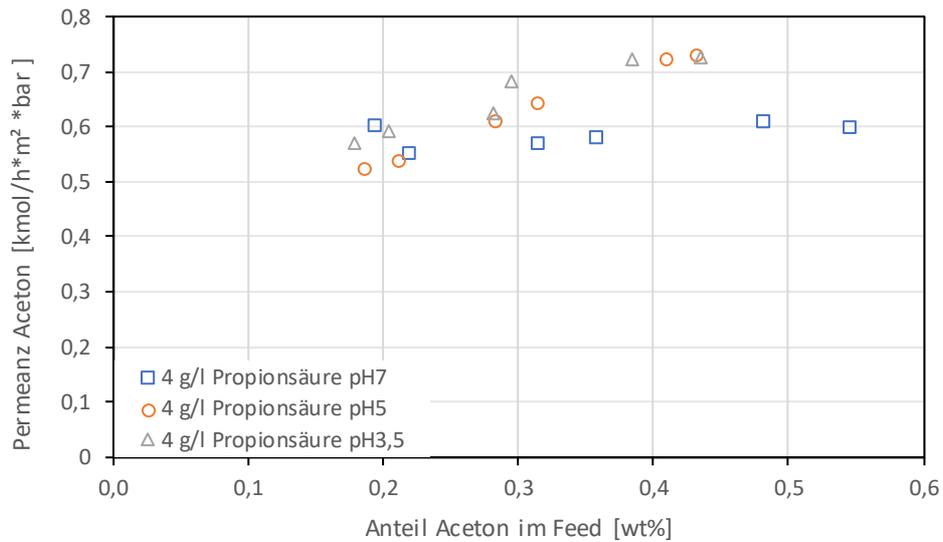


Abbildung 12-135: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Aceton (POMS)

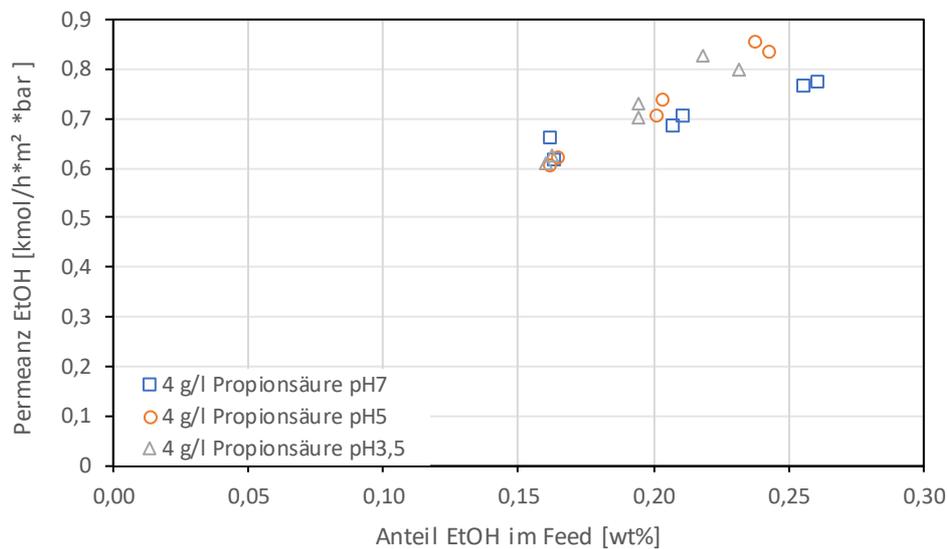


Abbildung 12-136: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Ethanol (POMS)

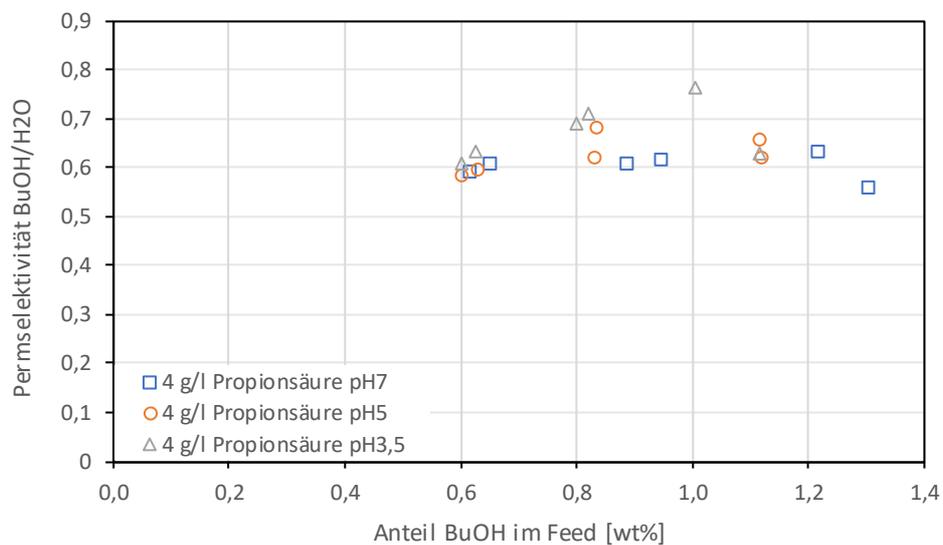


Abbildung 12-137: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeabilität von Butanol zu Wasser (POMS)

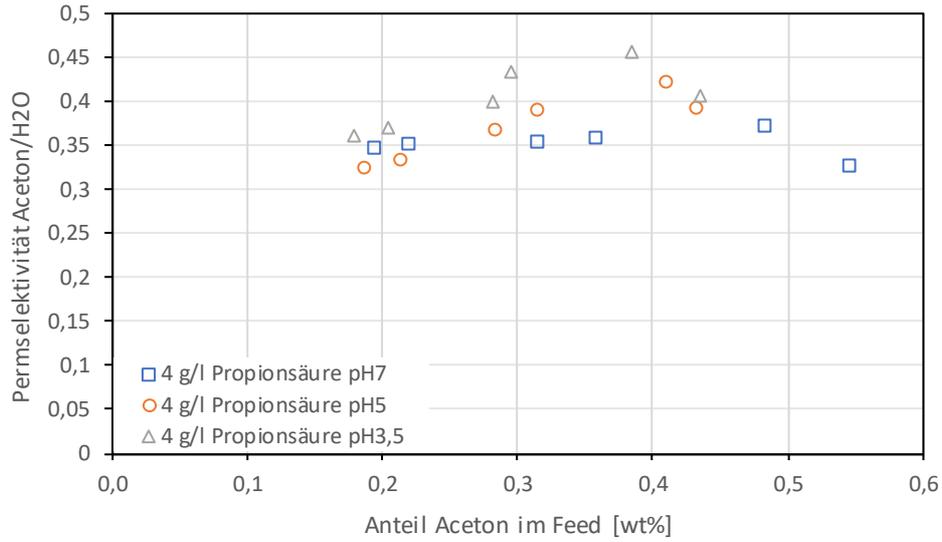


Abbildung 12-138: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeabilität von Aceton zu Wasser (POMS)

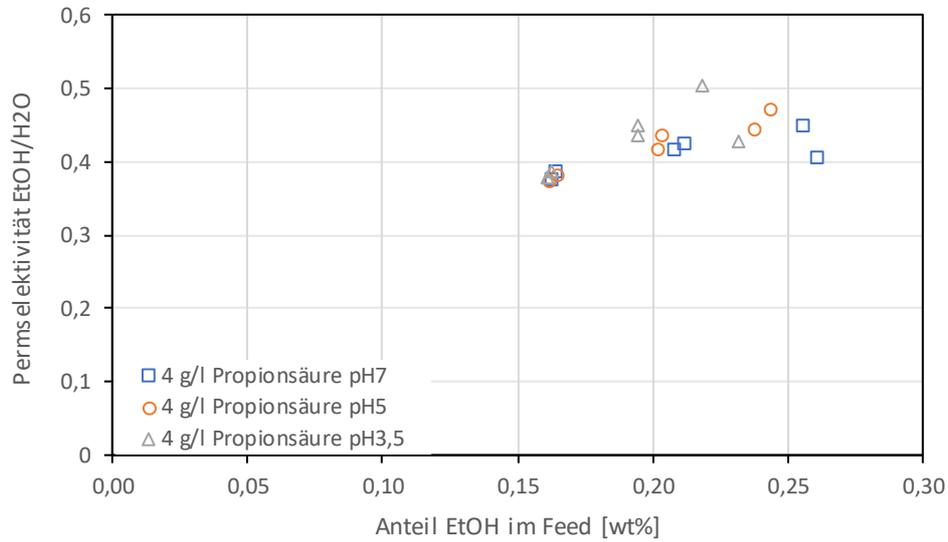


Abbildung 12-139: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeabilität von Ethanol zu Wasser (POMS)

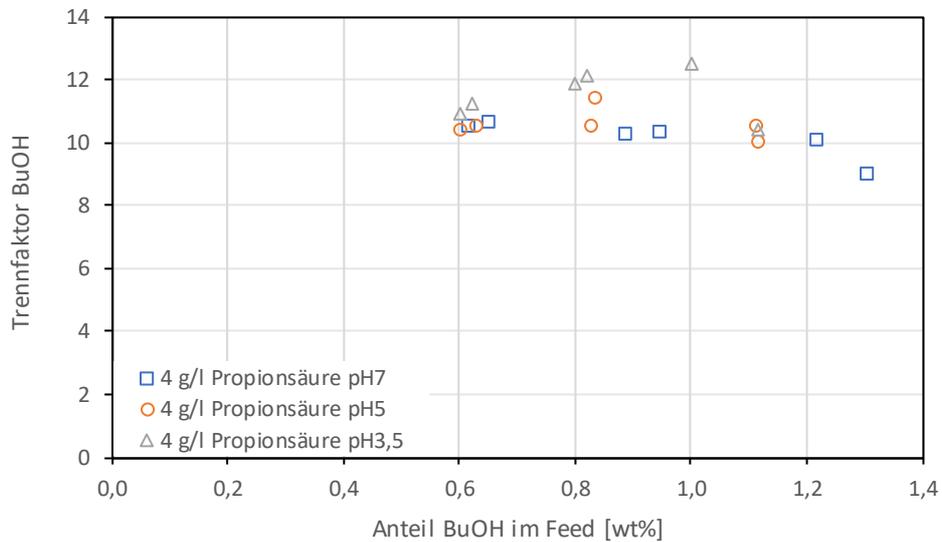


Abbildung 12-140: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Butanol (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

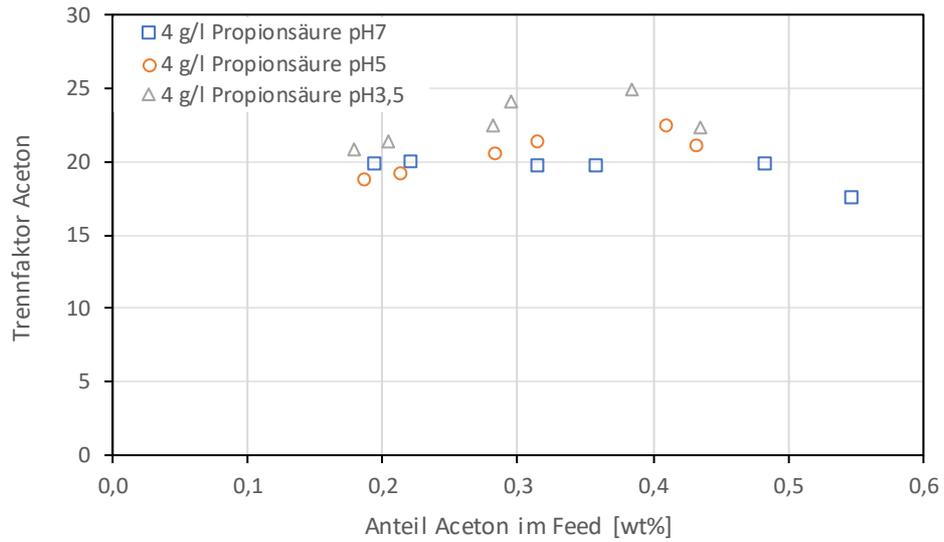


Abbildung 12-141: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Aceton (POMS)

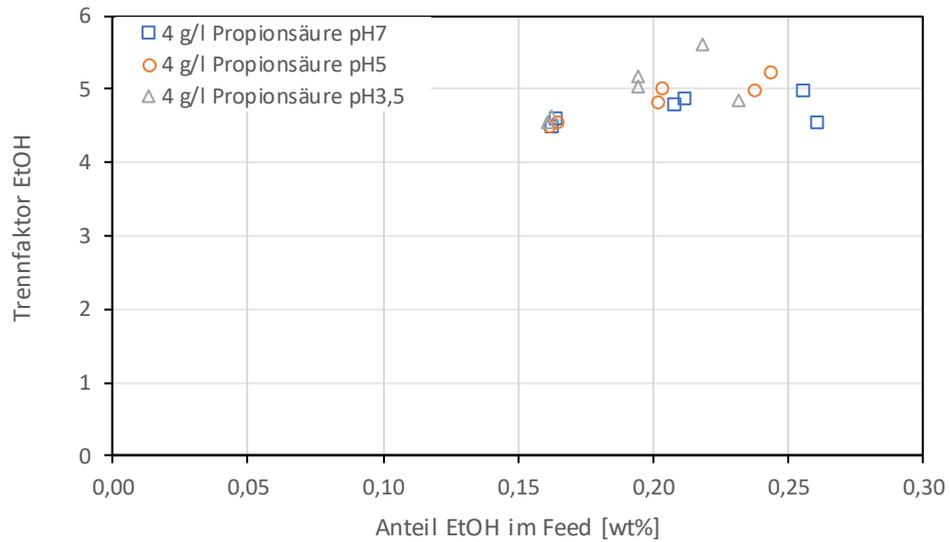


Abbildung 12-142: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Ethanol (POMS)

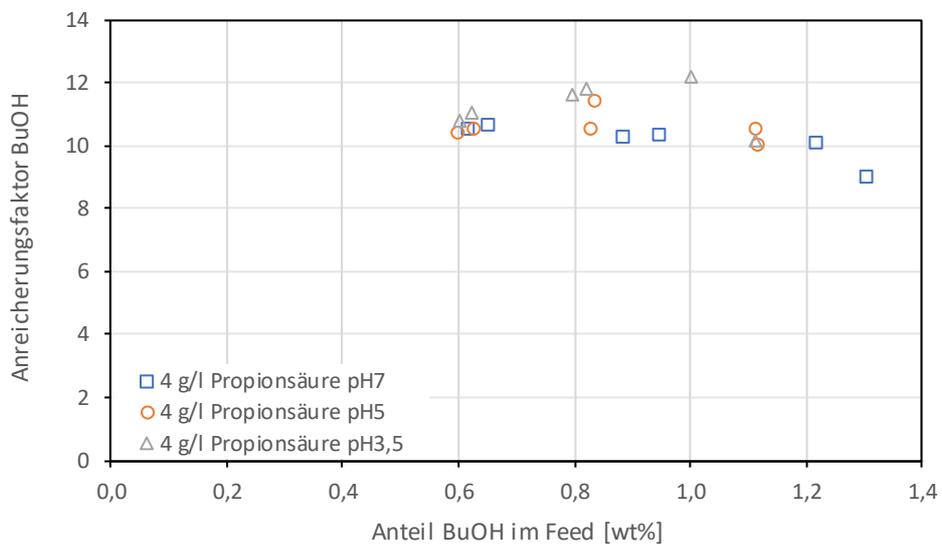


Abbildung 12-143: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Butanol (POMS)

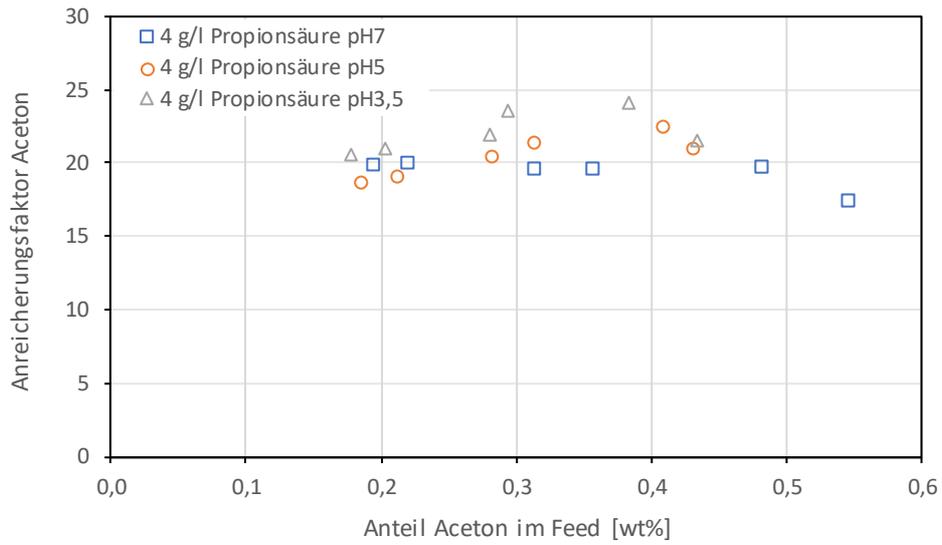


Abbildung 12-144: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungs faktor von Aceton (POMS)

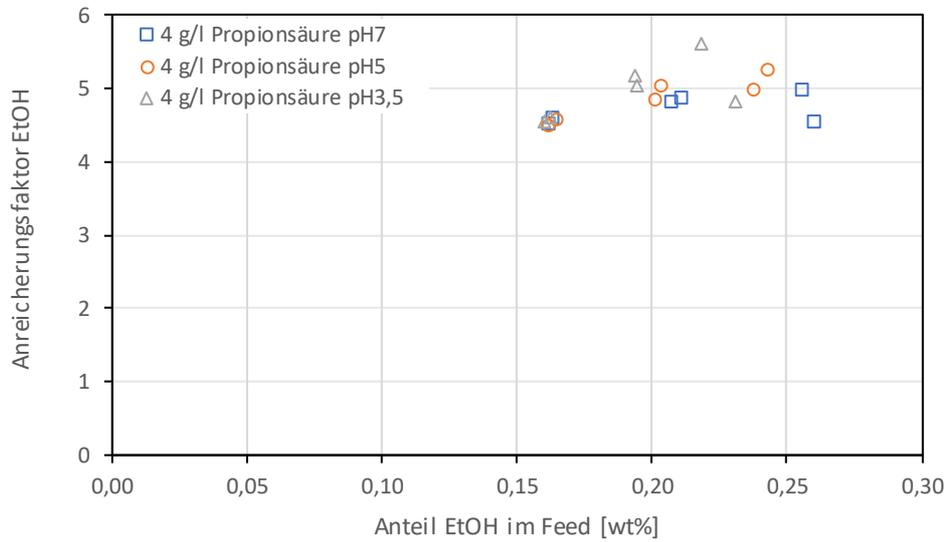


Abbildung 12-145: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungs faktor von Ethanol (POMS)

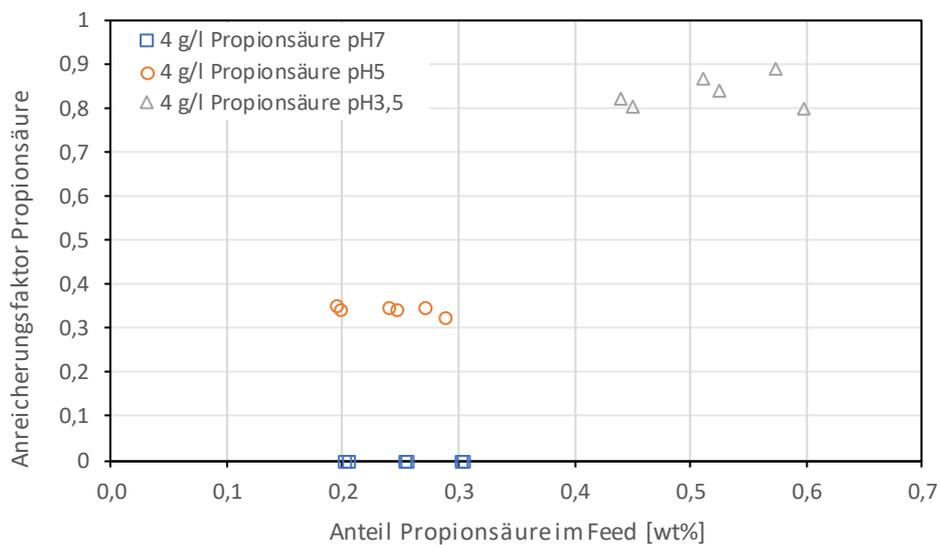


Abbildung 12-146: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungs faktor von Propionsäure (POMS)

Tabelle 12-12: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungsfaktors (POMS)

Anreicherungsfaktor					
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Propionsäure
Propionsäure pH7	10,03 \pm 0,62	19,13 \pm 1,01	4,72 \pm 0,19	0,96 \pm 0,01	0 \pm 0
Propionsäure pH5	10,46 \pm 0,46	20,24 \pm 1,28	4,85 \pm 0,29	0,96 \pm 0,01	0,34 \pm 0,01
Propionsäure pH3,5	11,13 \pm 0,72	21,82 \pm 1,31	4,96 \pm 0,39	0,96 \pm 0,01	0,83 \pm 0,03

12.12 Einfluss der Propionsäure auf die PDMS Membran

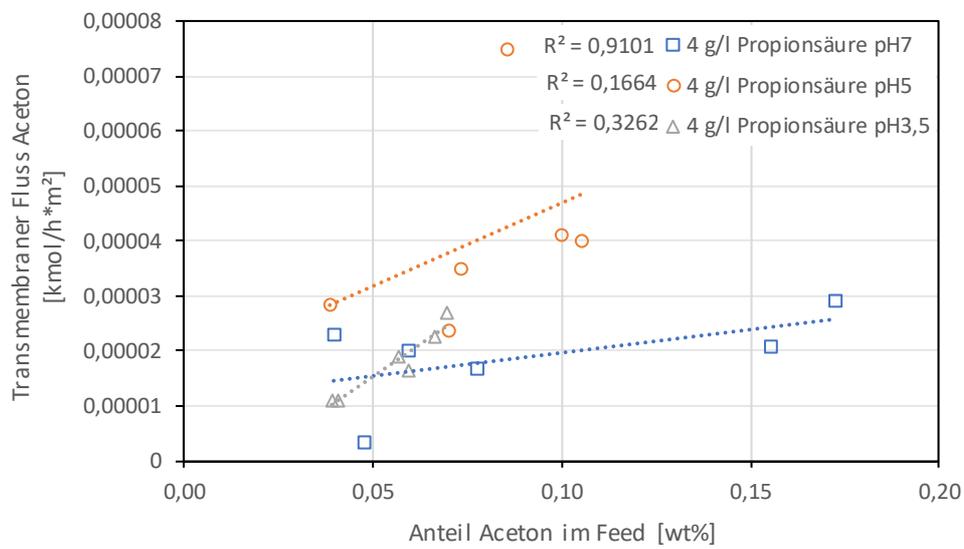


Abbildung 12-147: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Aceton (PDMS)

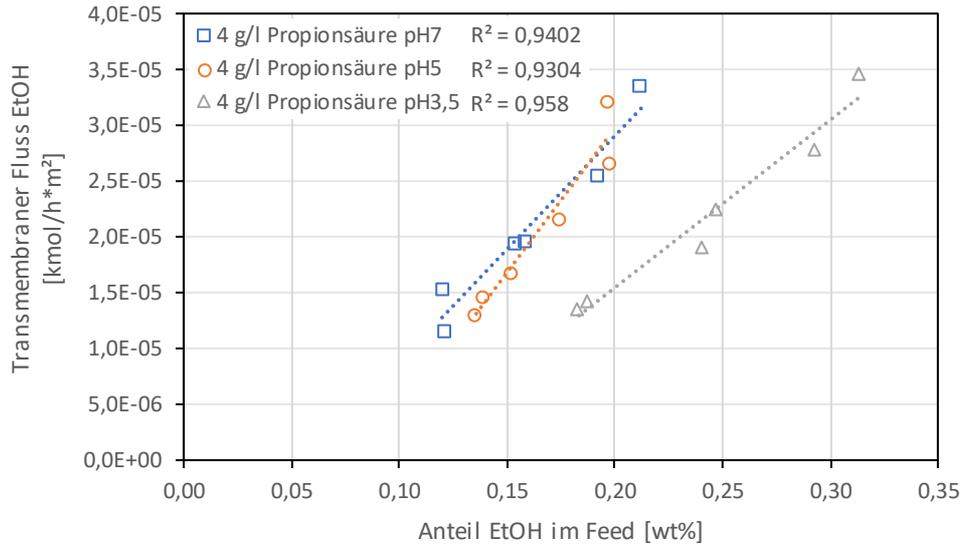


Abbildung 12-148: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den transmembranen Fluss von Ethanol (PDMS)

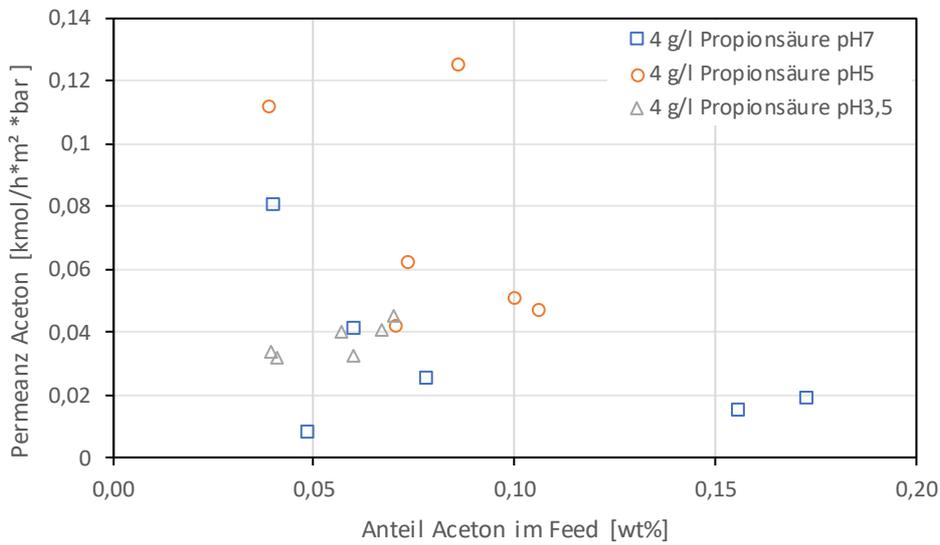


Abbildung 12-149: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Aceton (PDMS)

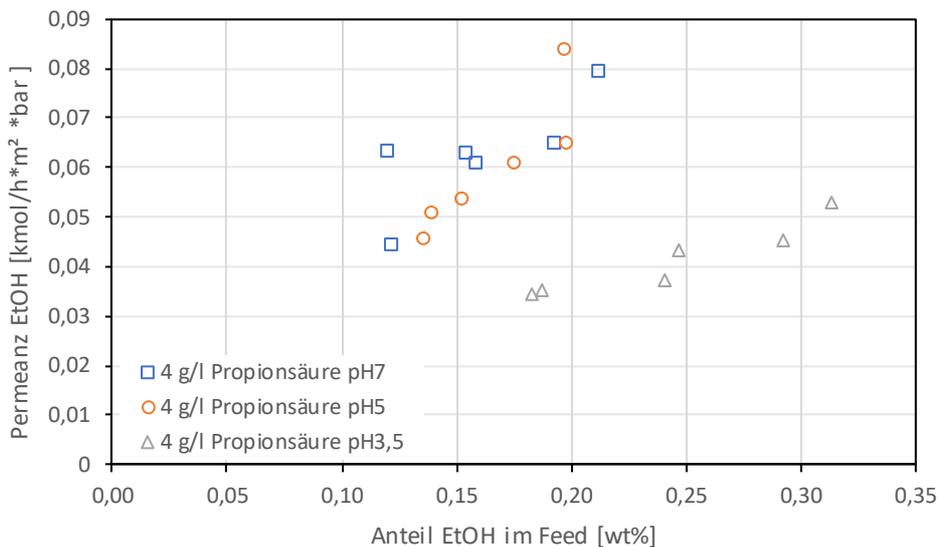


Abbildung 12-150: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeanz von Ethanol (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

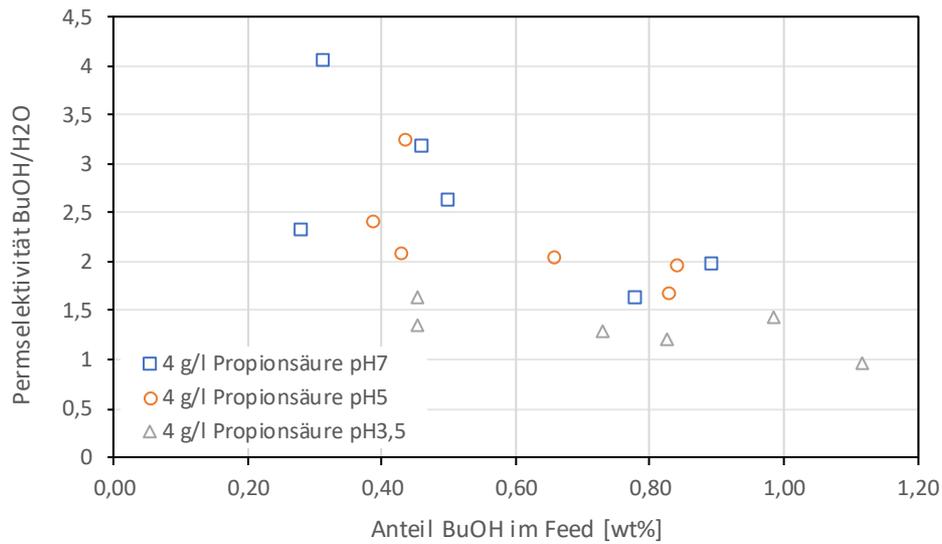


Abbildung 12-151: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeabilität von Butanol zu Wasser (PDMS)

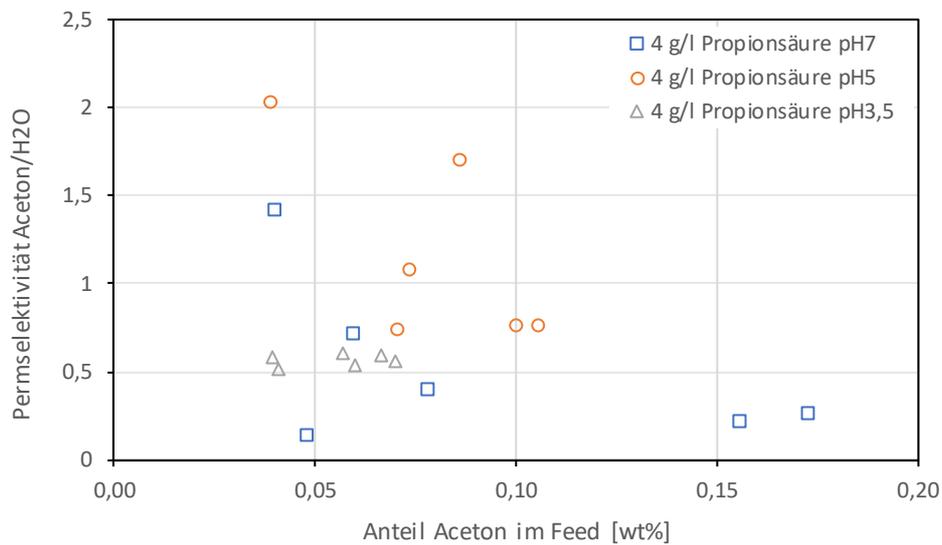


Abbildung 12-152: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeabilität von Aceton zu Wasser (PDMS)

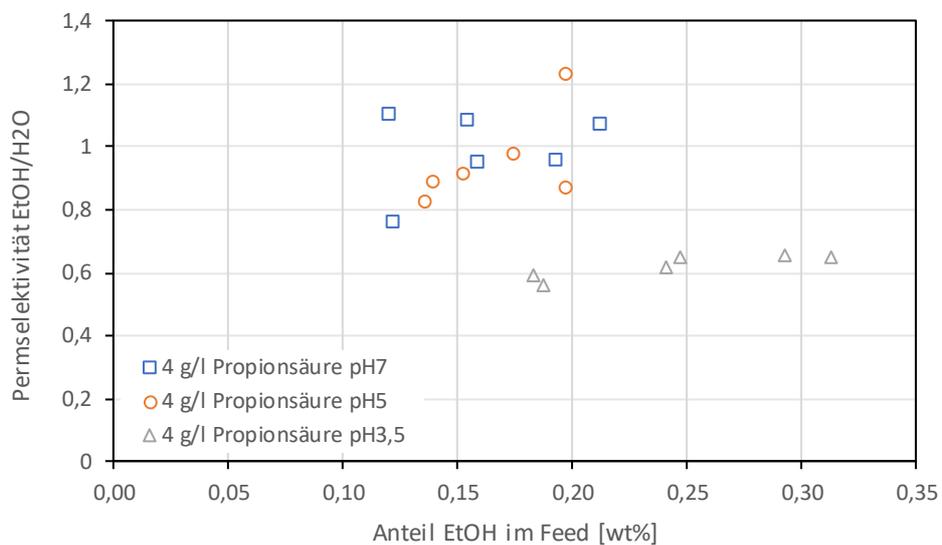


Abbildung 12-153: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf die Permeabilität von Ethanol zu Wasser (PDMS)

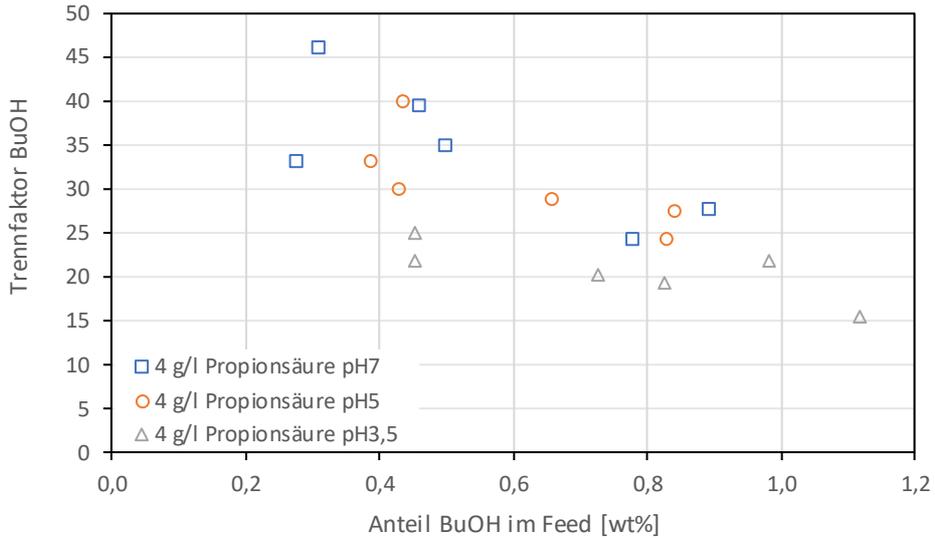


Abbildung 12-154: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Butanol (PDMS)

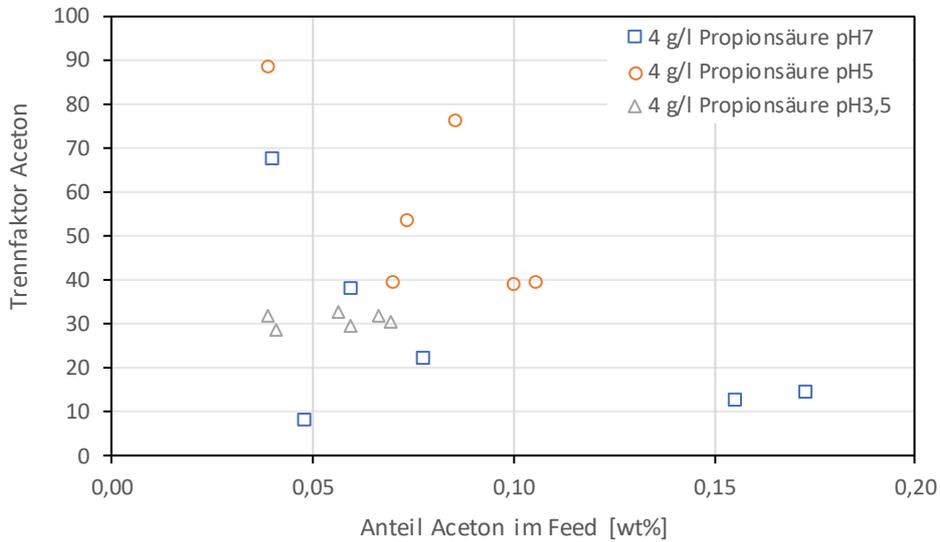


Abbildung 12-155: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Aceton (PDMS)

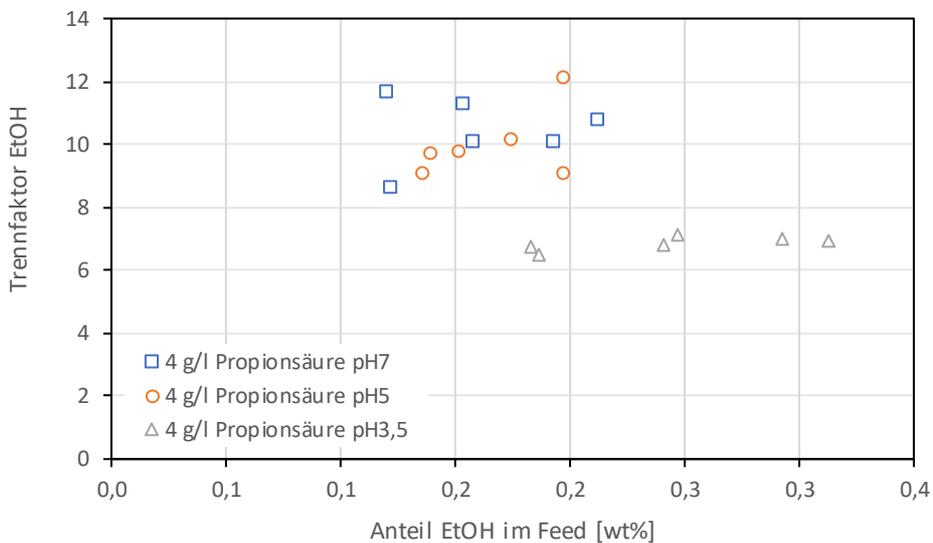


Abbildung 12-156: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Trennfaktor von Ethanol (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

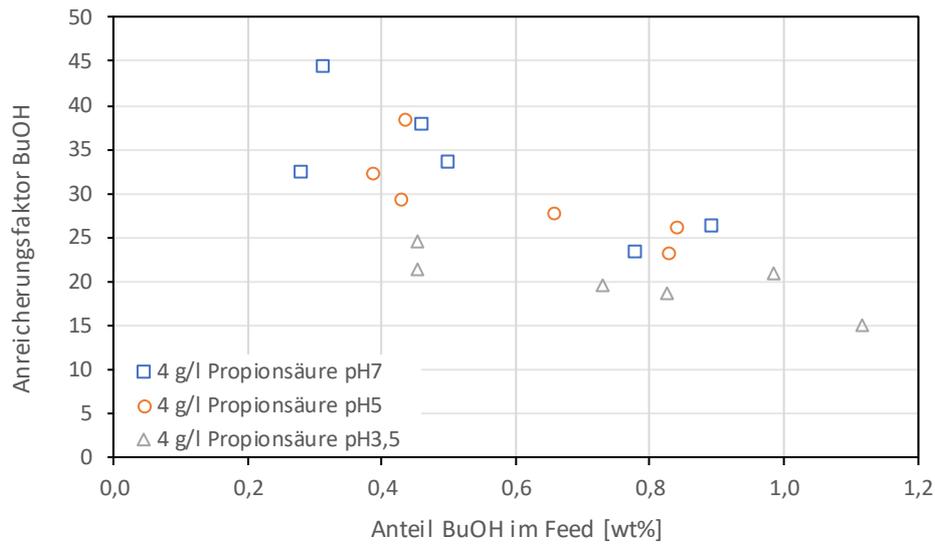


Abbildung 12-157: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Butanol (PDMS)

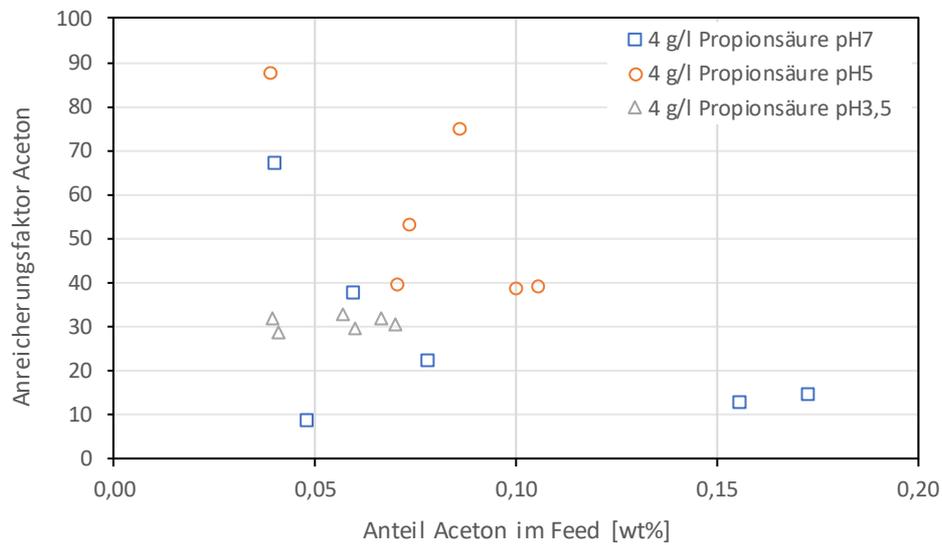


Abbildung 12-158: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Aceton (PDMS)

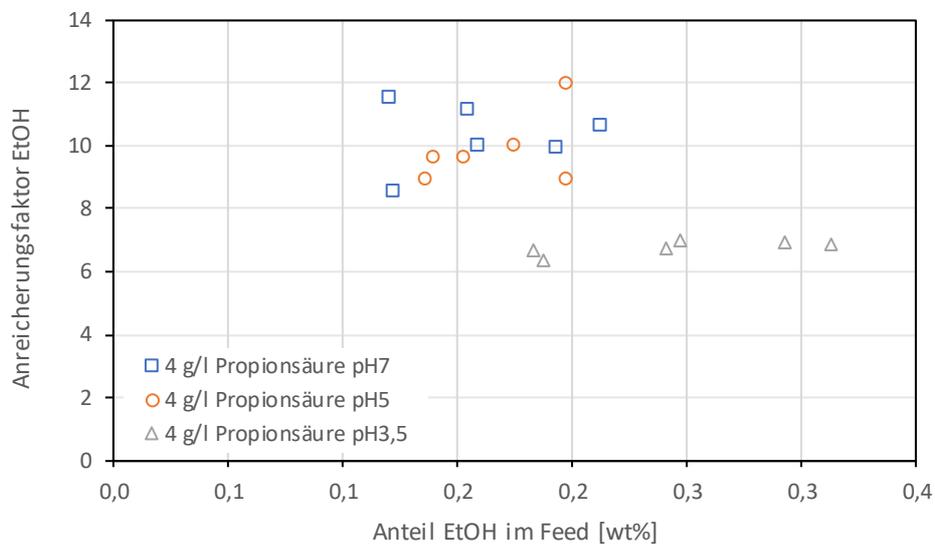


Abbildung 12-159: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungsfaktor von Ethanol (PDMS)

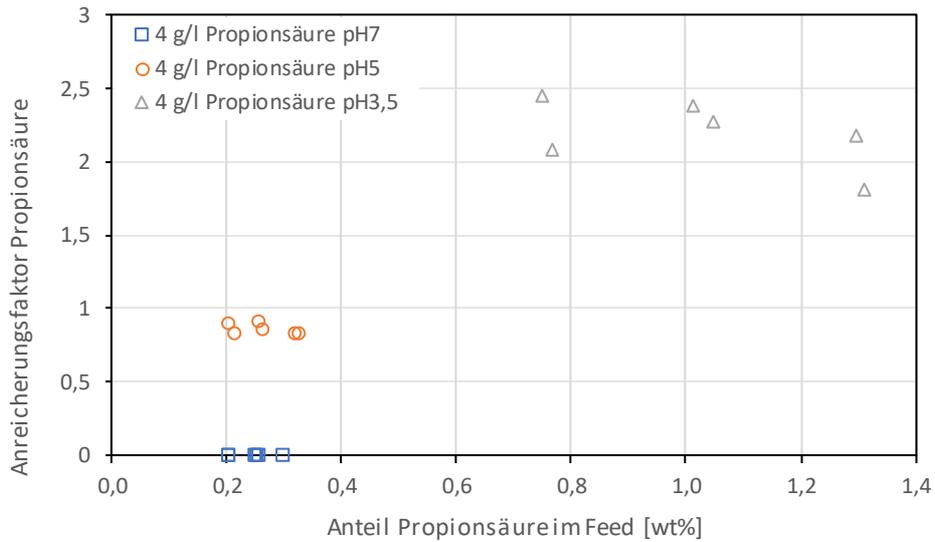


Abbildung 12-160: Einfluss der Propionsäure und des pH-Werts auf den Anreicherungs-faktor von Propionsäure (PDMS)

Tabelle 12-13: Einfluss von Propionsäure und des pH-Werts auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungs-faktors (PDMS)

Anreicherungs-faktor					
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Propionsäure
Propionsäure pH7	32,87 \pm 7,63	27,04 \pm 21,93	10,35 \pm 1,06	0,95 \pm 0,01	0 \pm 0
Propionsäure pH5	29,2 \pm 5,29	54,93 \pm 20,8	9,91 \pm 1,11	0,94 \pm 0,01	0,85 \pm 0,04
Propionsäure pH3,5	19,83 \pm 3,16	30,67 \pm 1,52	6,78 \pm 0,23	0,95 \pm 0,01	2,18 \pm 0,23

12.13 Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die POMS Membran

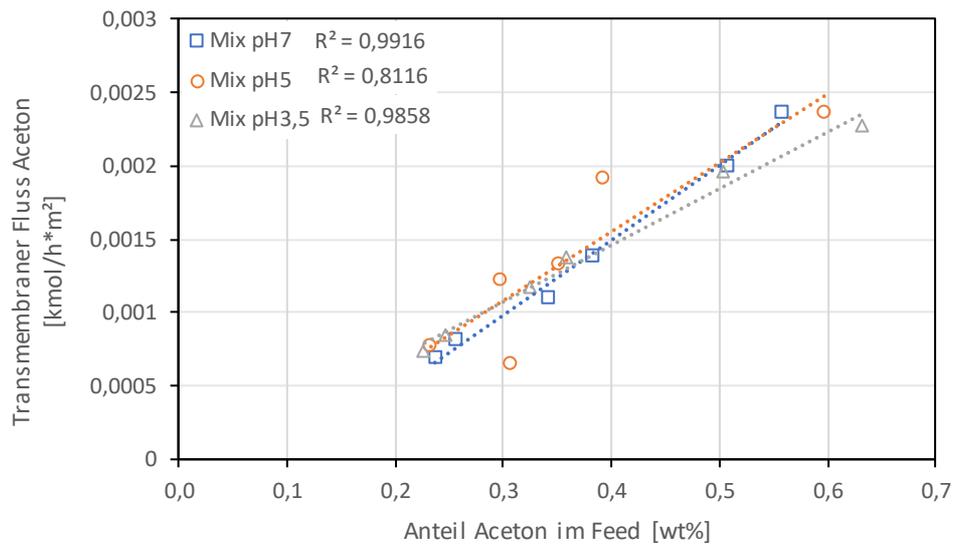


Abbildung 12-161: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den transmembranen Fluss von Aceton (POMS)

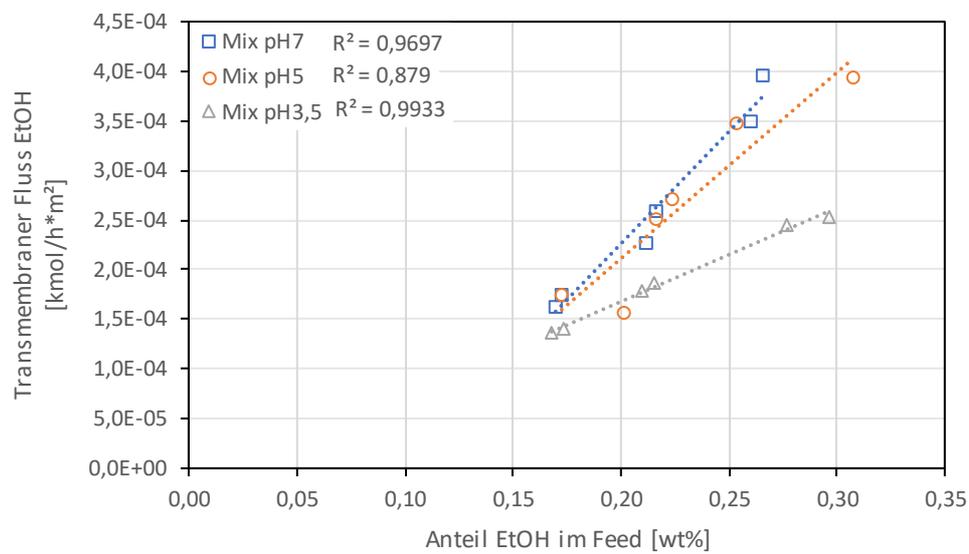


Abbildung 12-162: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den transmembranen Fluss von Butanol (POMS)

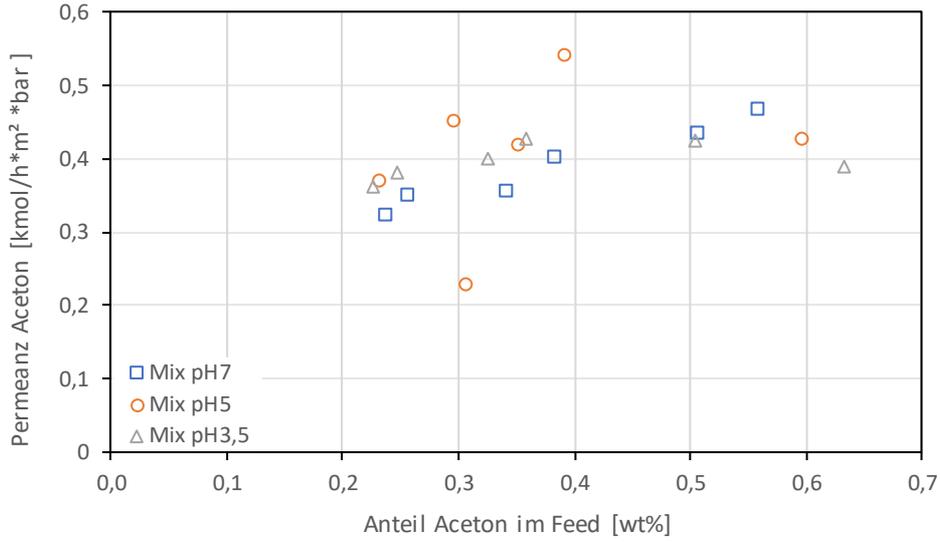


Abbildung 12-163: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die Permeanz von Aceton (POMS)

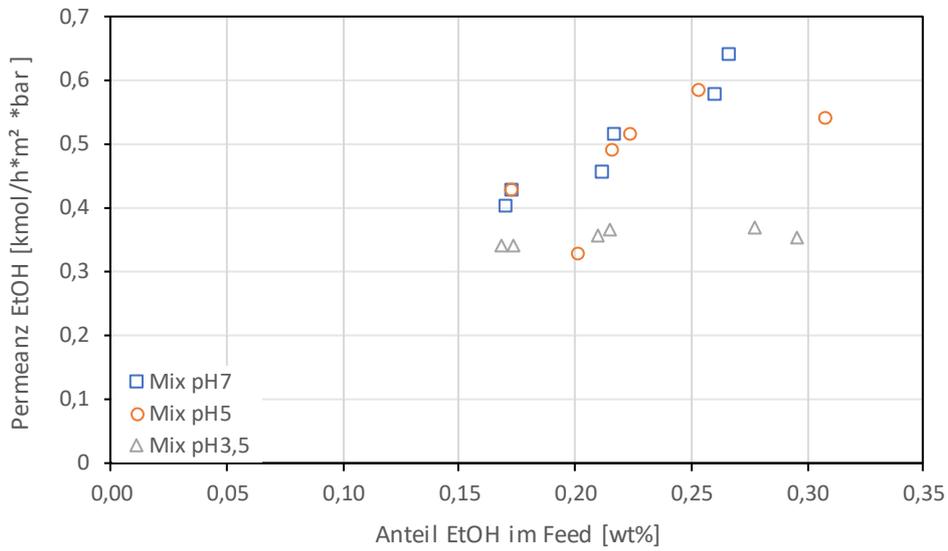


Abbildung 12-164: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die Permeanz von Ethanol (POMS)

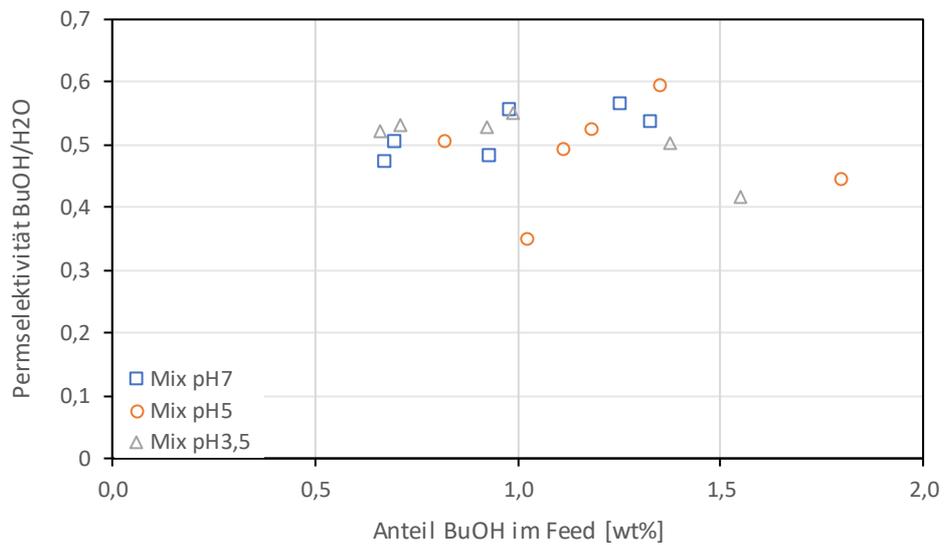


Abbildung 12-165: Permeabilität von Butanol zu Wasser in der synthetischen Fermentationsbrühe (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

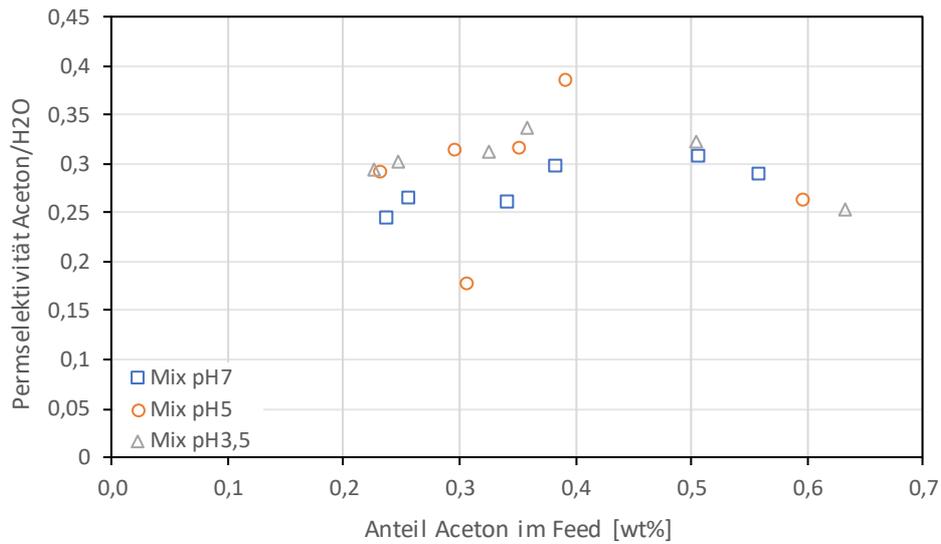


Abbildung 12-166: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die Permeabilität von Aceton zu Wasser (POMS)

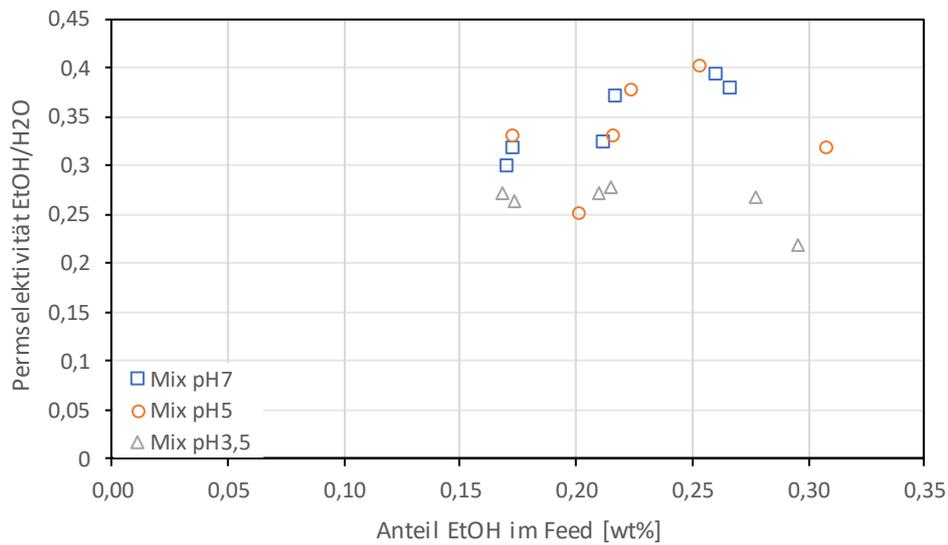


Abbildung 12-167: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die Permeabilität von Ethanol zu Wasser (POMS)

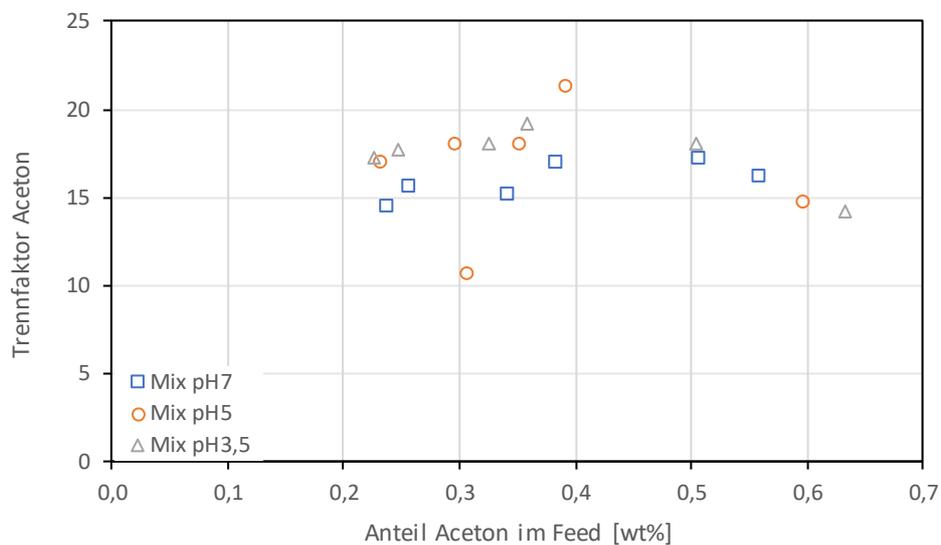


Abbildung 12-168: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Trennfaktor von Aceton (POMS)

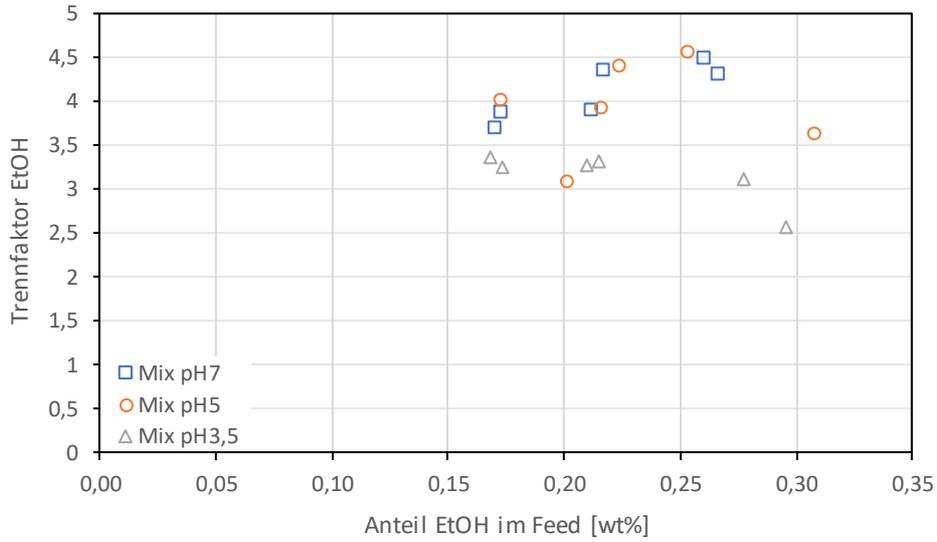


Abbildung 12-169: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Trennfaktor von Ethanol (POMS)

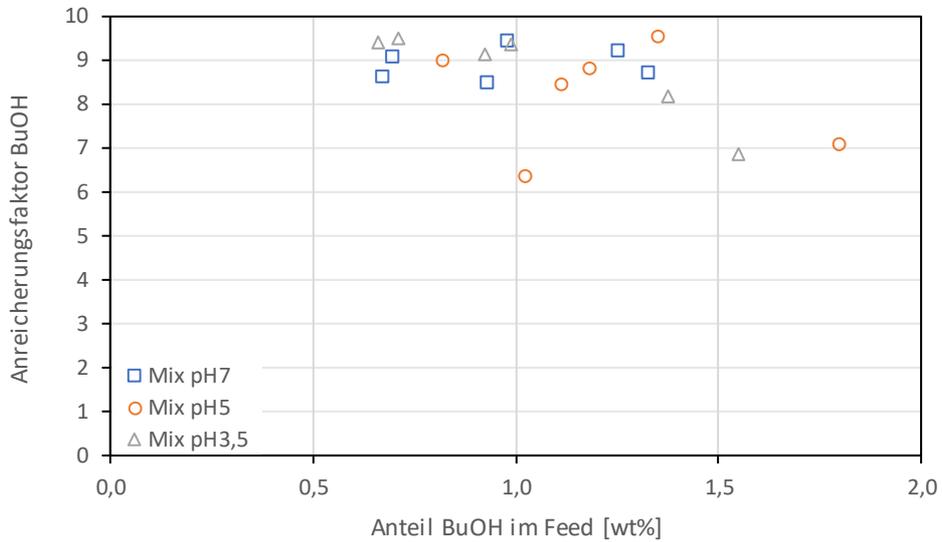


Abbildung 12-170: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungs faktor von Butanol (POMS)

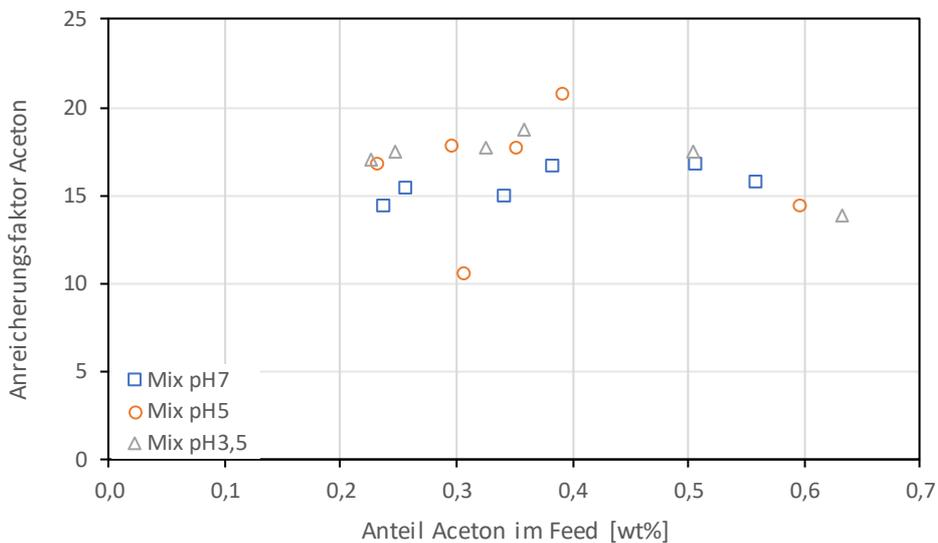


Abbildung 12-171: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungs faktor von Aceton (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

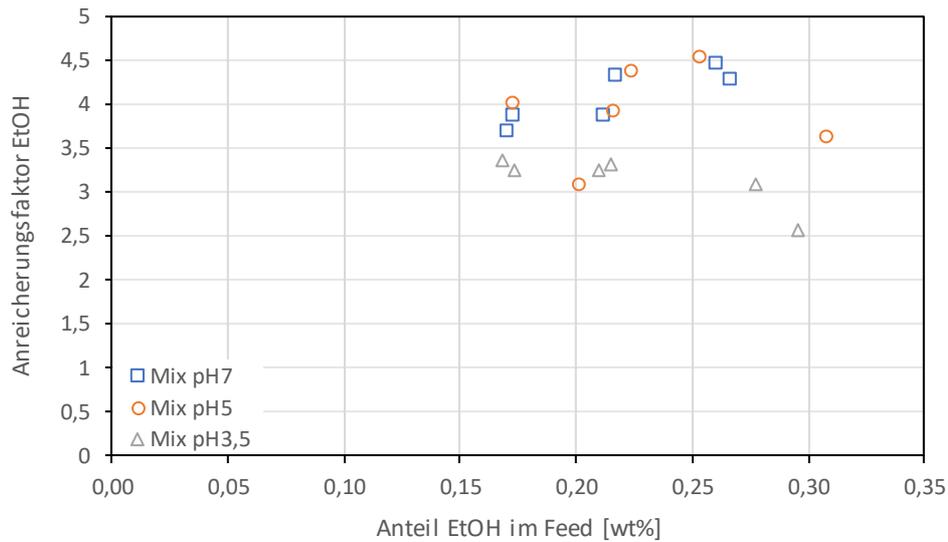


Abbildung 12-172: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungsfaktor von Ethanol (POMS)

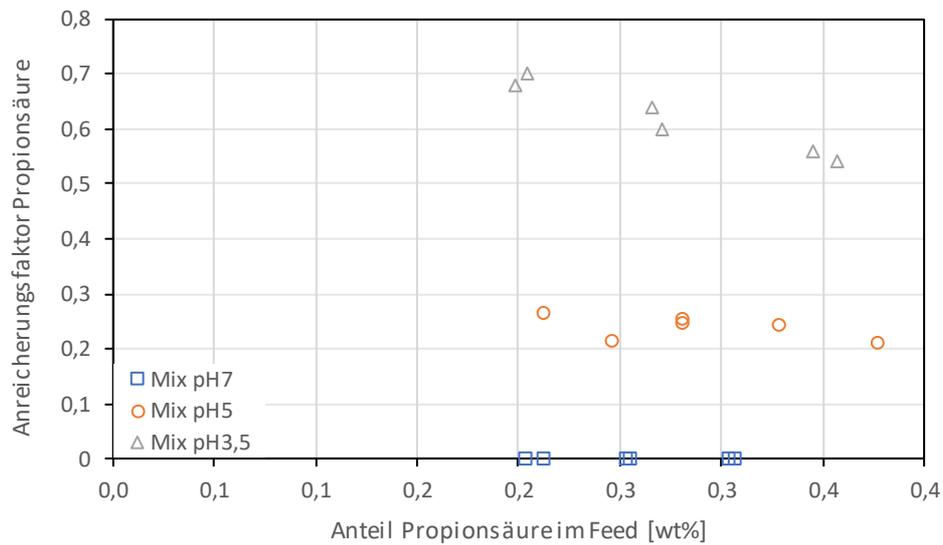


Abbildung 12-173: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungsfaktor von Propionsäure (POMS)

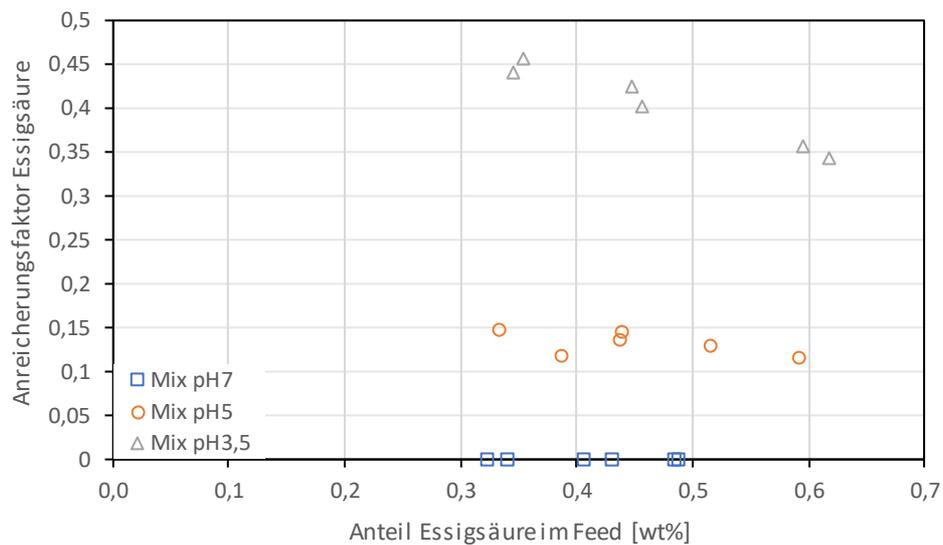


Abbildung 12-174: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungsfaktor von Essigsäure (POMS)

Tabelle 12-14: Einfluss von der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungsfaktors (POMS)

Anreicherungsfaktor						
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Essigsäure	Propionsäure
Mix pH7	8,8 \pm 0,37	15,44 \pm 0,88	4,1 \pm 0,31	0,97 \pm 0,01	0 \pm 0	0 \pm 0
Mix pH5	8,08 \pm 1,19	16,09 \pm 3,4	3,93 \pm 0,53	0,96 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,24 \pm 0,02
Mix pH3,5	8,61 \pm 1,06	16,78 \pm 1,66	3,14 \pm 0,3	0,97 \pm 0,01	0,4 \pm 0,05	0,61 \pm 0,07

12.14 Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die PDMS Membran

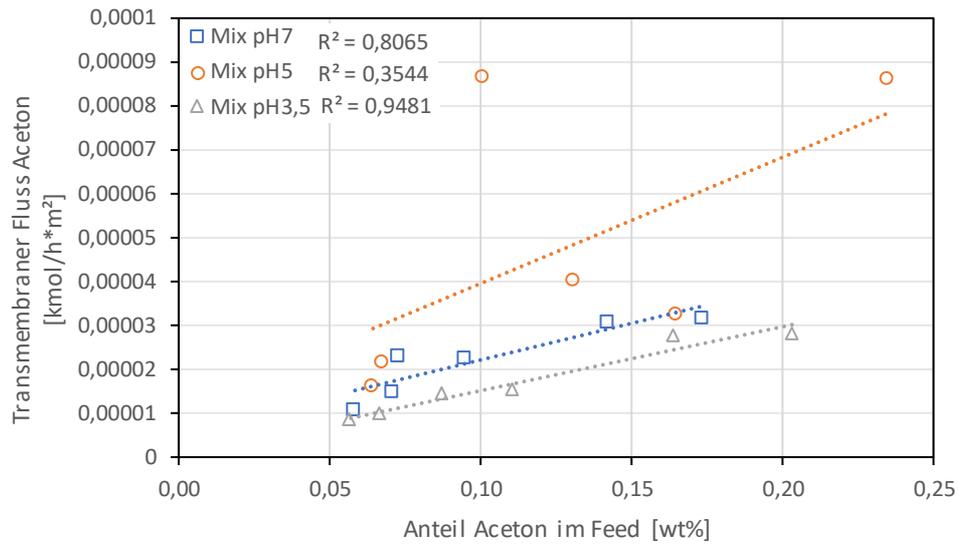


Abbildung 12-175: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den transmembranen Fluss von Aceton (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

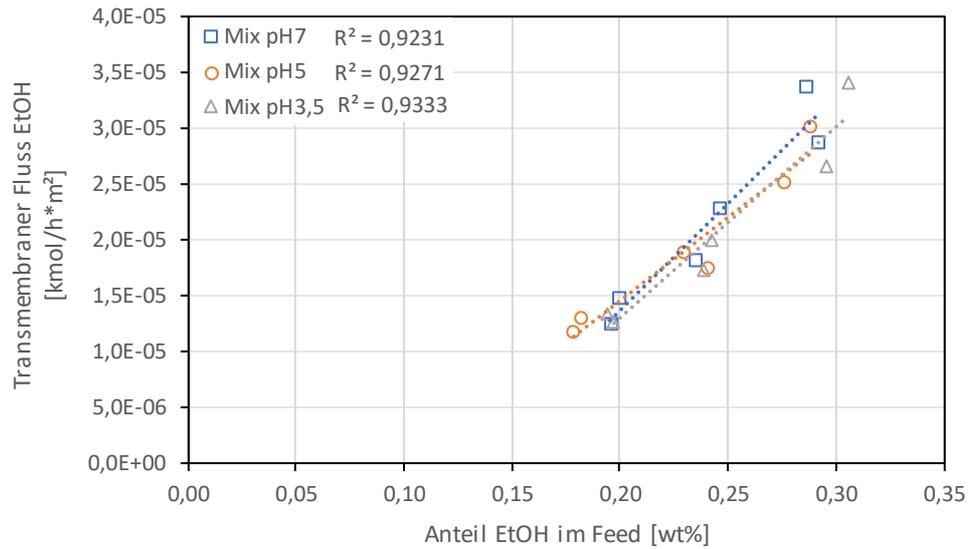


Abbildung 12-176: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den transmembranen Fluss von Ethanol (PDMS)

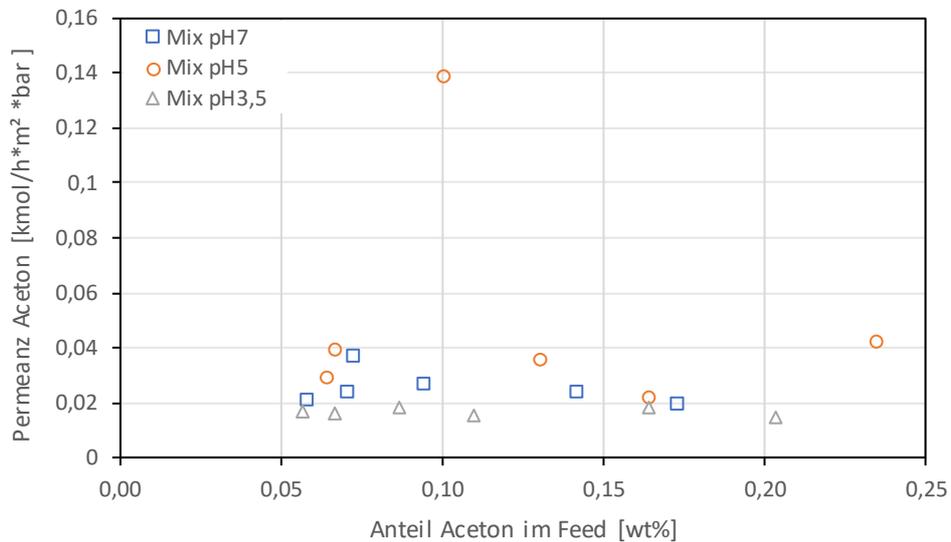


Abbildung 12-177: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die Permeanz von Aceton (PDMS)

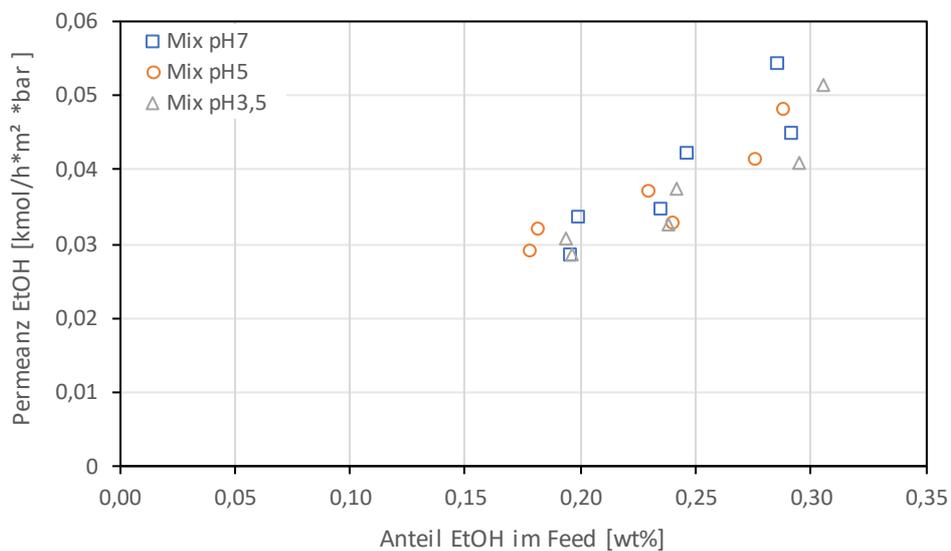


Abbildung 12-178: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die Permeanz von Ethanol (PDMS)

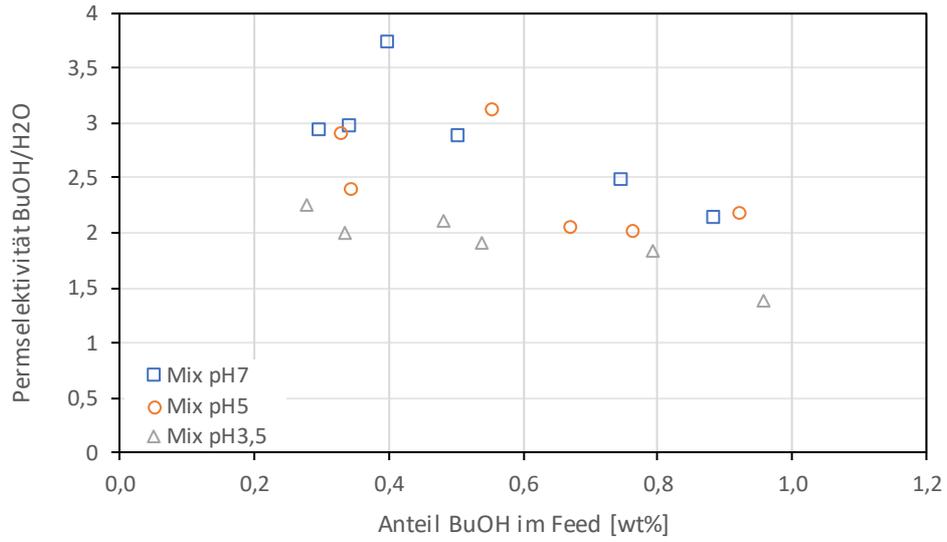


Abbildung 12-179: Permeabilität von Butanol in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

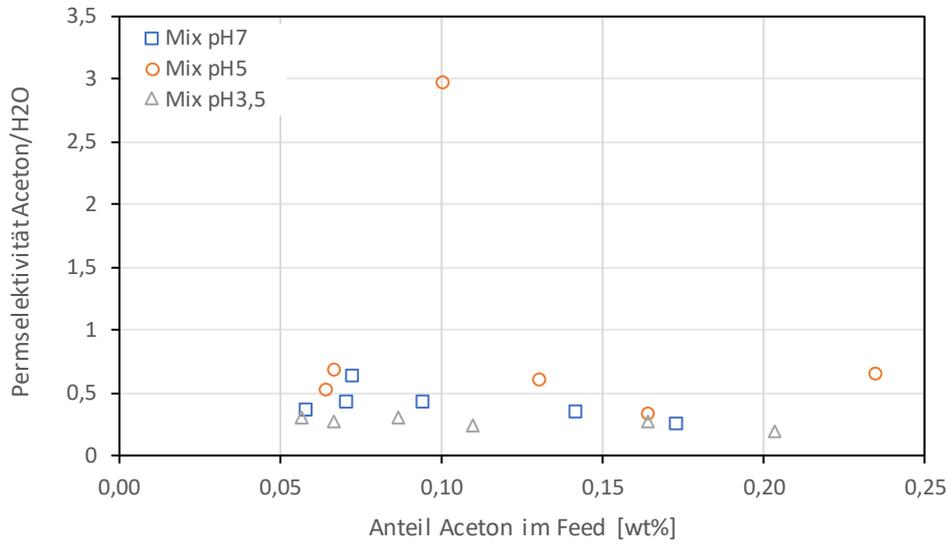


Abbildung 12-180: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die Permeabilität von Aceton (PDMS)

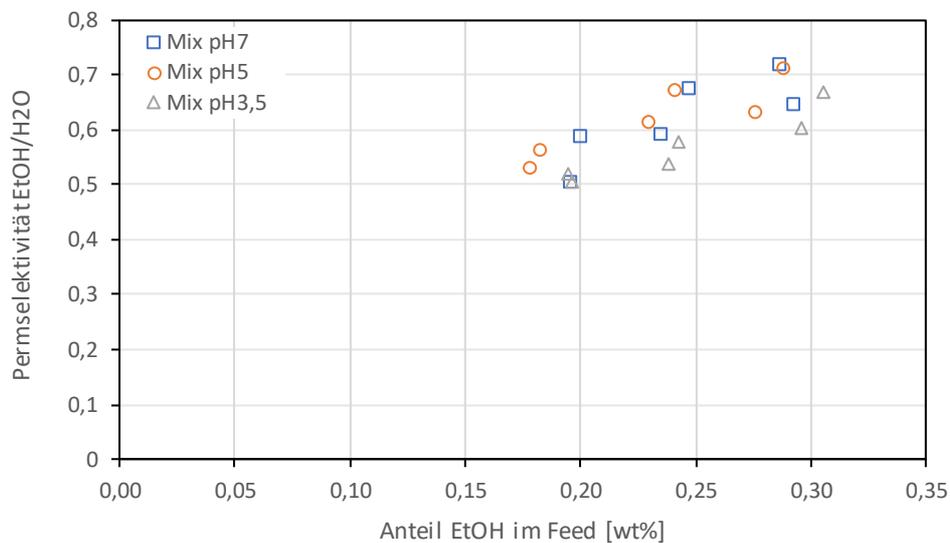


Abbildung 12-181: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf die Permeabilität von Ethanol (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

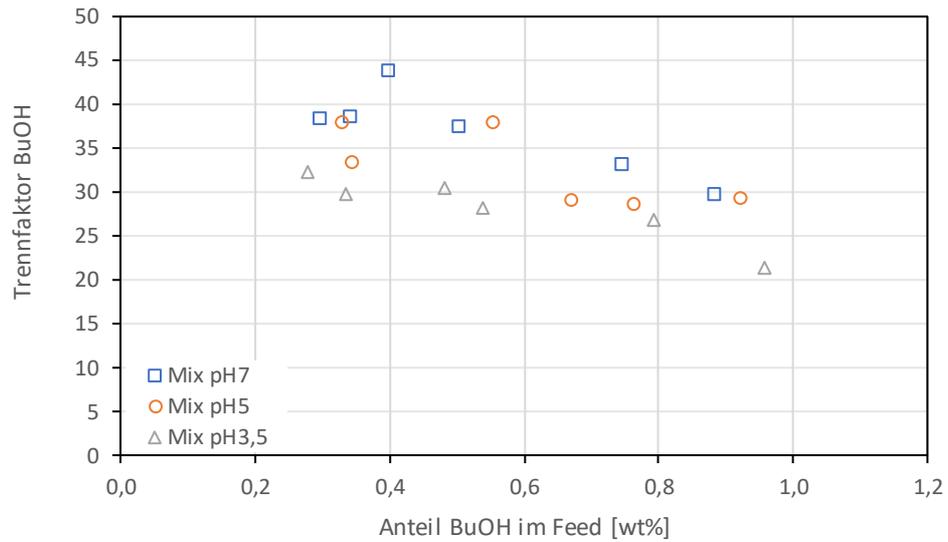


Abbildung 12-182: Trennfaktor von Butanol in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

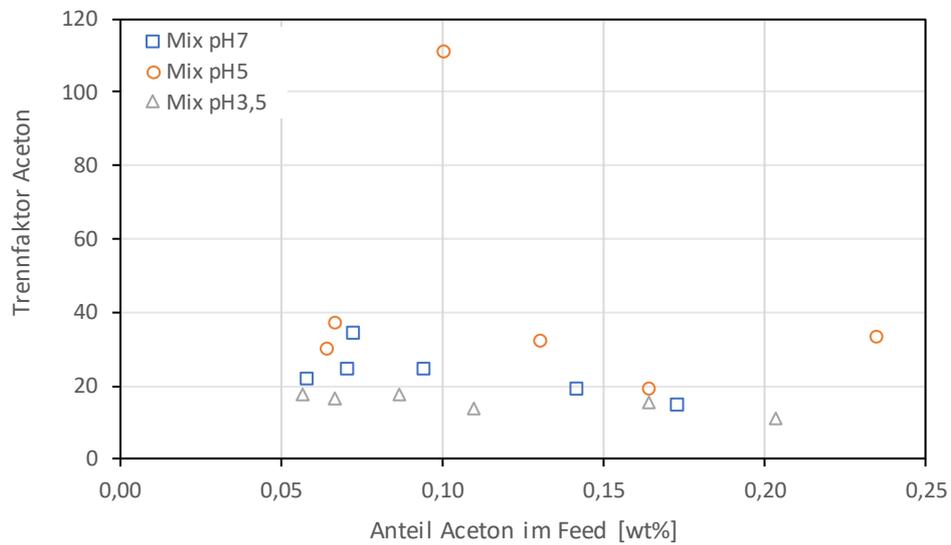


Abbildung 12-183: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Trennfaktor von Aceton (PDMS)

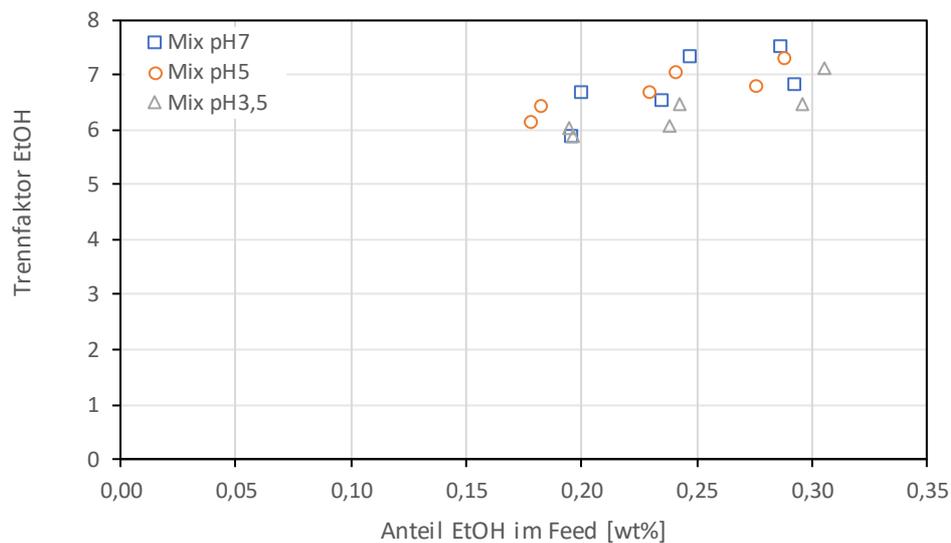


Abbildung 12-184: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Trennfaktor von Ethanol (PDMS)

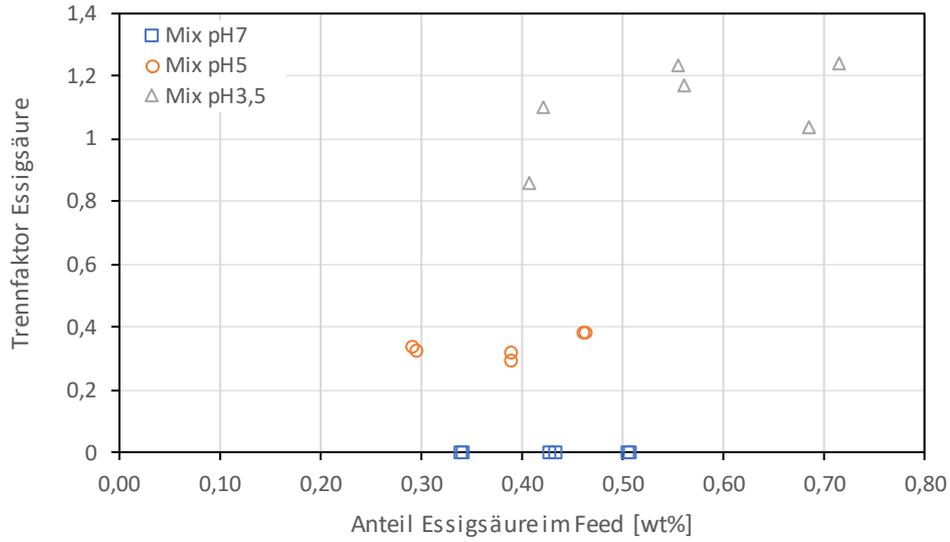


Abbildung 12-185: Trennfaktor von Essigsäure in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

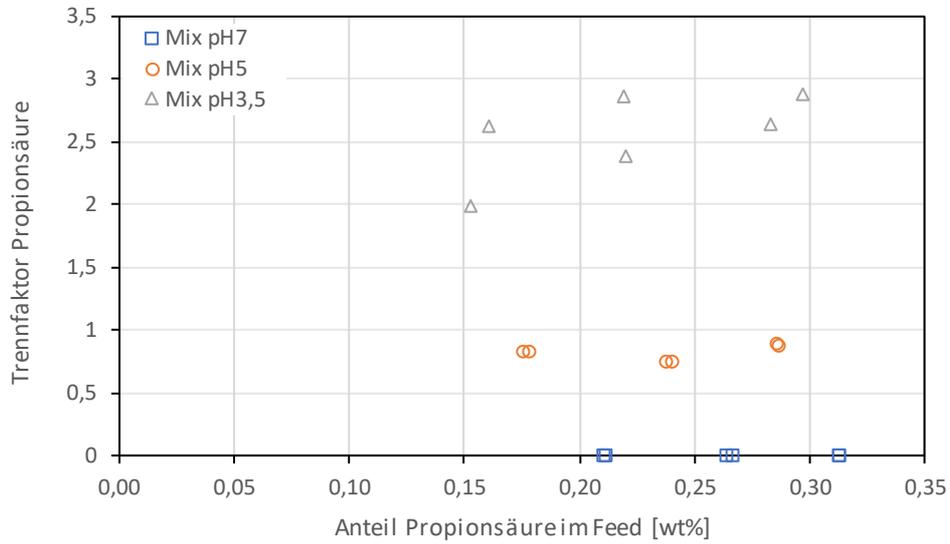


Abbildung 12-186: Trennfaktor von Propionsäure in der synthetischen Fermentationsbrühe (PDMS)

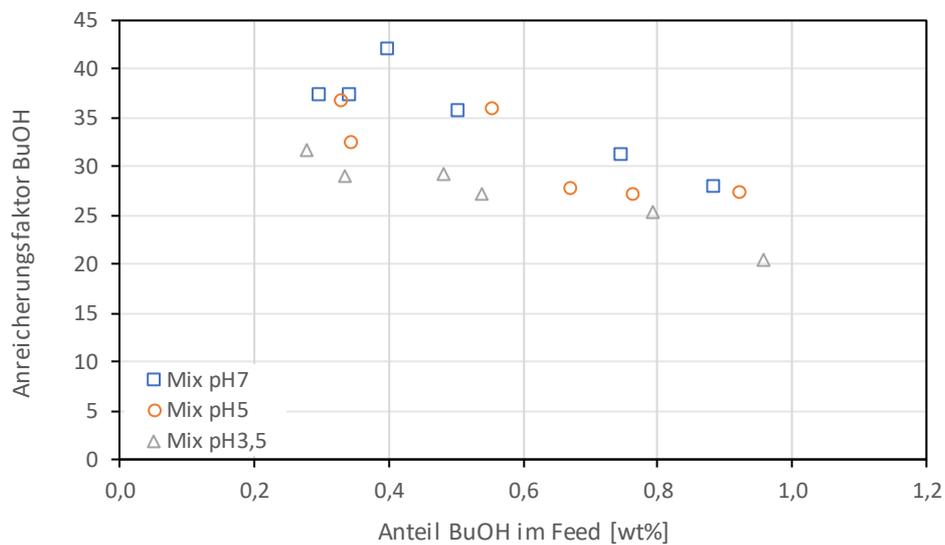


Abbildung 12-187: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungs faktor von Butanol (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

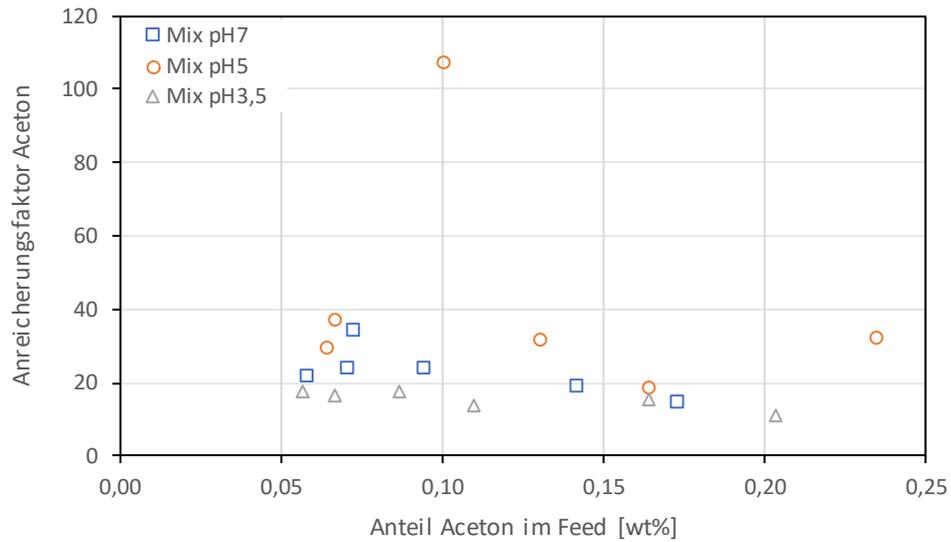


Abbildung 12-188: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungs faktor von Aceton (PDMS)

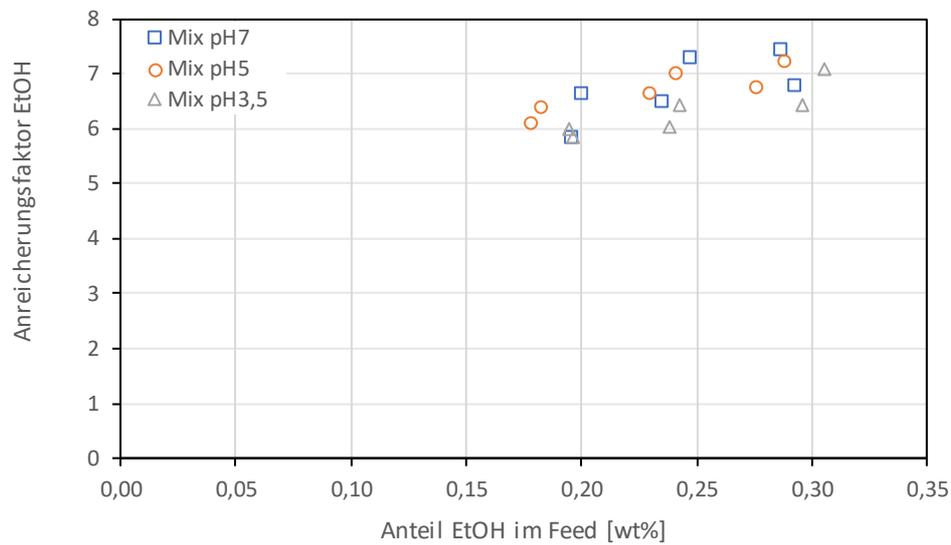


Abbildung 12-189: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungs faktor von Ethanol (PDMS)

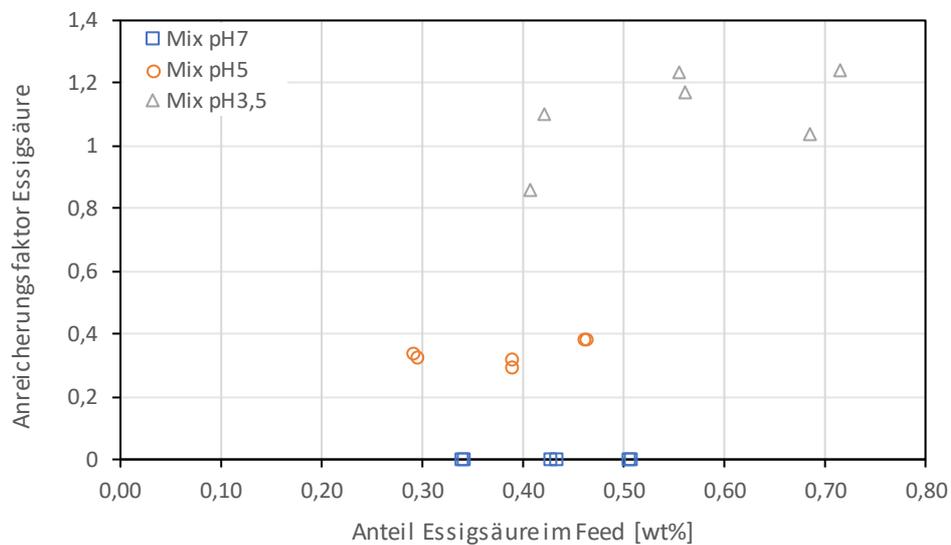


Abbildung 12-190: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungs faktor von Essigsäure (PDMS)

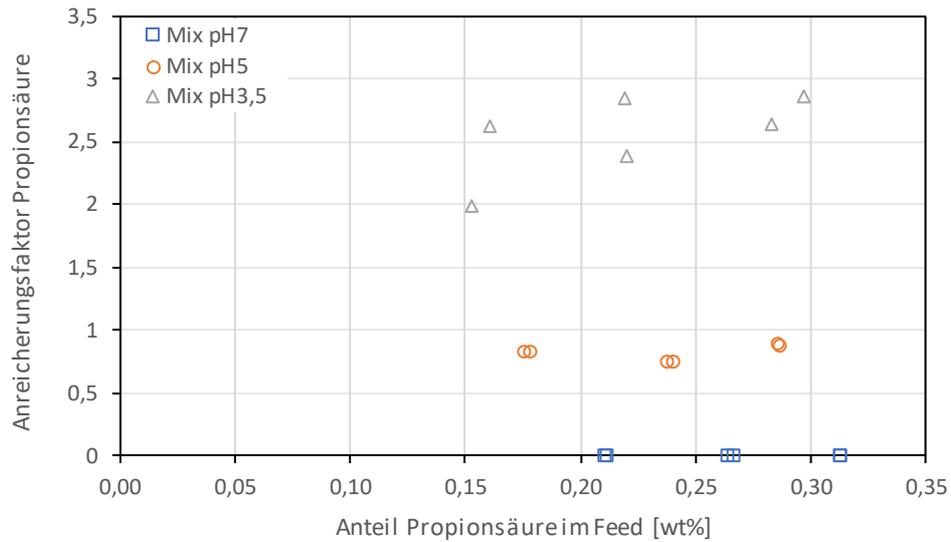


Abbildung 12-191: Einfluss der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Anreicherungsfaktor von Propionsäure (PDMS)

Tabelle 12-15: Einfluss von der synthetischen Fermentationsbrühe auf den Mittelwert \pm Standardabweichung des Anreicherungsfaktors (PDMS)

Anreicherungsfaktor						
	BuOH	Aceton	EtOH	H ₂ O	Essigsäure	Propionsäure
Mix pH7	35,11 \pm 4,98	22,93 \pm 6,51	6,76 \pm 0,58	0,95 \pm 0,02	0 \pm 0	0 \pm 0
Mix pH5	30,97 \pm 4,32	42,2 \pm 31,12	6,68 \pm 0,4	0,94 \pm 0,02	0,34 \pm 0,03	0,82 \pm 0,07
Mix pH3,5	27,07 \pm 3,93	15,24 \pm 2,55	6,3 \pm 0,44	0,96 \pm 0,01	1,1 \pm 0,14	2,55 \pm 0,33

12.15 Vergleich aller Versuchsreihen in chronologischer Reihenfolge (POMS)

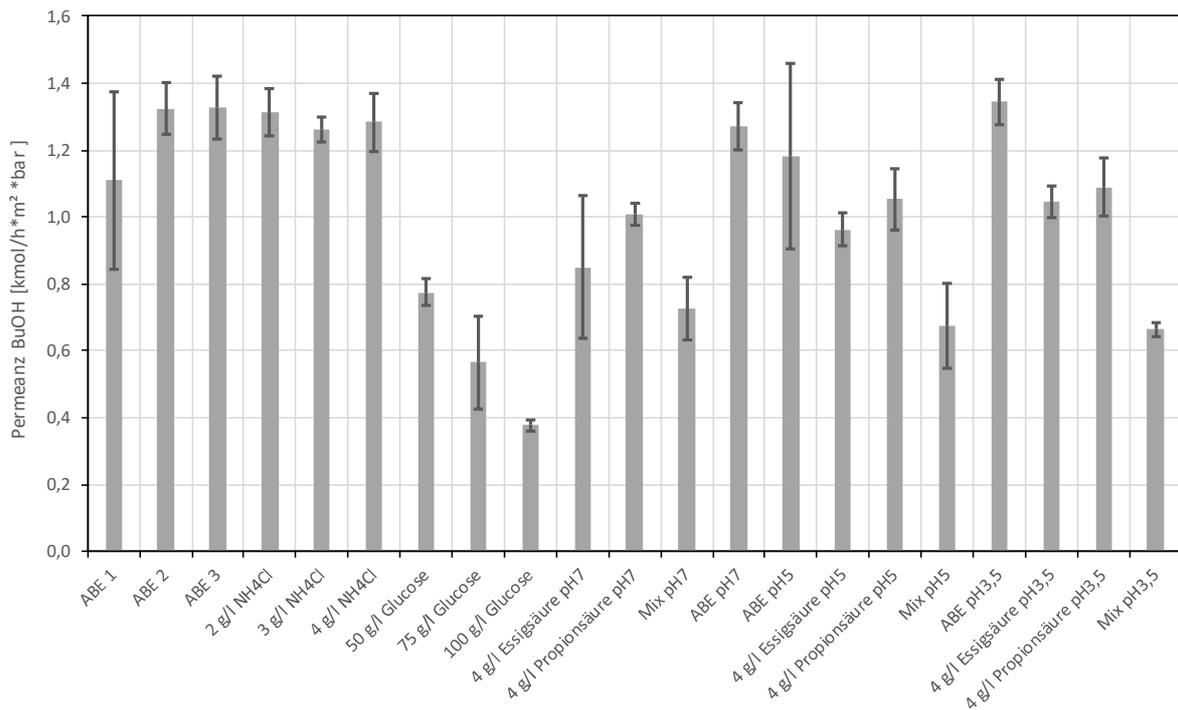


Abbildung 12-192: Mittelwert und Standardabweichung der Permeanz von Butanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen in chronologischer Reihenfolge (POMS)

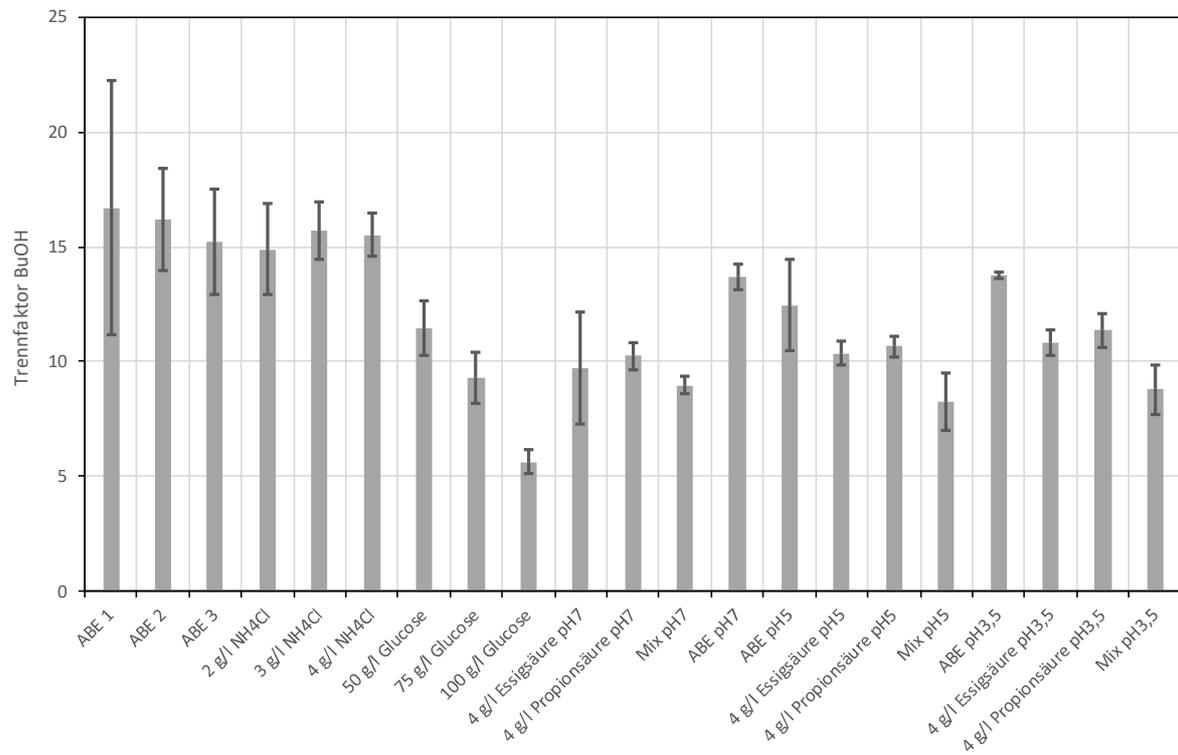


Abbildung 12-193: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Butanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

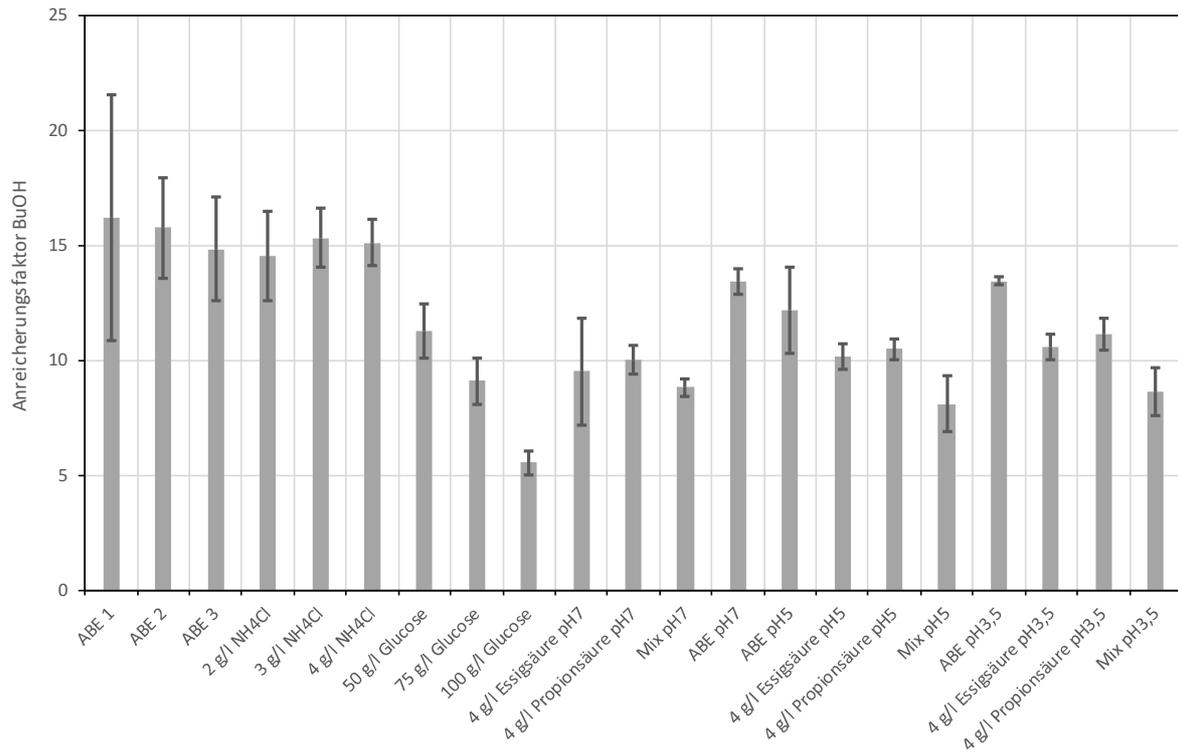


Abbildung 12-194: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungsfaktors von Butanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

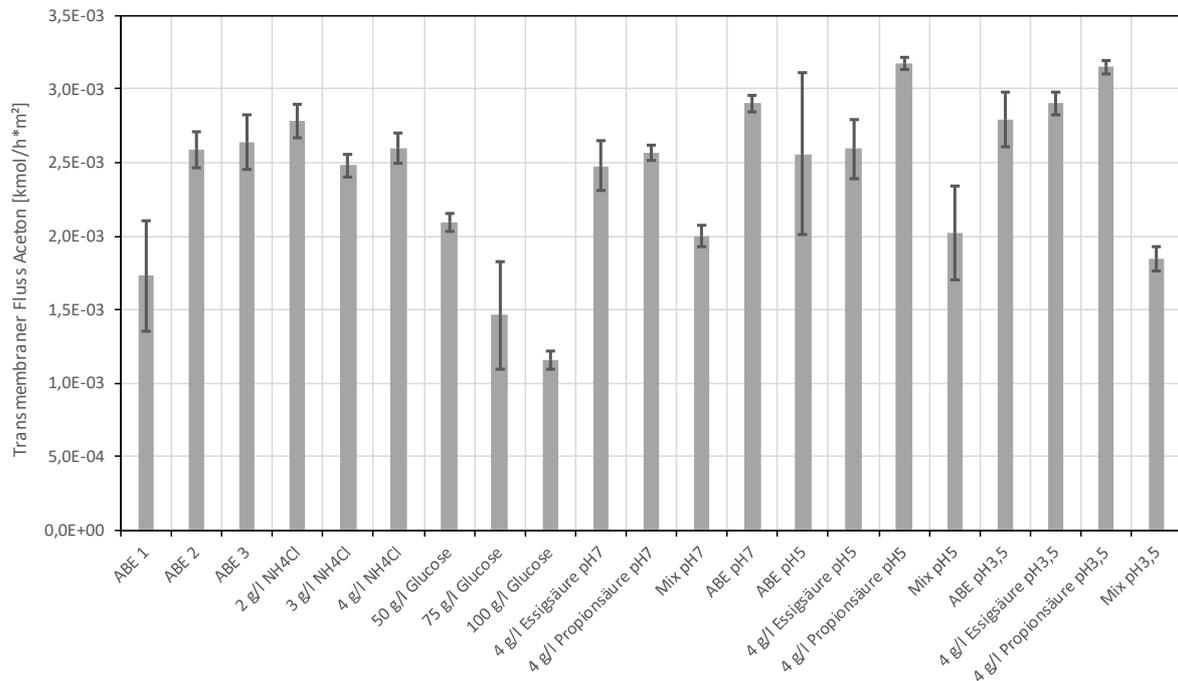


Abbildung 12-195: Transmembraner Fluss von Aceton bei 0,5 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

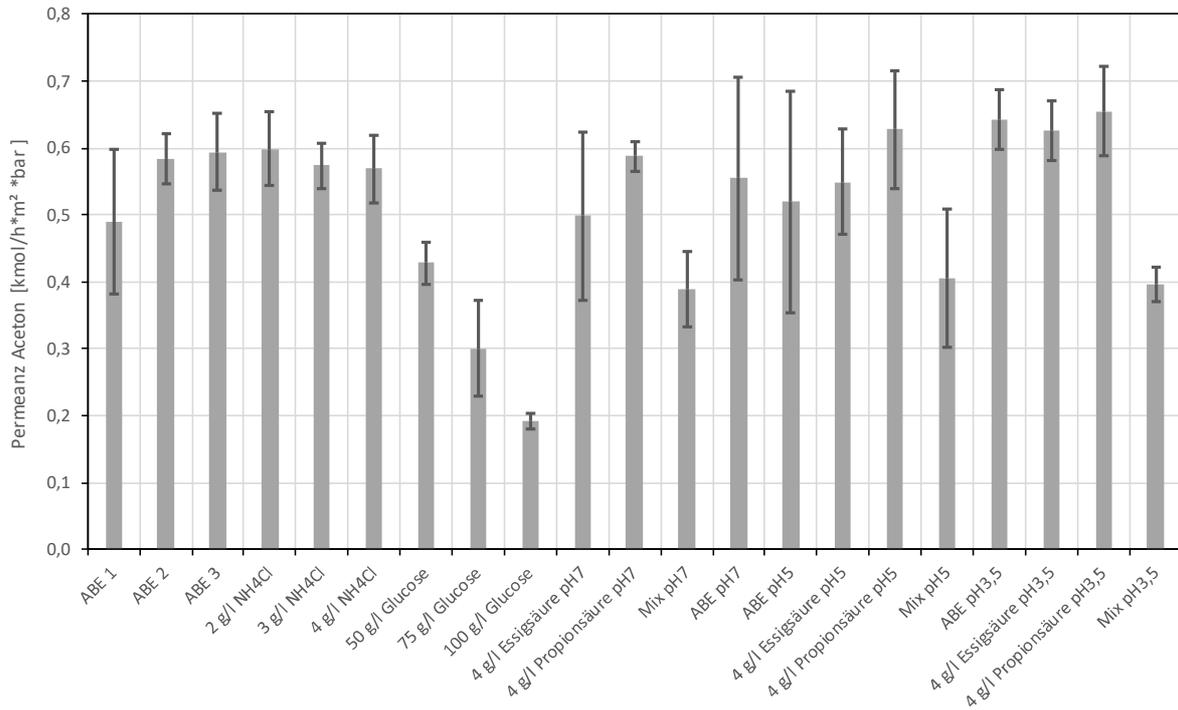


Abbildung 12-196: Mittelwert und Standardabweichung der Permeanz von Aceton bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

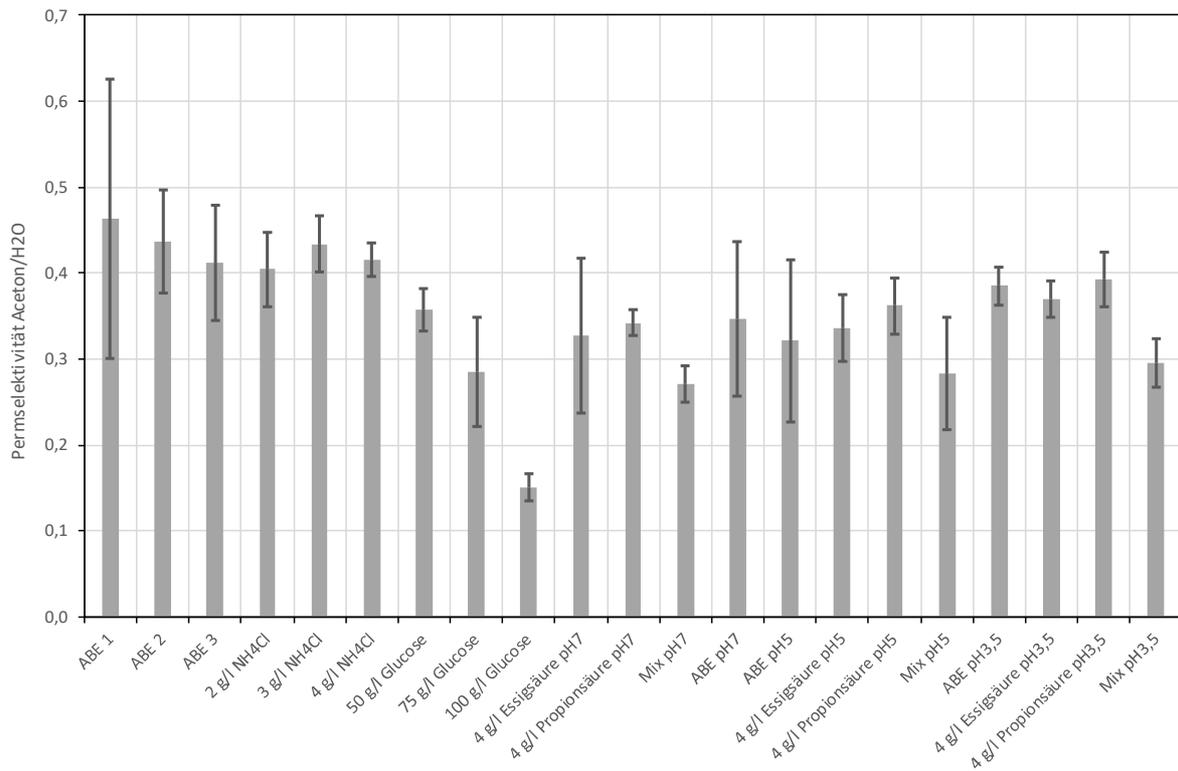


Abbildung 12-197: Mittelwert und Standardabweichung der Permeanz von Aceton bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

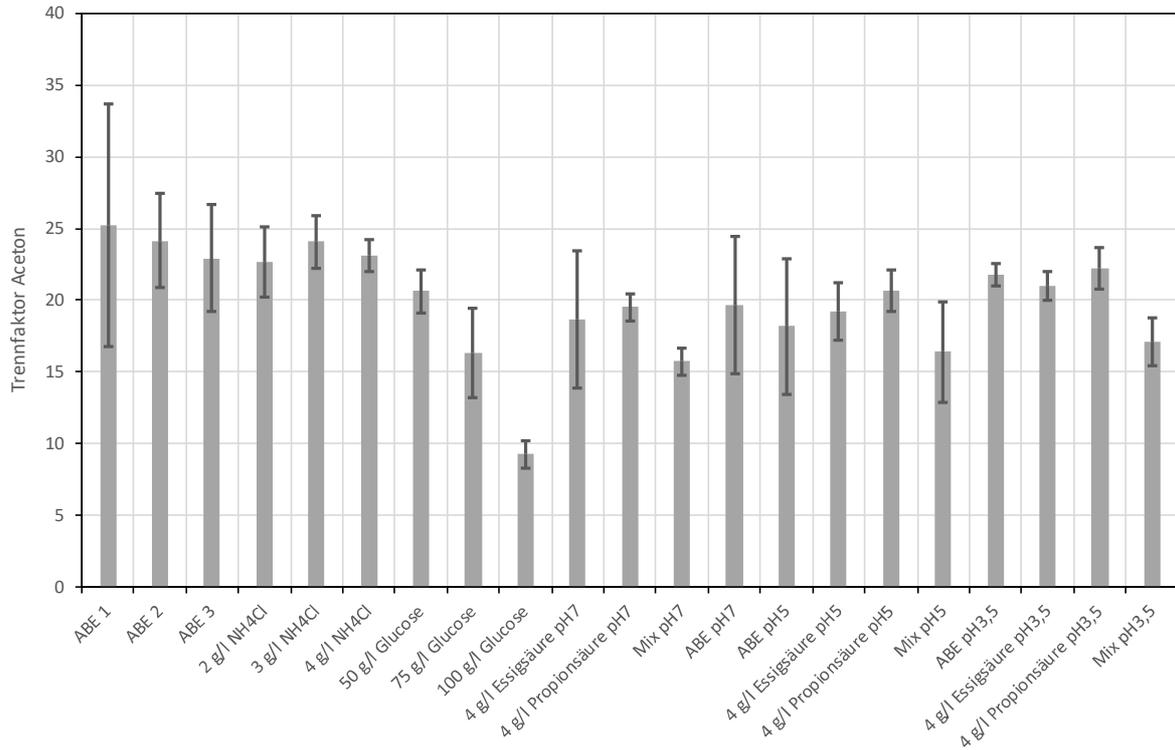


Abbildung 12-198: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Aceton bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

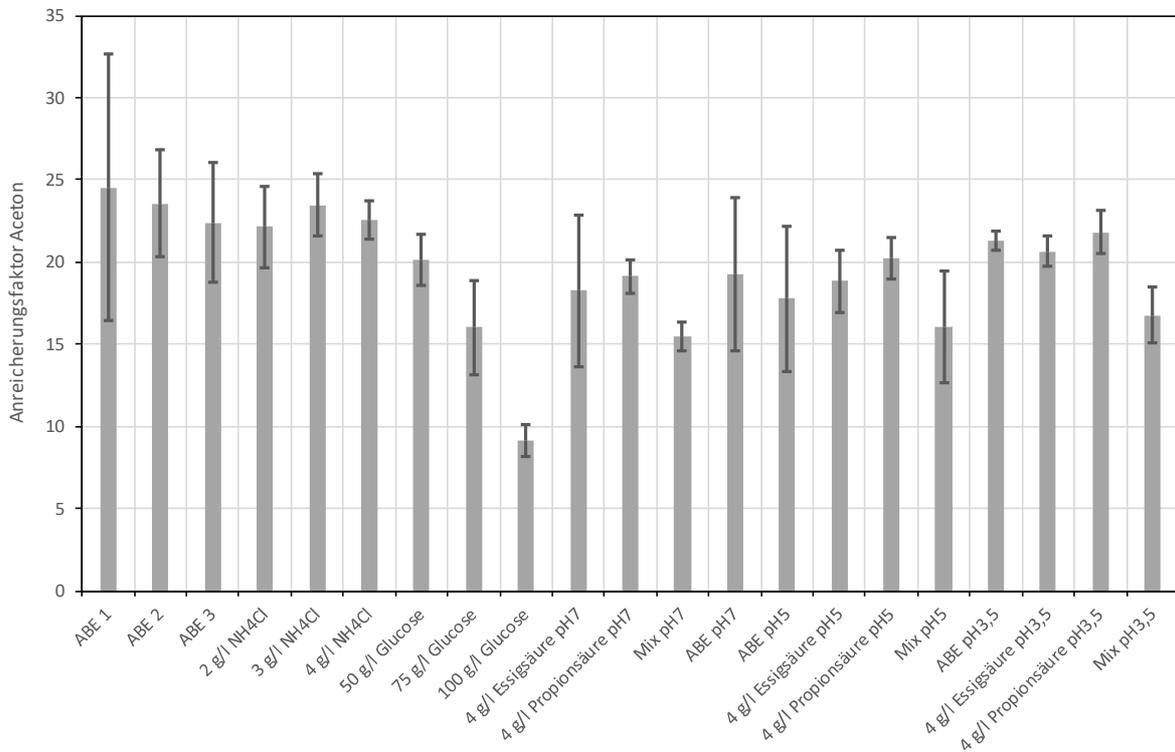


Abbildung 12-199: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs faktors von Aceton bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

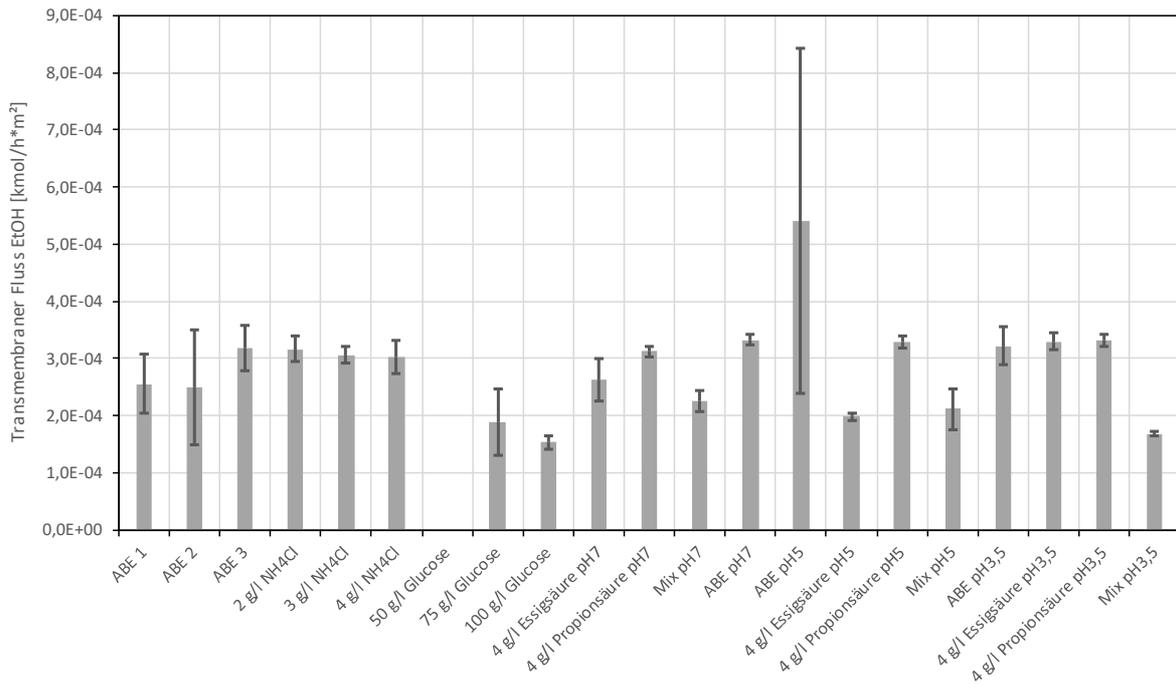


Abbildung 12-200: Transmembraner Fluss von Etanol bei 0,2 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

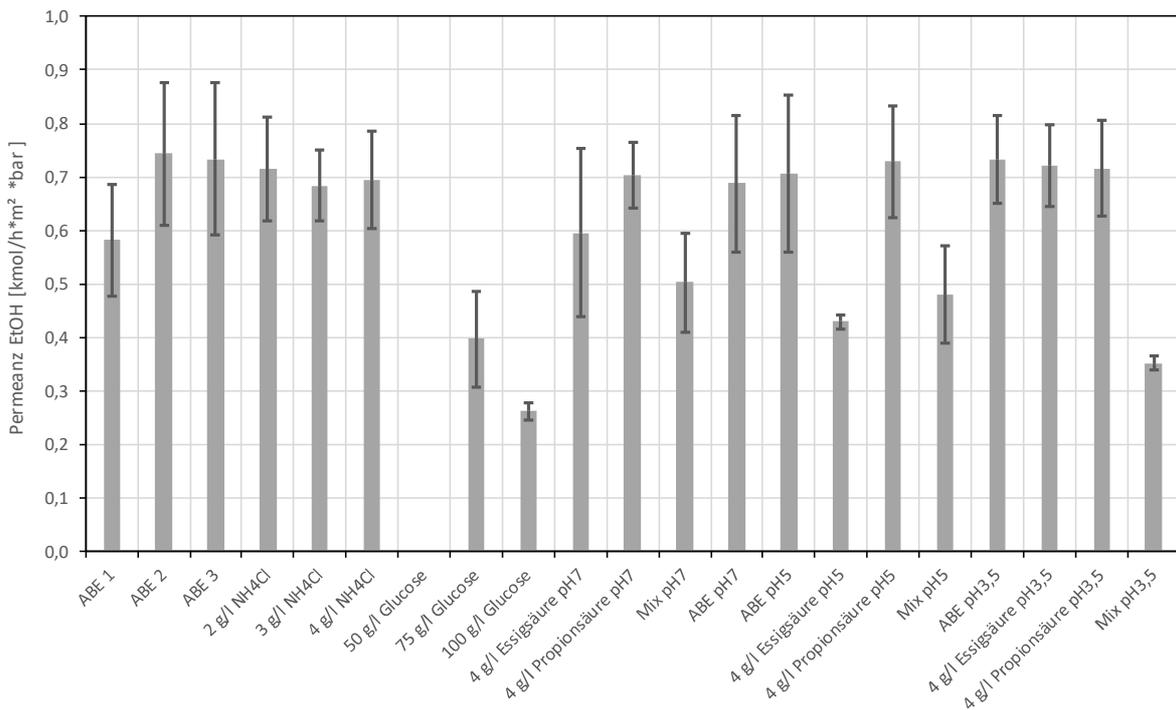


Abbildung 12-201: Mittelwert und Standardabweichung der Permeanz von Ethanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

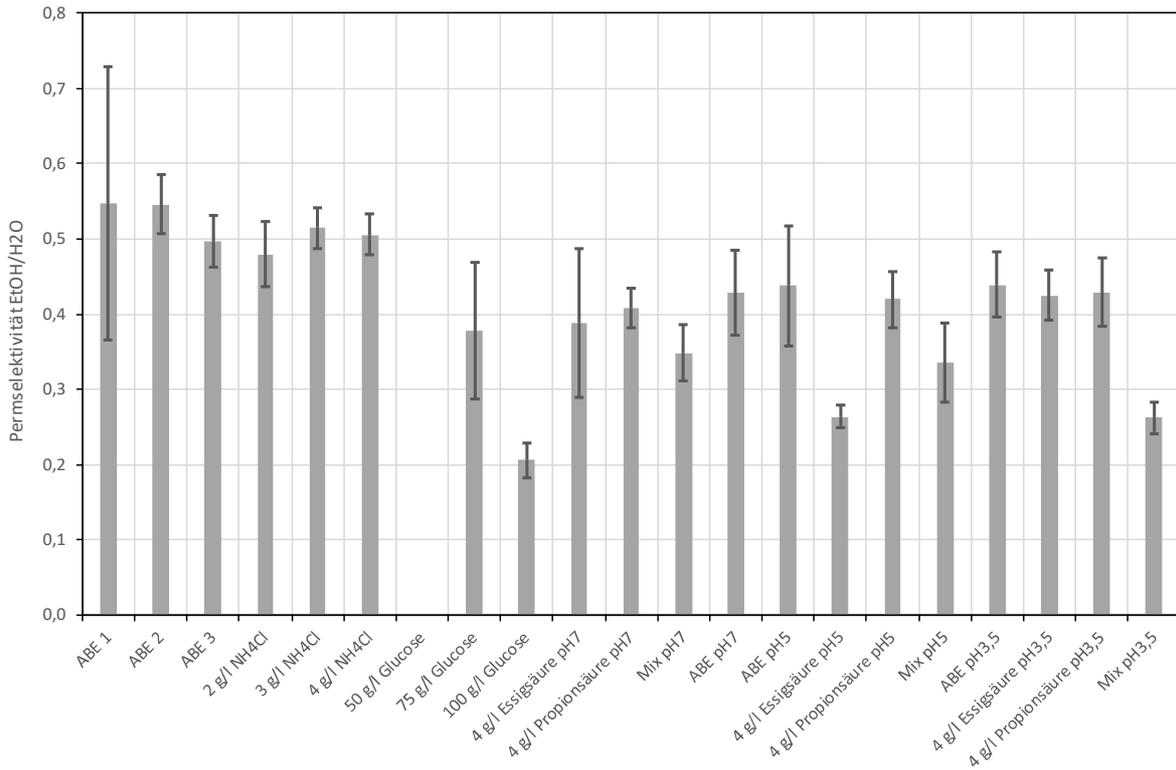


Abbildung 12-202: Mittelwert und Standardabweichung der Permeabilität von Ethanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

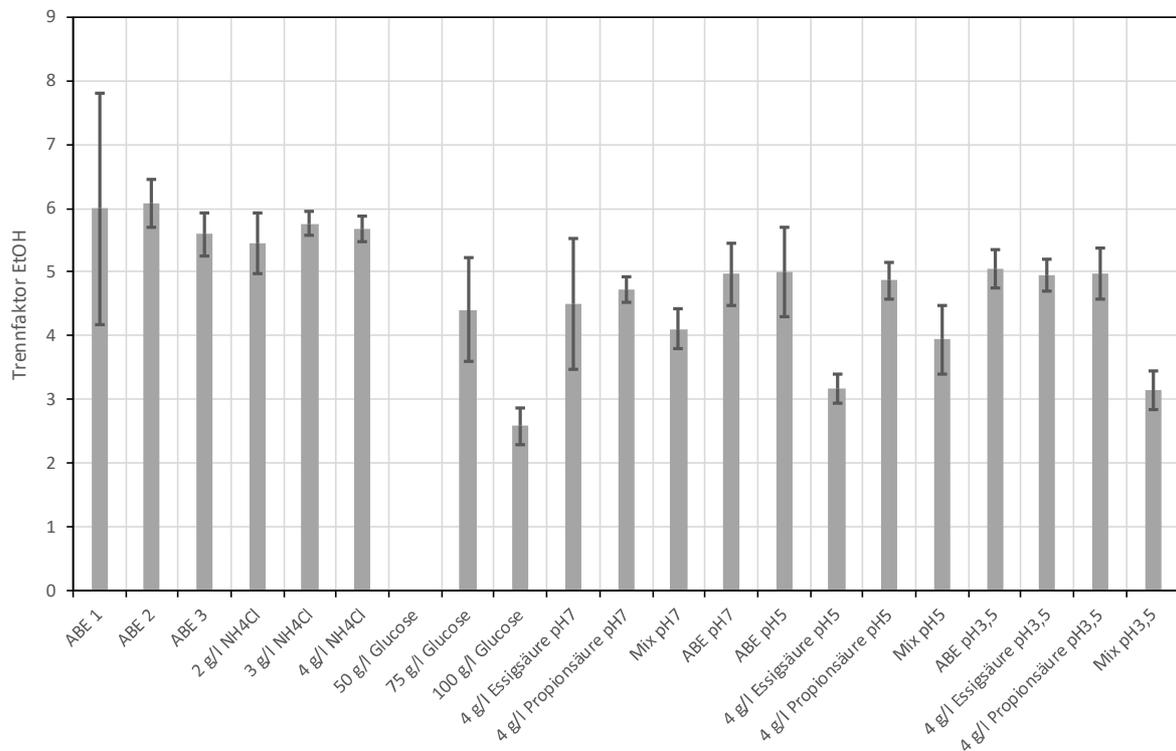


Abbildung 12-203: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Ethanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

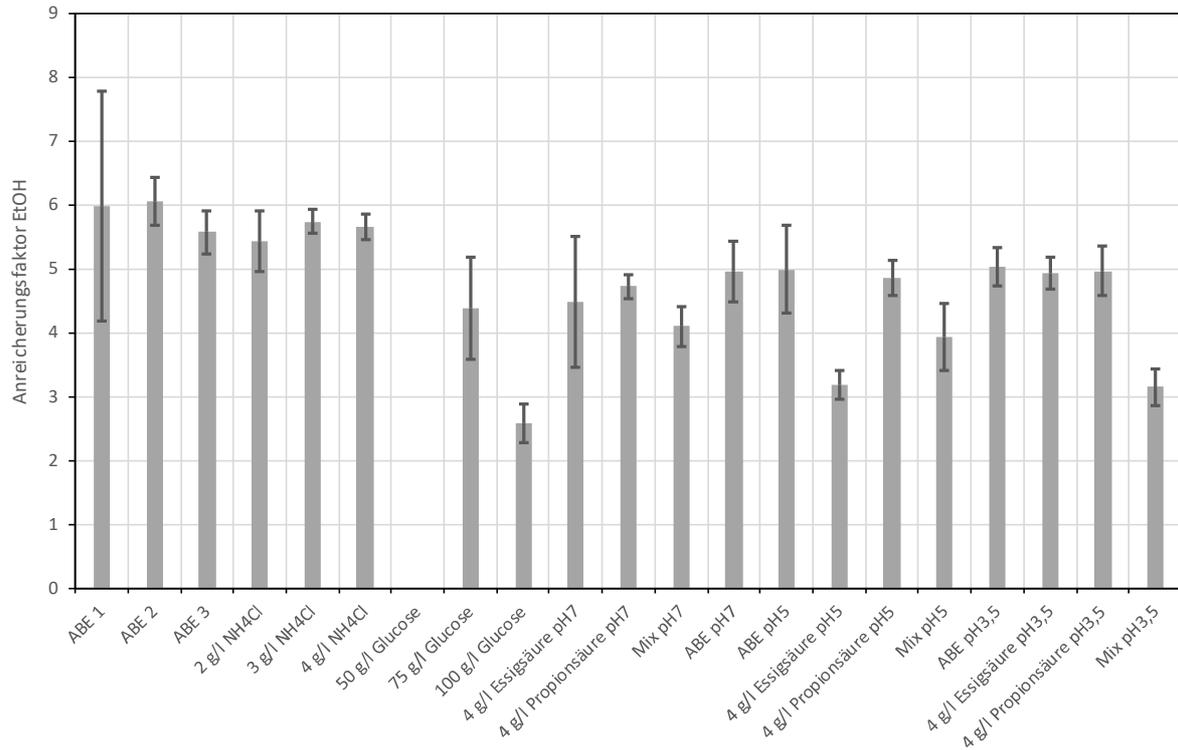


Abbildung 12-204: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs-faktors von Ethanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

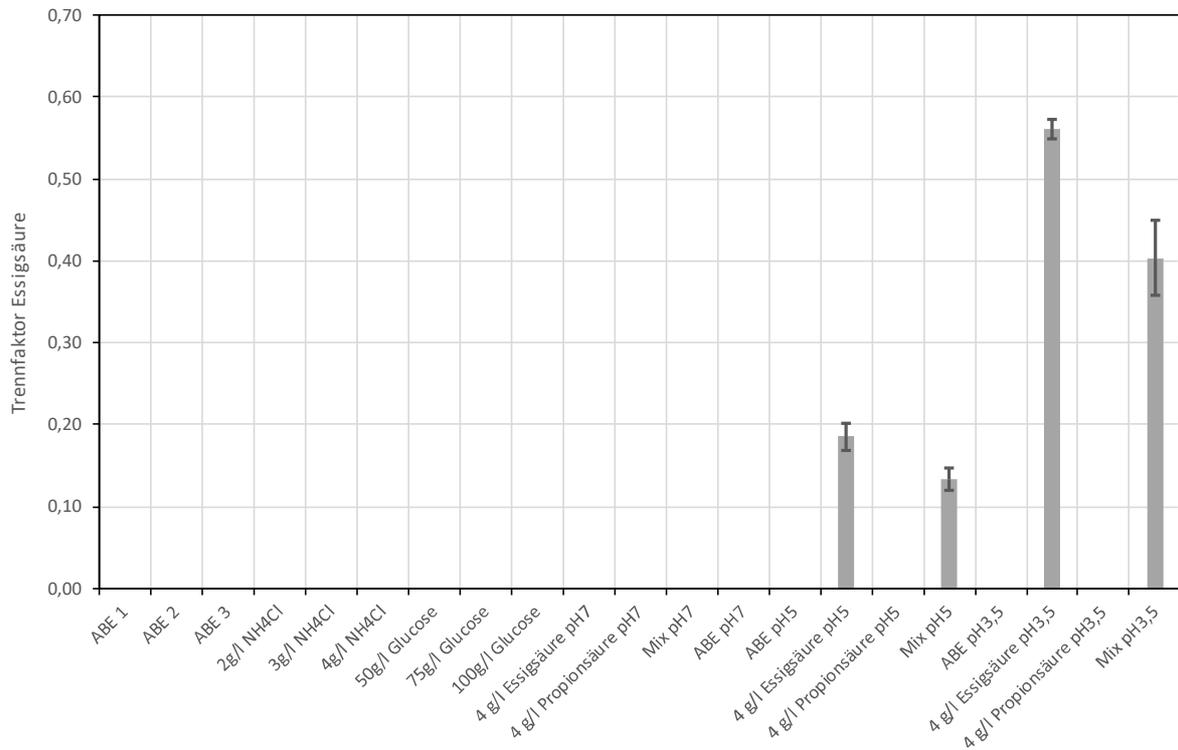


Abbildung 12-205: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Essigsäure bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

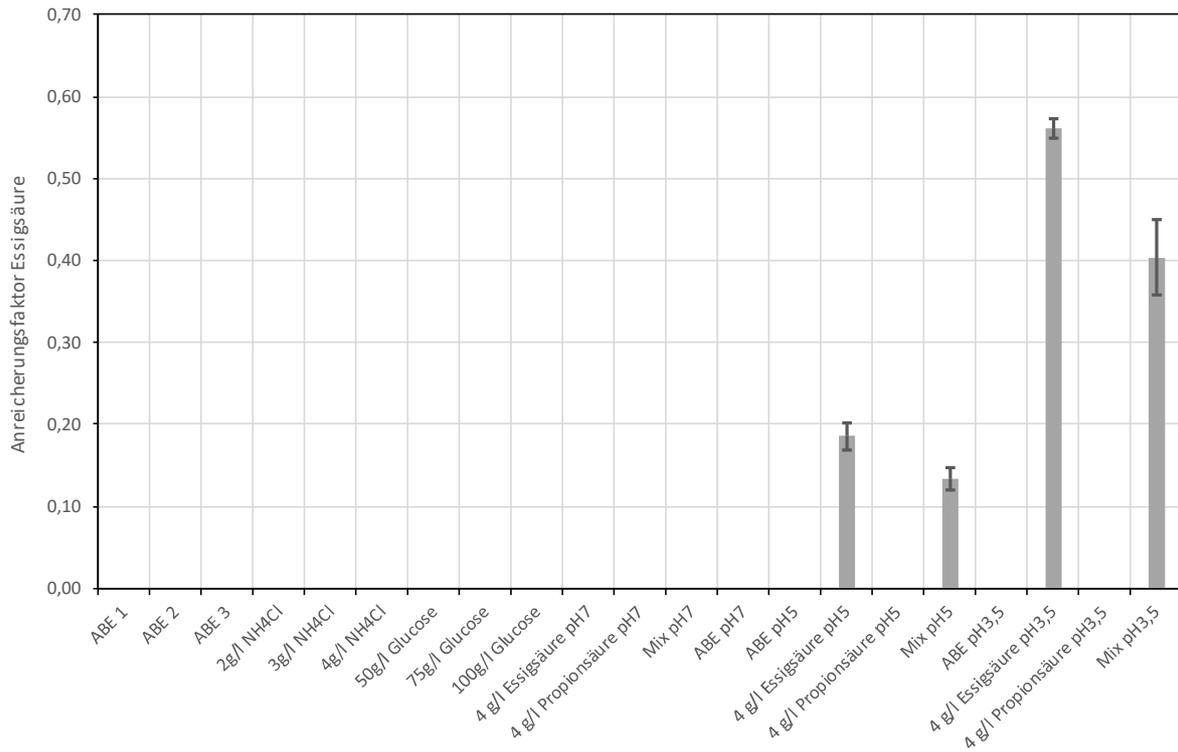


Abbildung 12-206: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs-faktors von Essigsäure bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

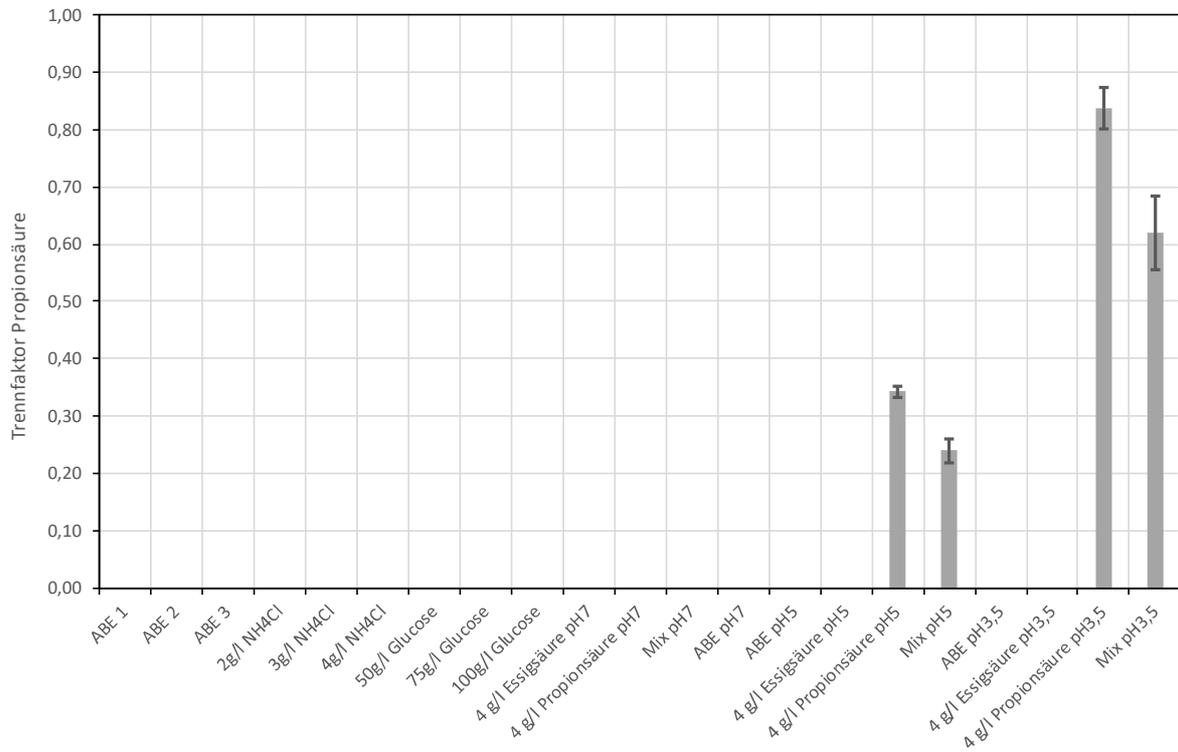


Abbildung 12-207: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Propionsäure bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

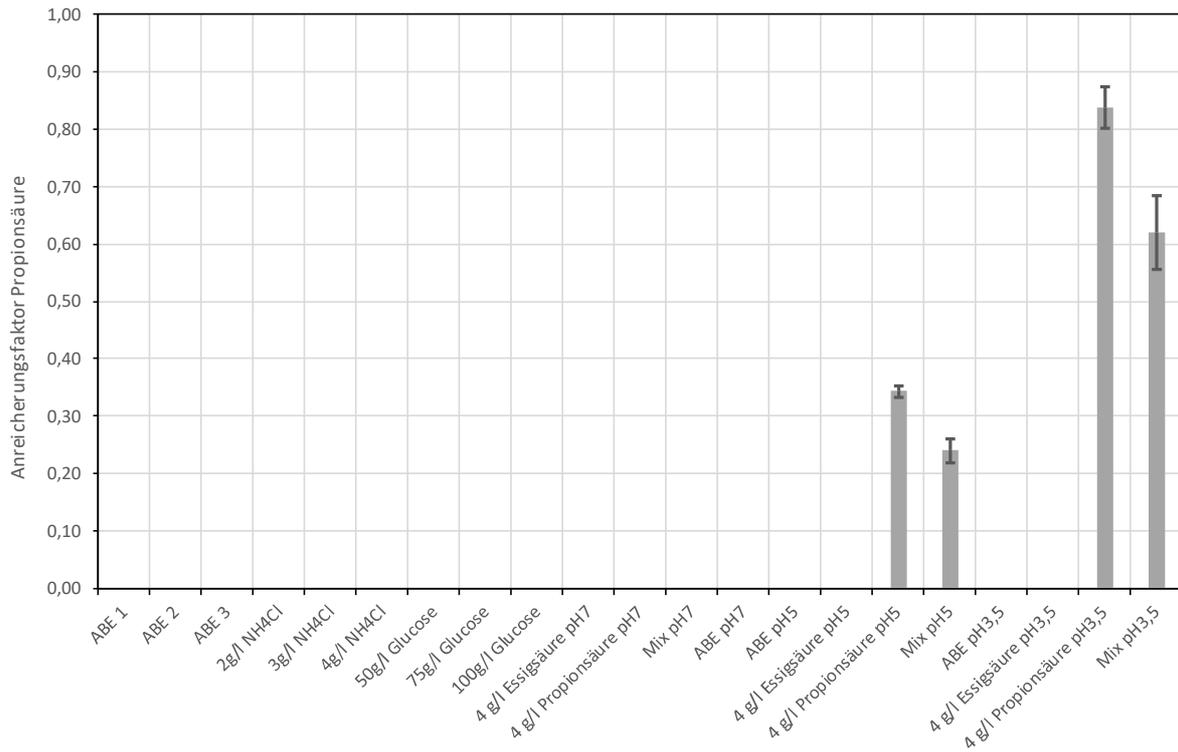


Abbildung 12-208: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs faktors von Propionsäure bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS)

12.16 Vergleich aller Versuchsreihen in chronologischer Reihenfolge (PDMS)

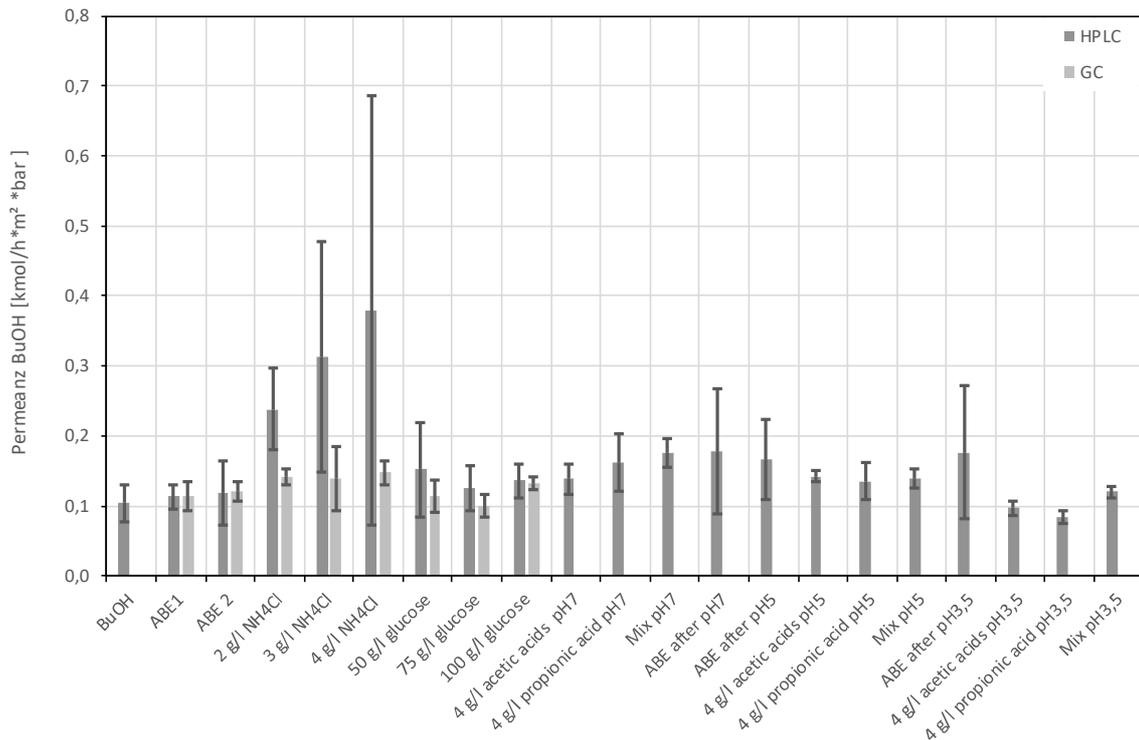


Abbildung 12-209: Mittelwert und Standardabweichung der Permselectivität von Butanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

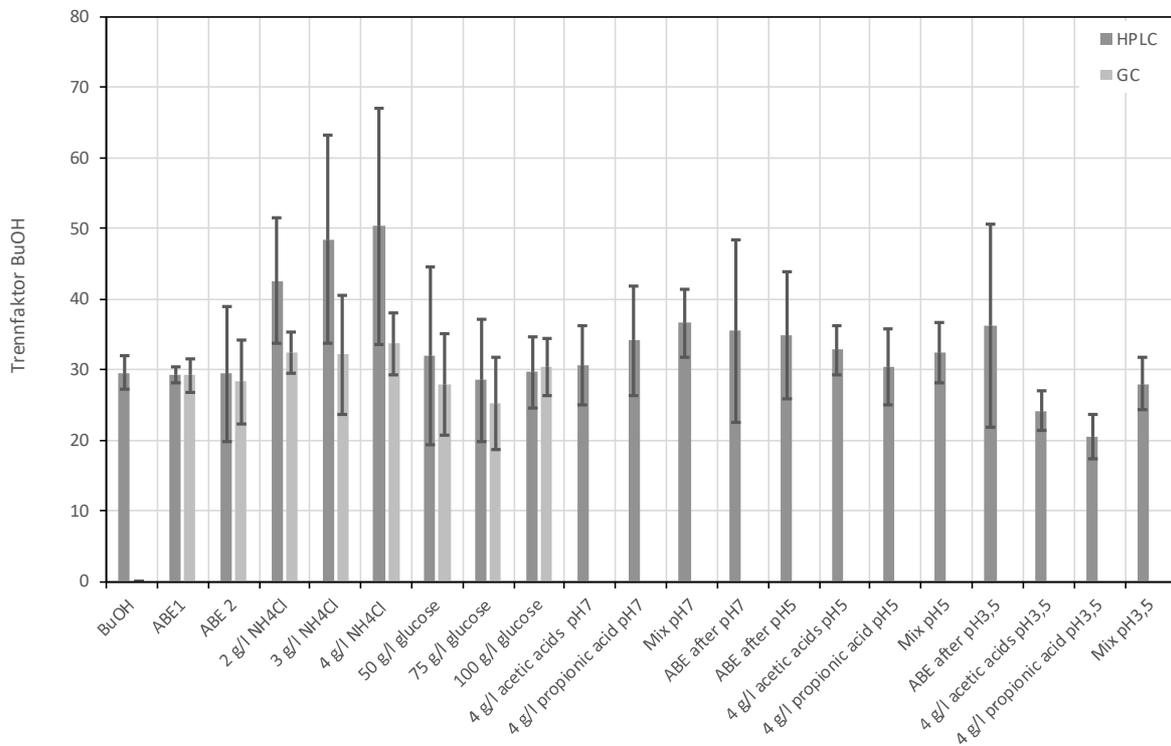


Abbildung 12-210: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Butanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

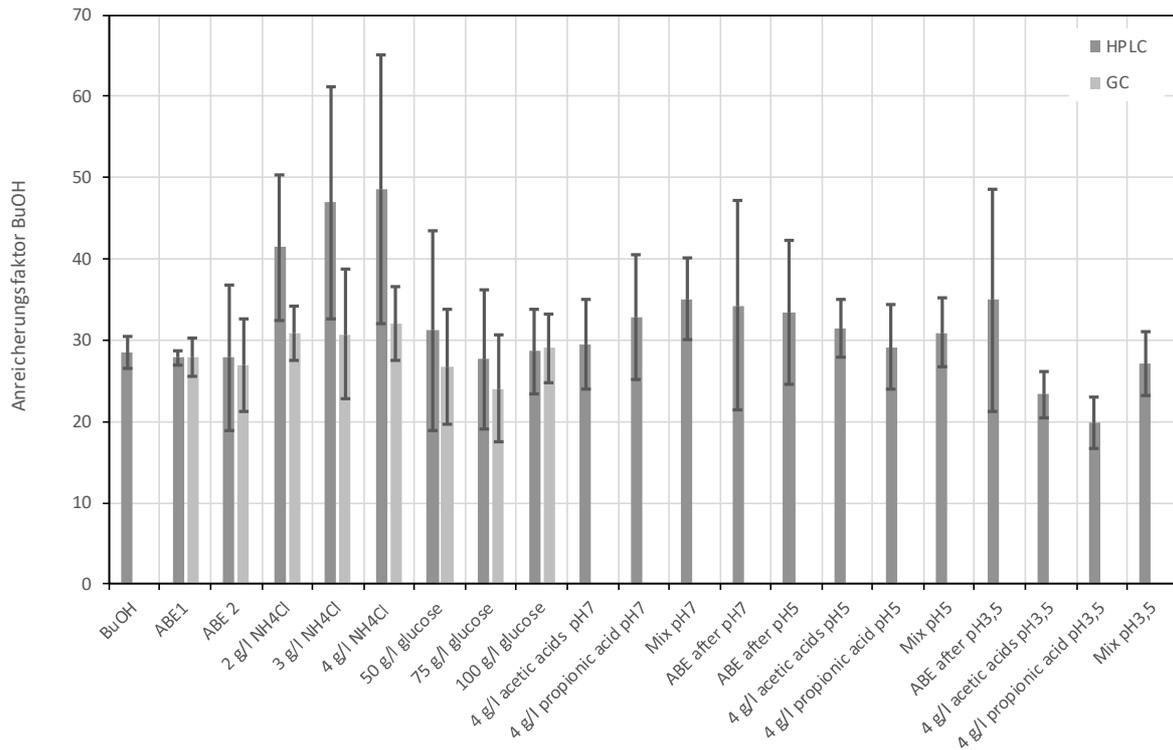


Abbildung 12-211: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs faktors von Butanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

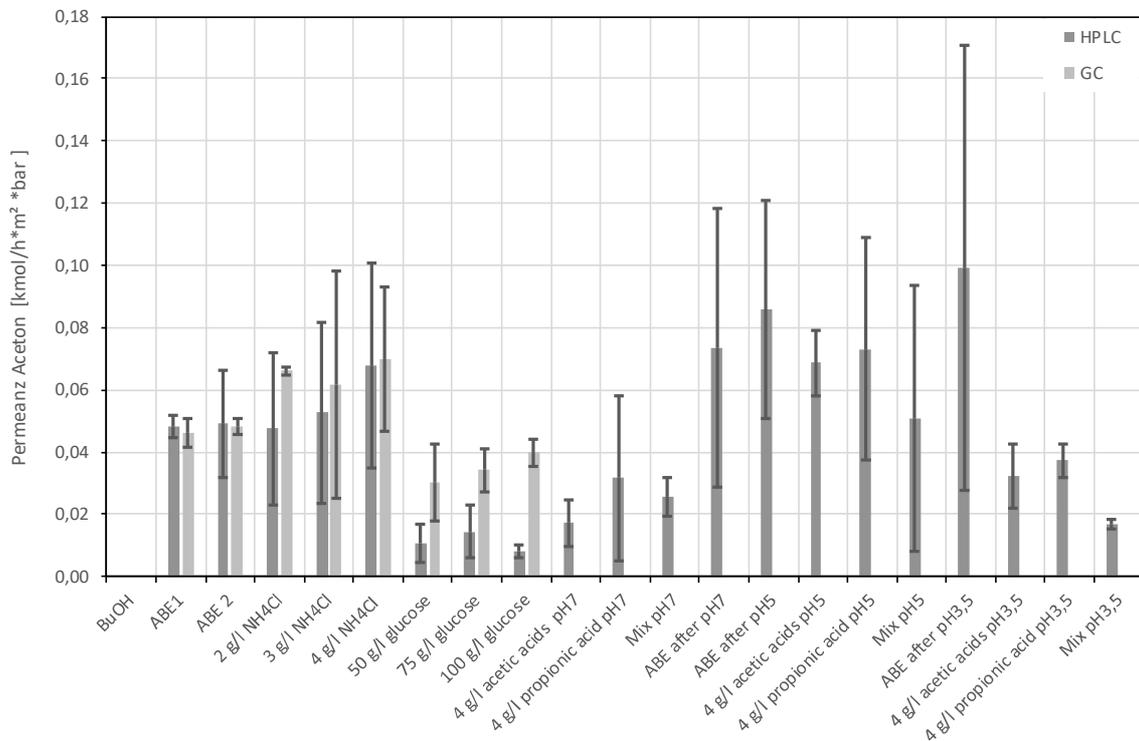


Abbildung 12-212: Mittelwert und Standardabweichung der Permeanz von Aceton bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

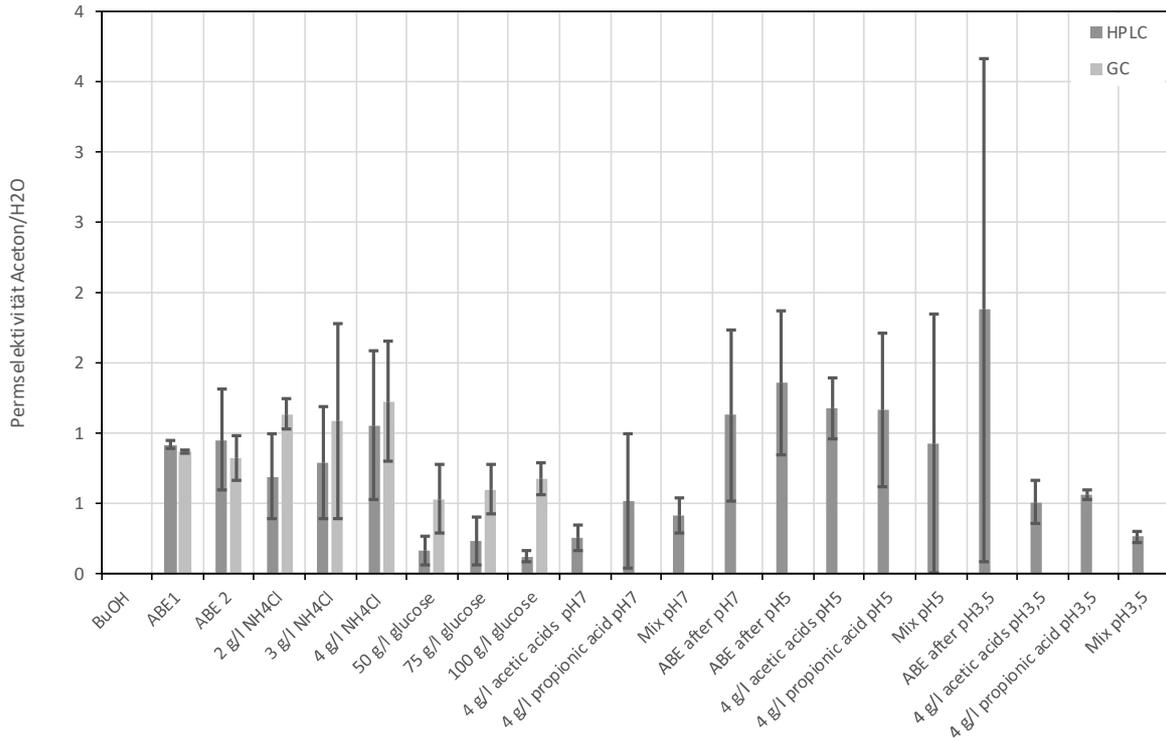


Abbildung 12-213: Mittelwert und Standardabweichung der Permsselektivität von Aceton bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

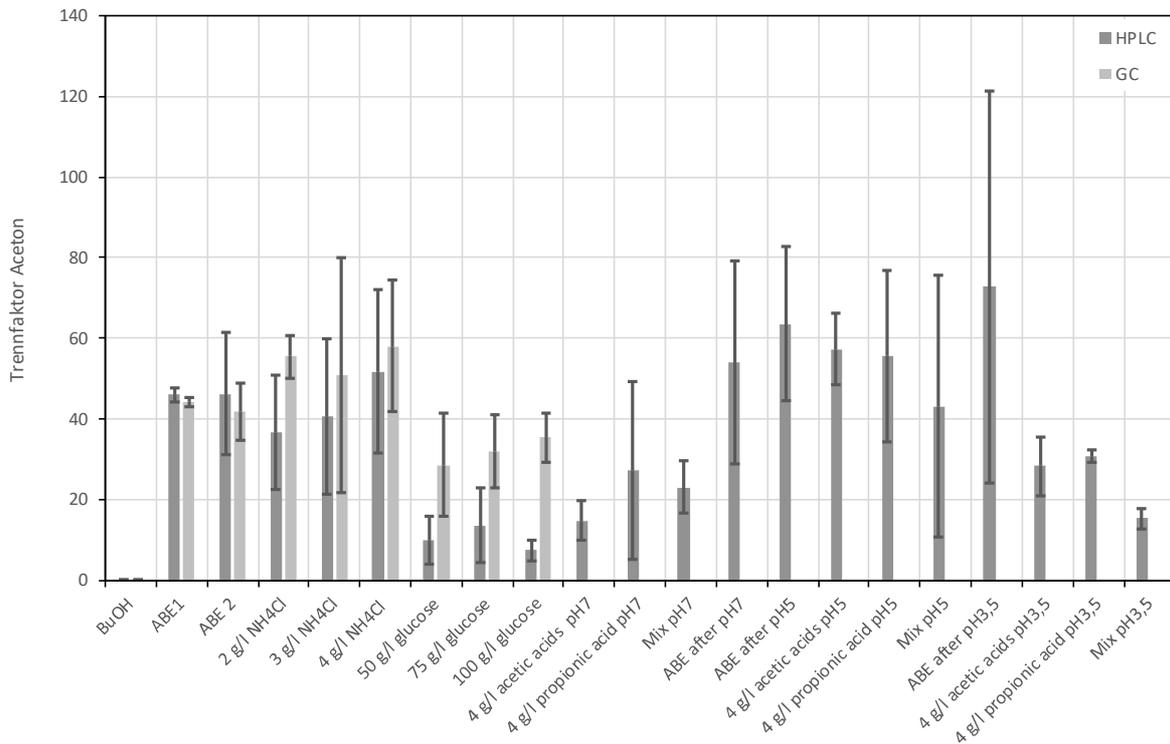


Abbildung 12-214: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Aceton bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

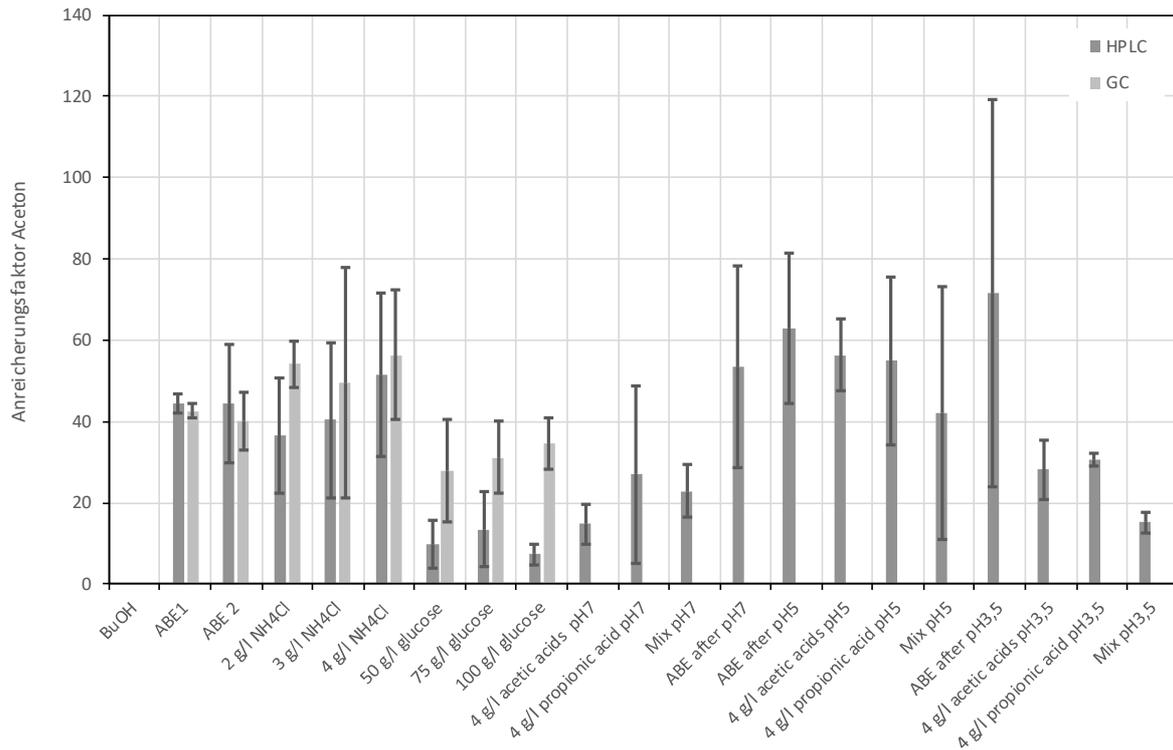


Abbildung 12-215: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs-faktors von Aceton bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

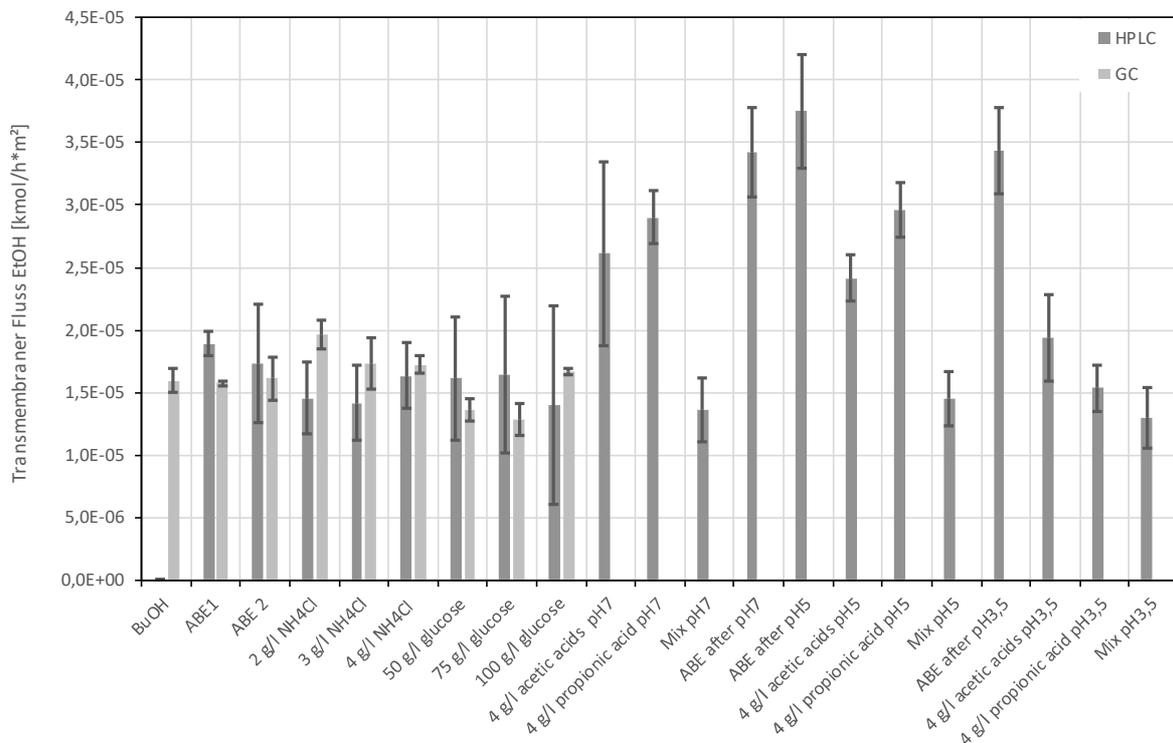


Abbildung 12-216: Transmembraner Fluss von Ethanol bei 0,2 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (PDMS)

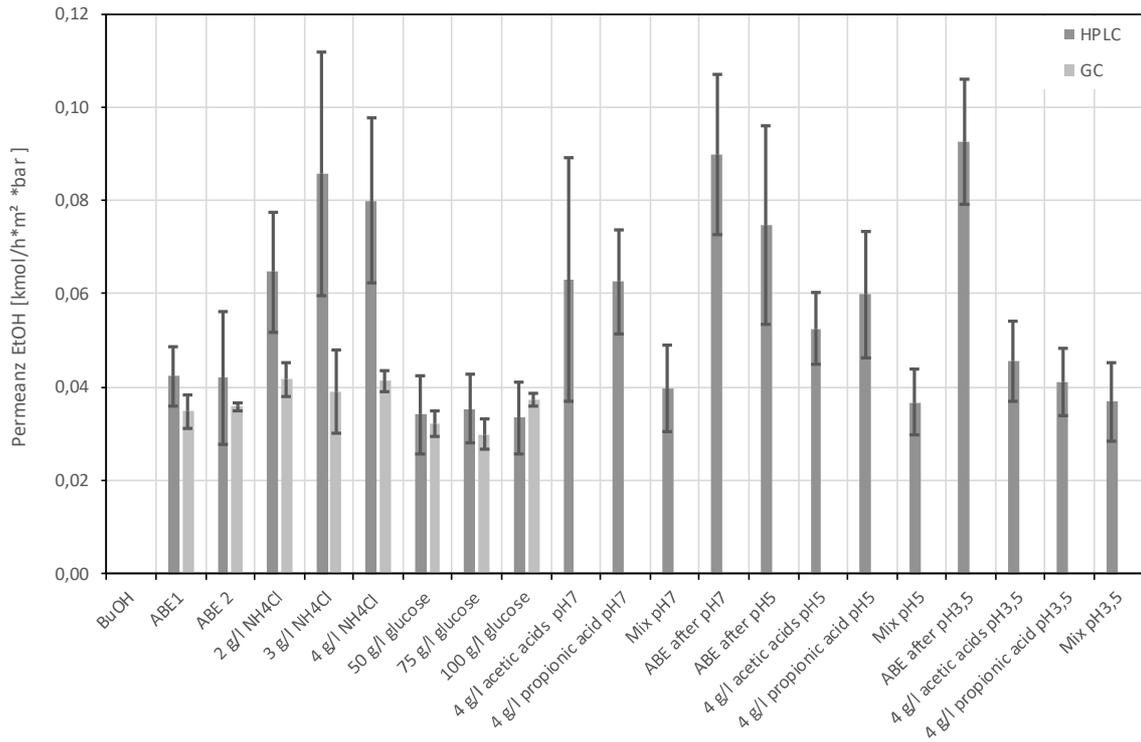


Abbildung 12-217: Mittelwert und Standardabweichung der Permeanz von Ethanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

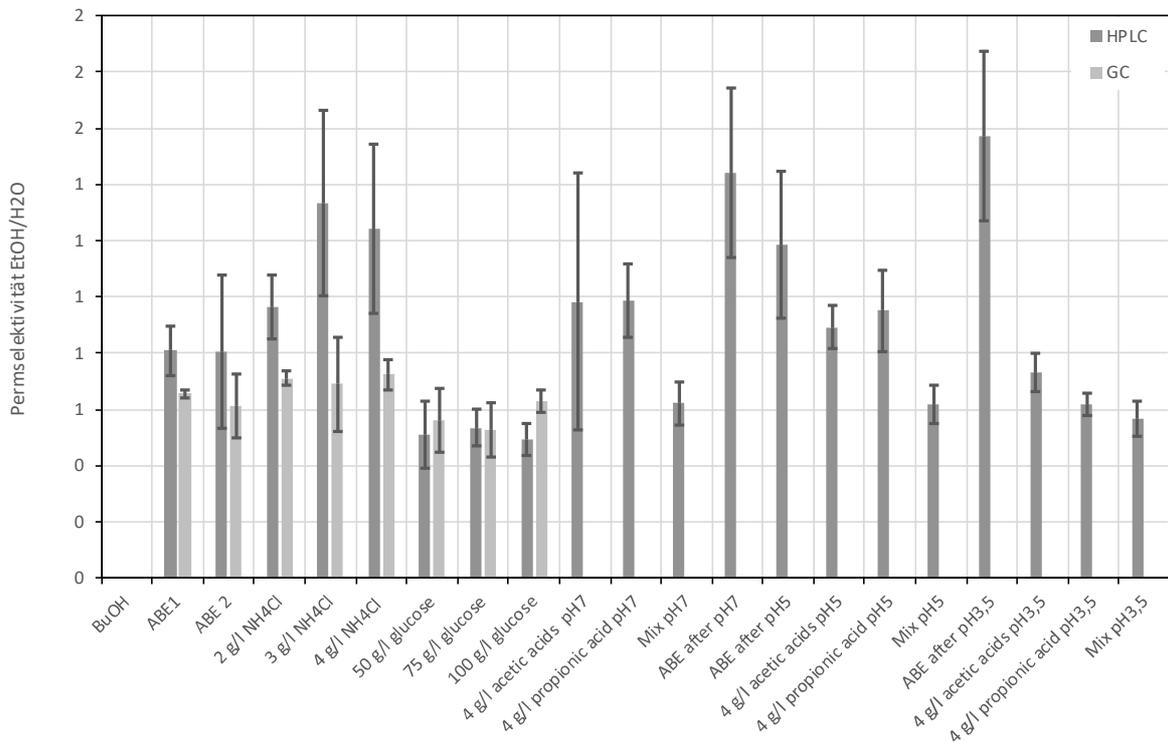


Abbildung 12-218: Mittelwert und Standardabweichung der Permselktivität von Ethanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

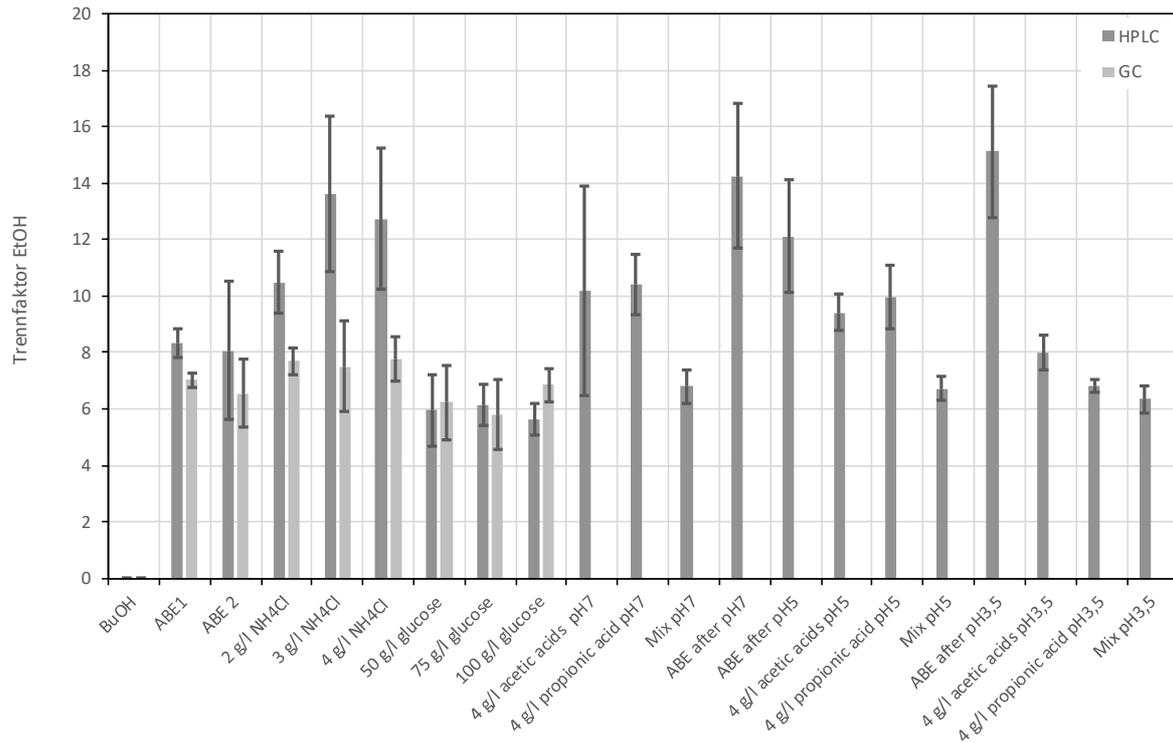


Abbildung 12-219: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Ethanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

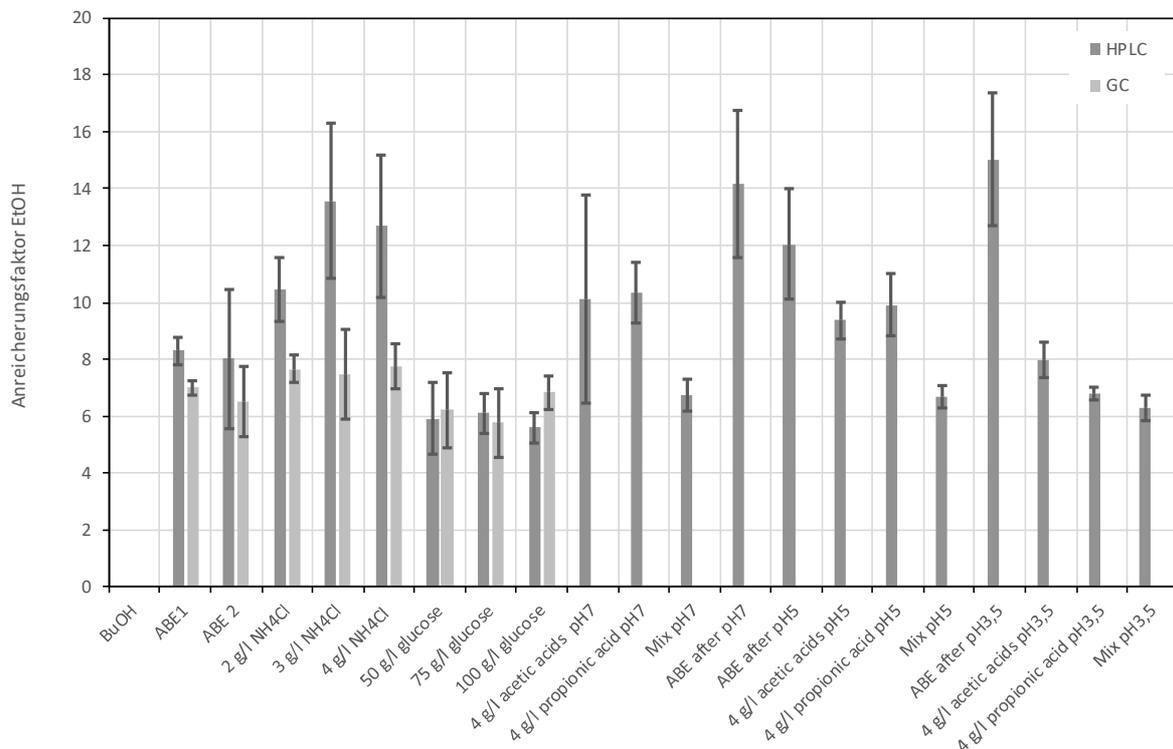


Abbildung 12-220: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs faktors von Ethanol bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

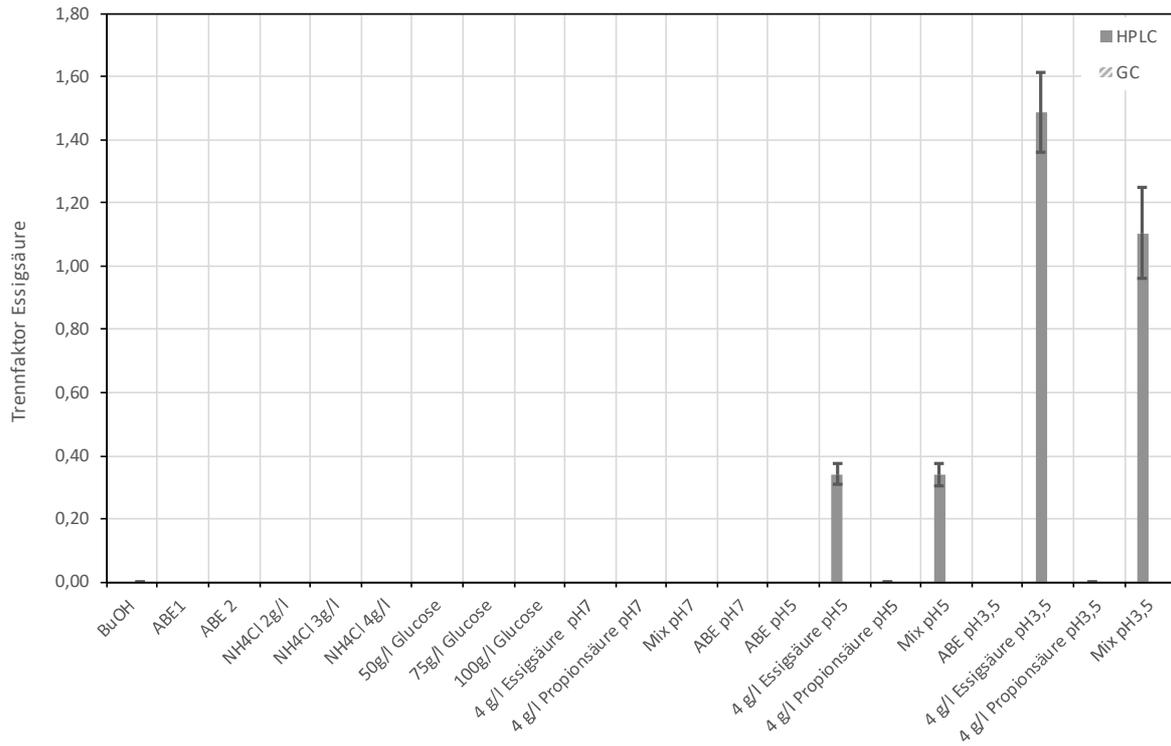


Abbildung 12-221: Mittelwert und Standardabweichungen des Trennfaktors von Essigsäure bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit HPLC (PDMS)

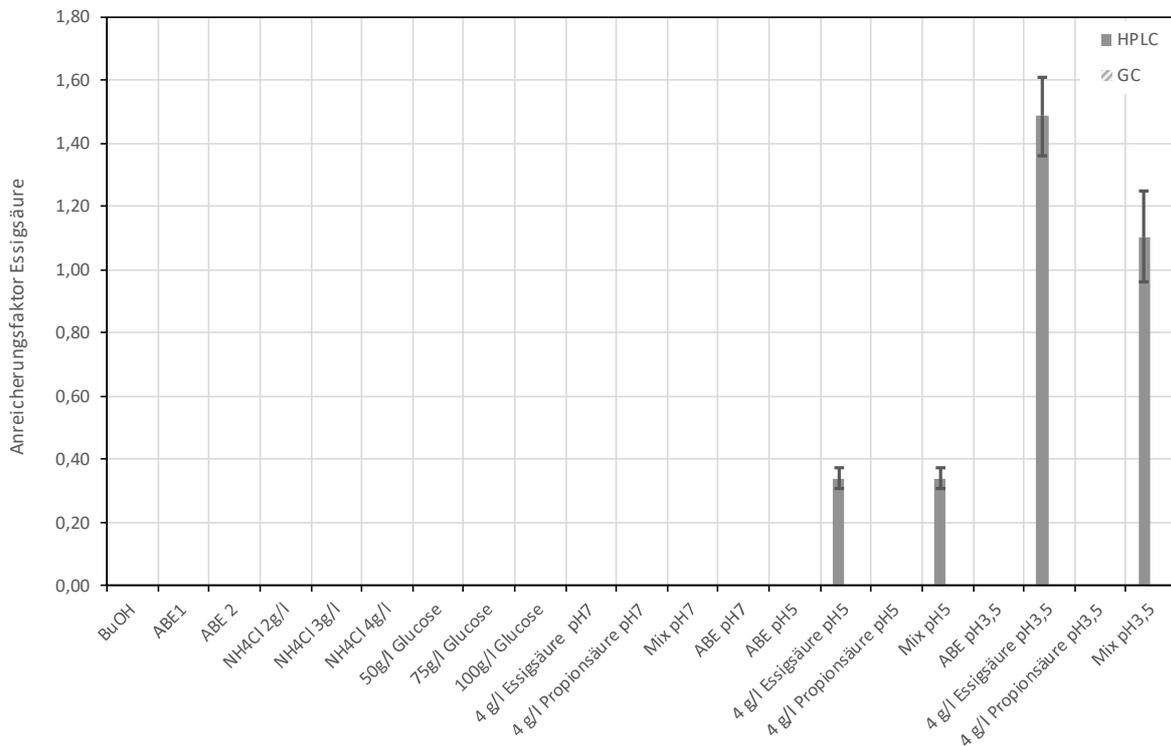


Abbildung 12-222: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs faktors von Essigsäure bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

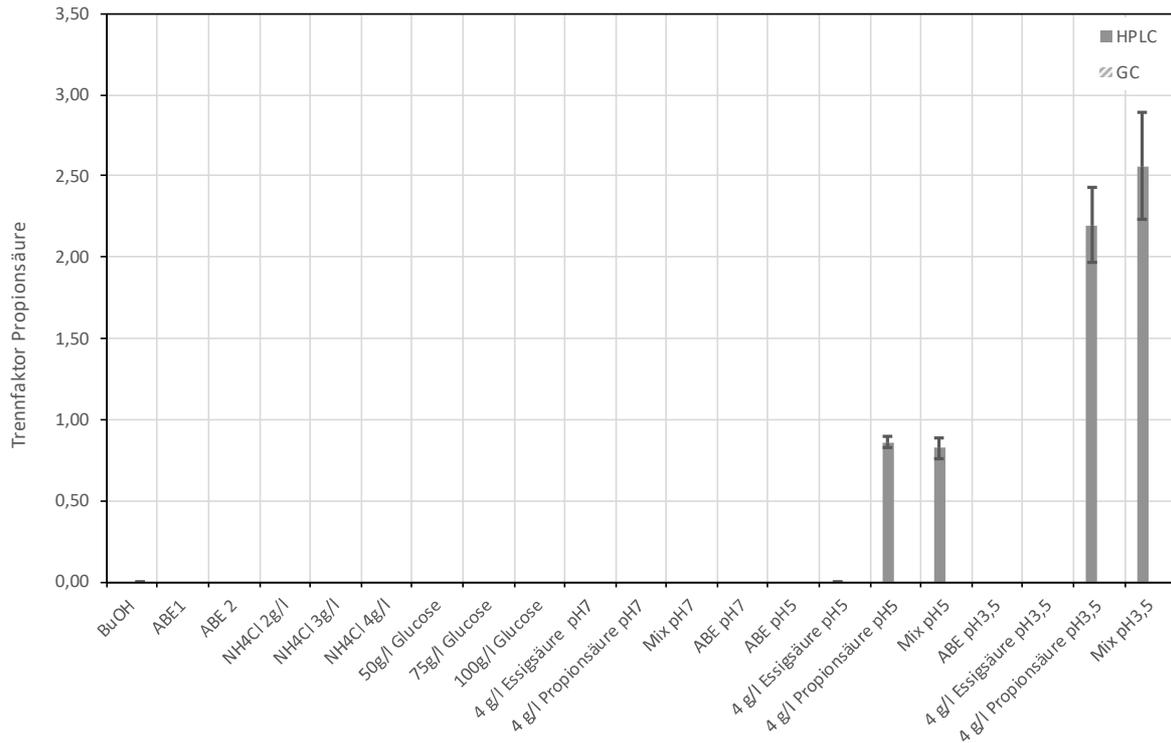


Abbildung 12-223: Mittelwert und Standardabweichung des Trennfaktors von Propionsäure bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

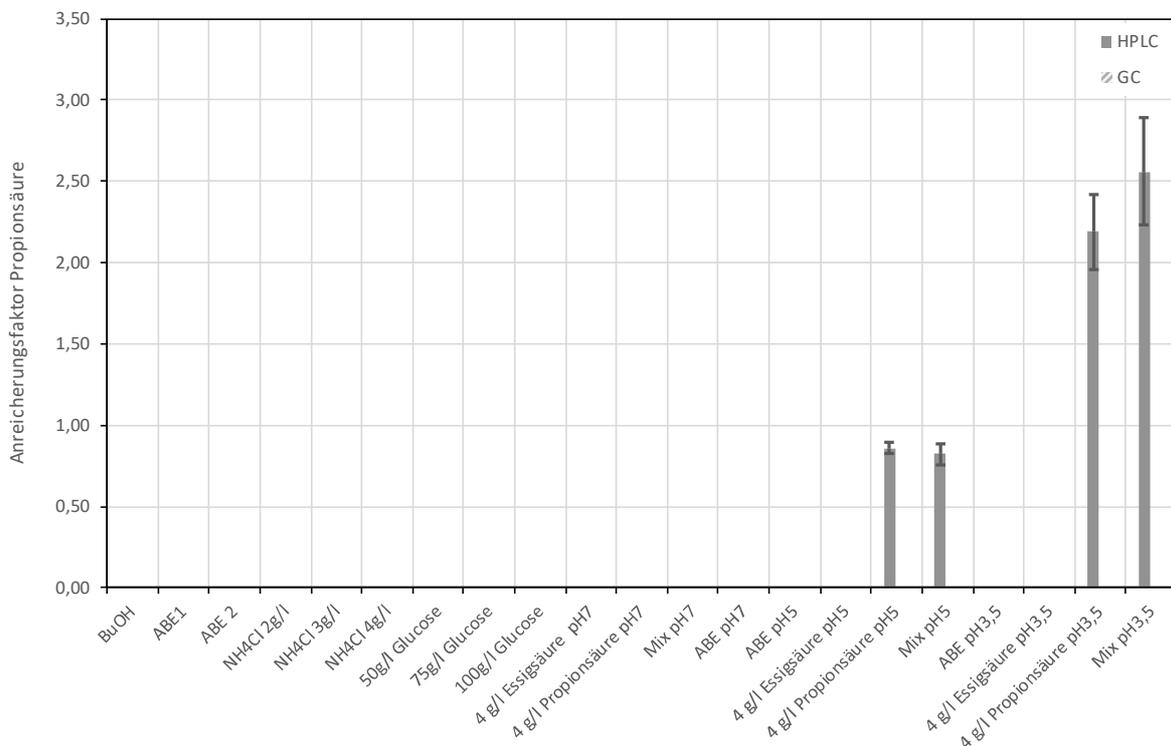


Abbildung 12-224: Mittelwert und Standardabweichung des Anreicherungs faktors von Propionsäure bei allen vorgenommenen Versuchsreihen, gemessen mit GC und HPLC (PDMS)

12.17 Vergleich der beiden Membranen

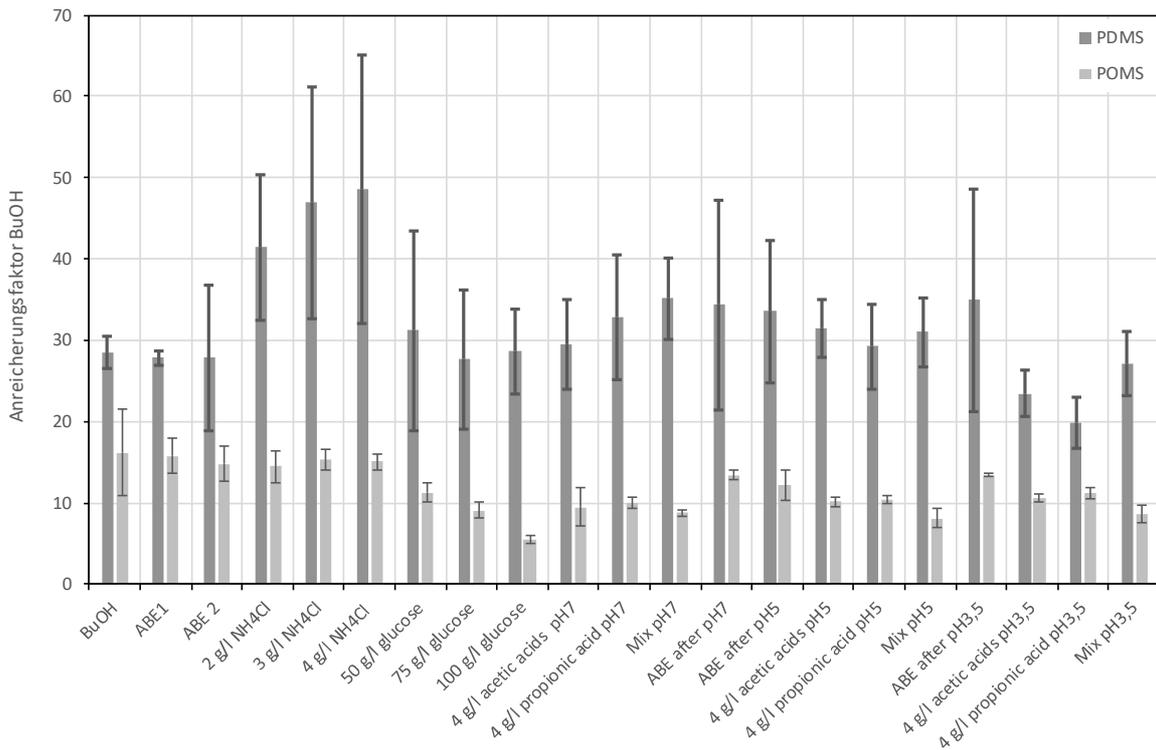


Abbildung 12-225: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Anreicherungs-faktors von Butanol (POMS und PDMS)

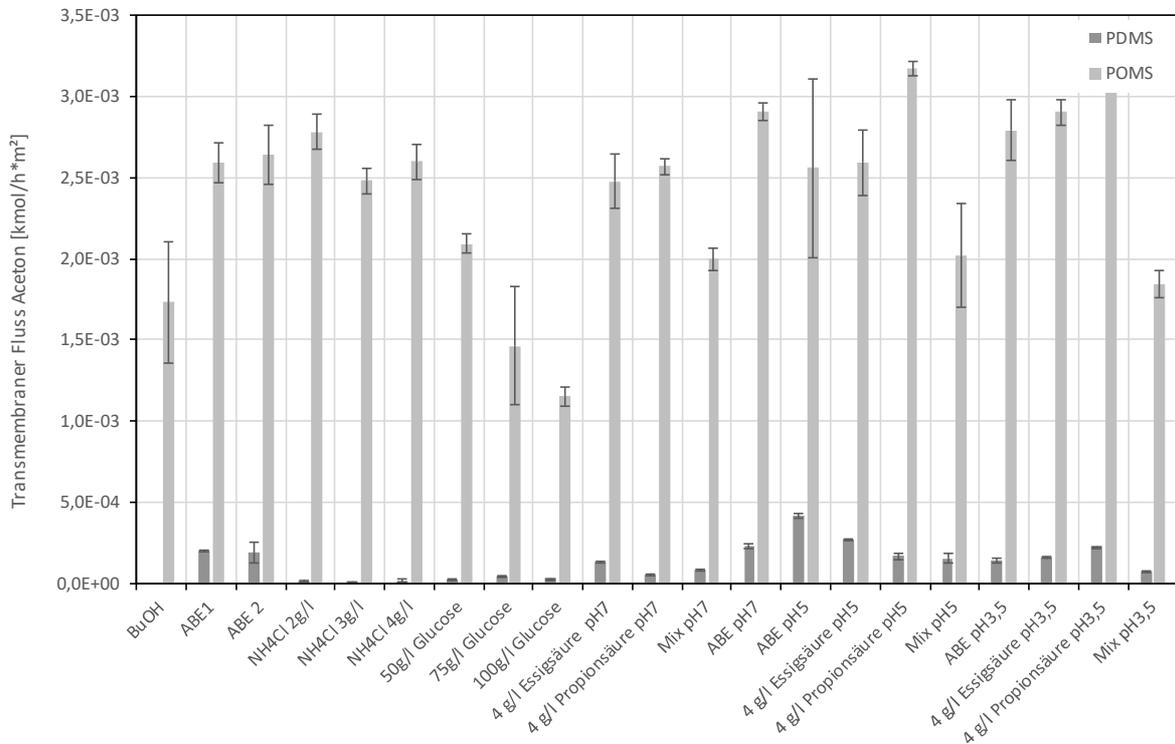


Abbildung 12-226: Transmembraner Fluss von Aceton bei 0,5 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS und PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

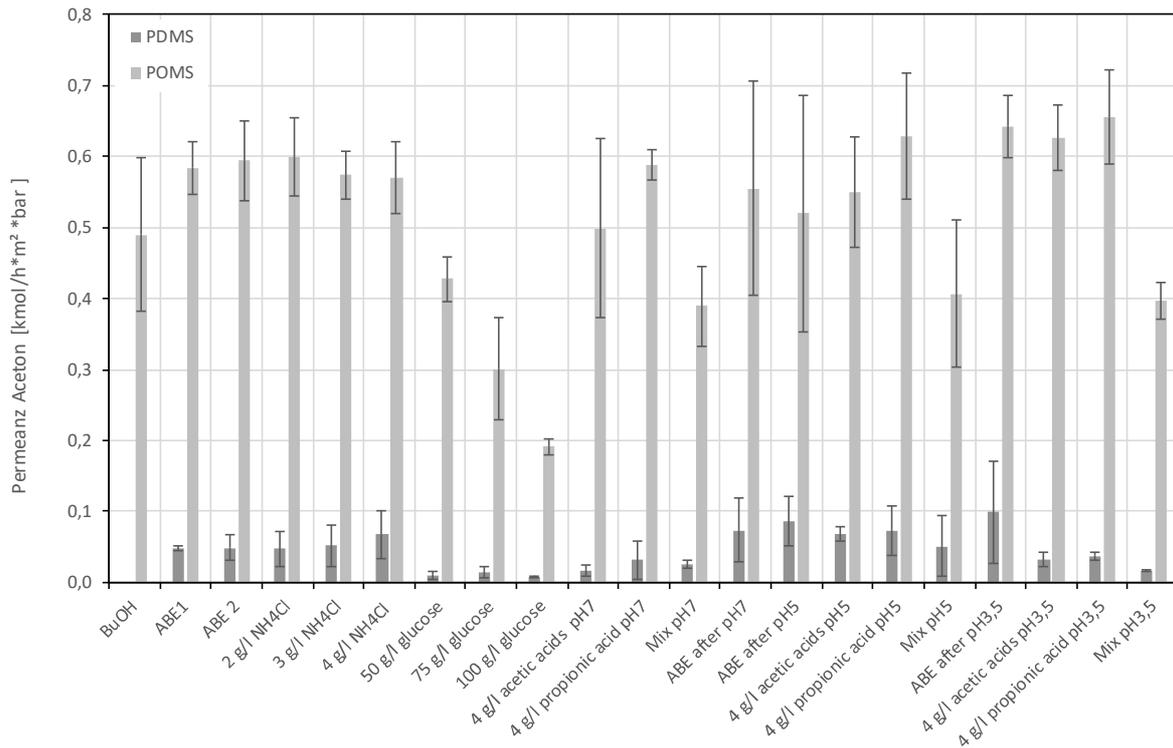


Abbildung 12-227: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Permeanz von Aceton (POMS und PDMS)

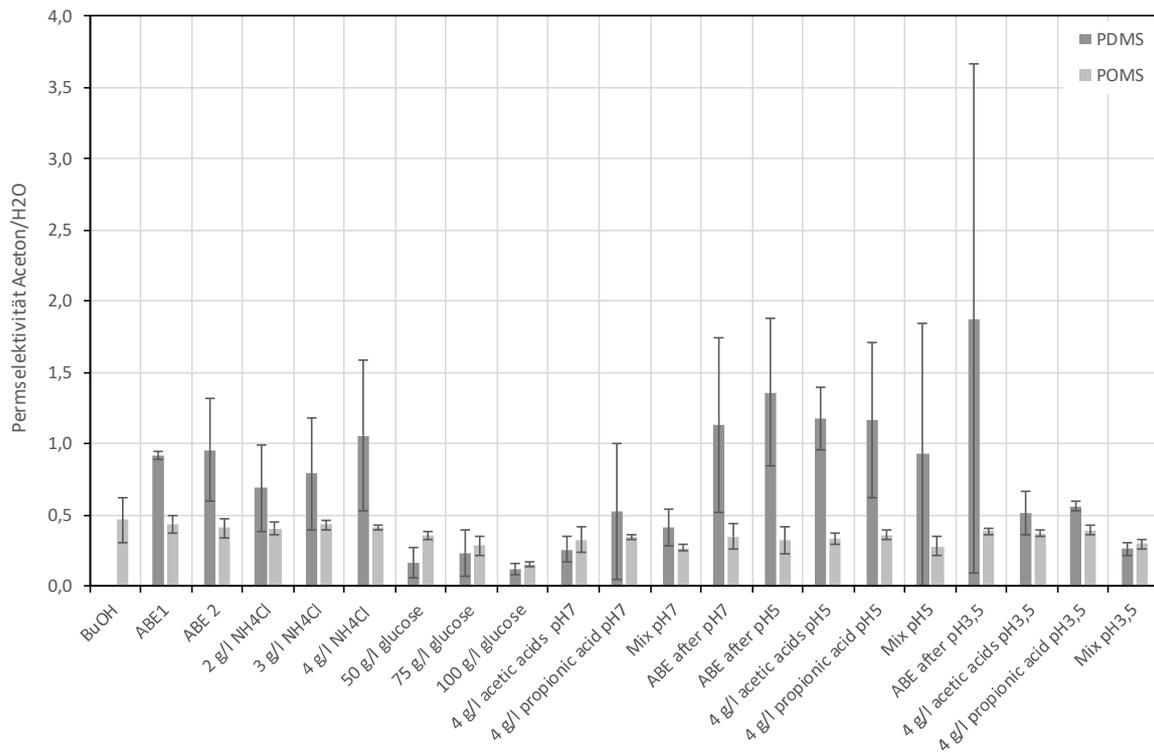


Abbildung 12-228: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Permselectivität von Aceton zu Wasser (POMS und PDMS)

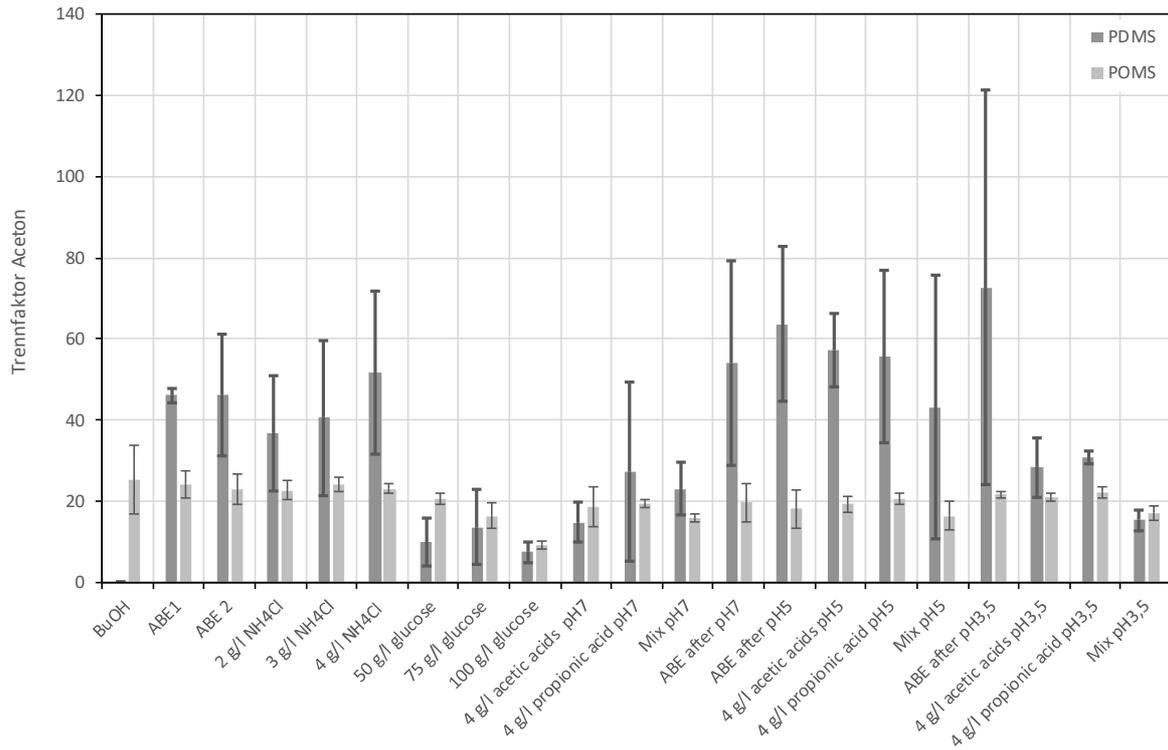


Abbildung 12-229: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Trennfaktors von Aceton (POMS und PDMS)

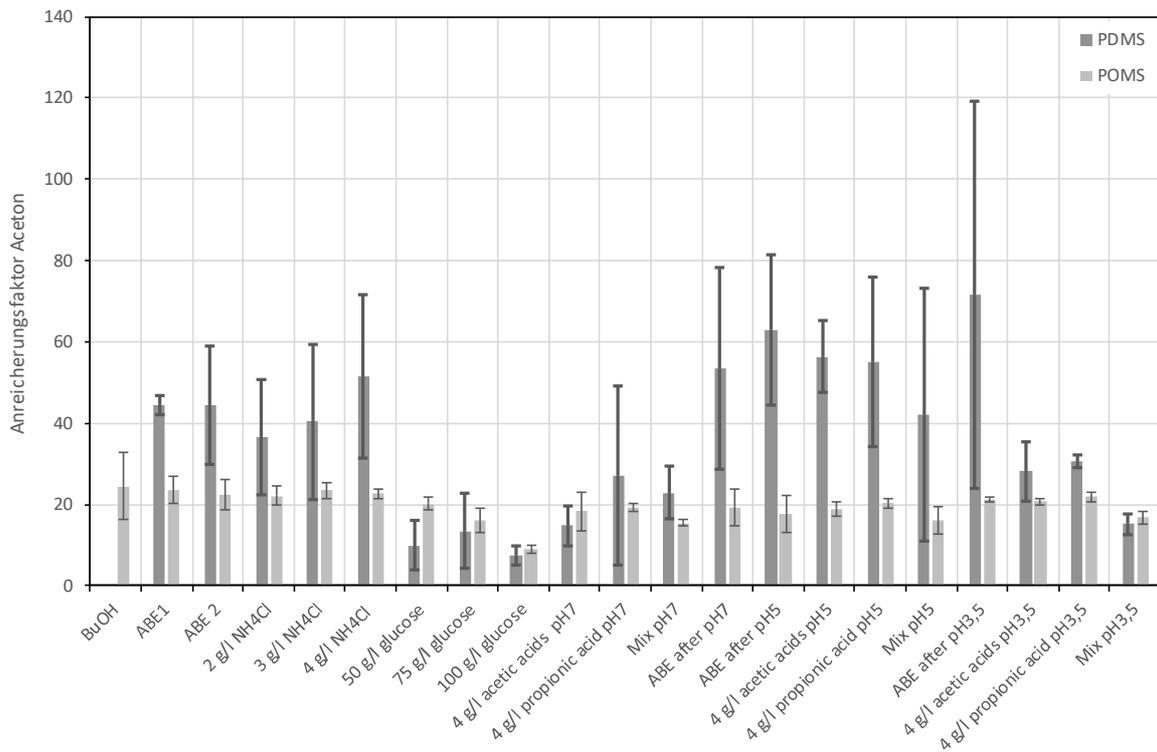


Abbildung 12-230: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Anreicherungs-faktors von Aceton (POMS und PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

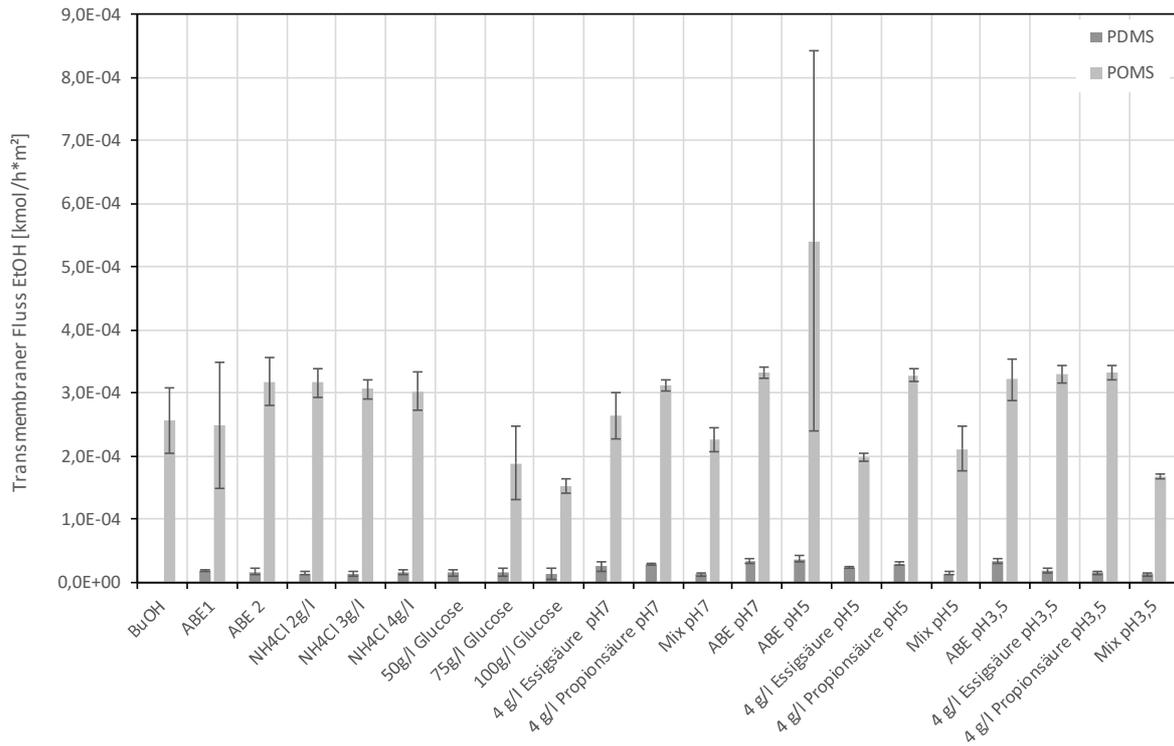


Abbildung 12-231: Transmembraner Fluss von Ethanol bei 0,2 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS und PDMS)

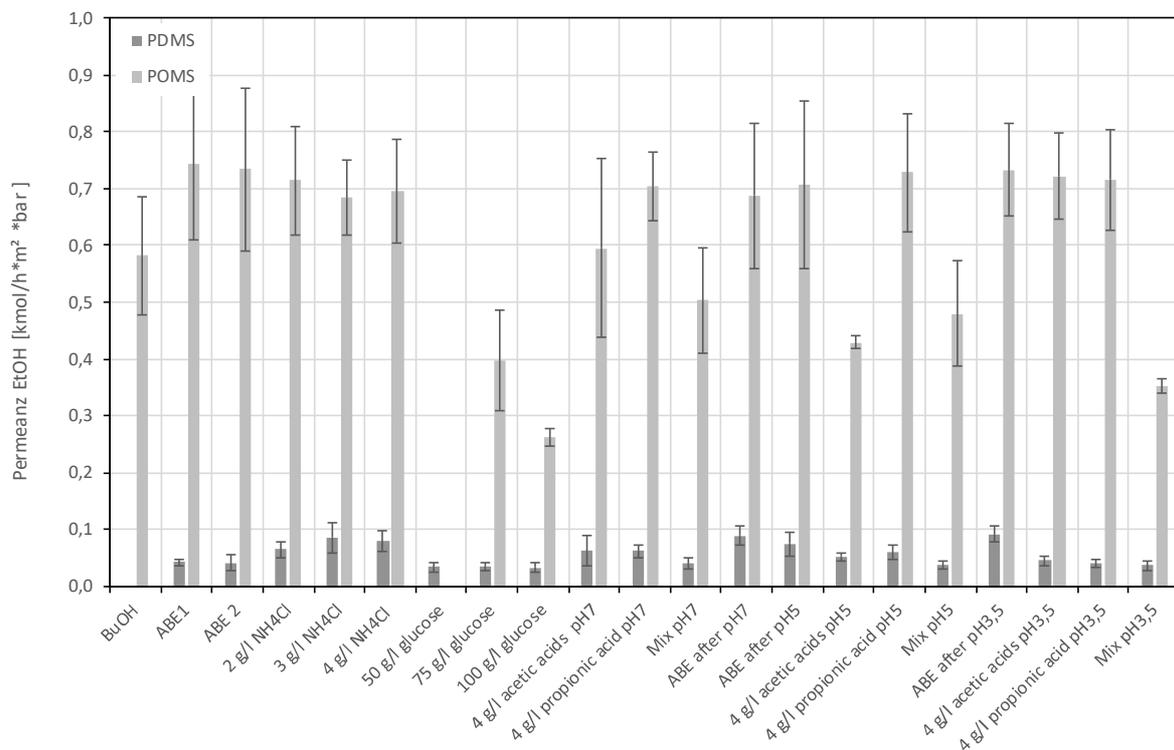


Abbildung 12-232: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Permeanz von Ethanol (POMS und PDMS)

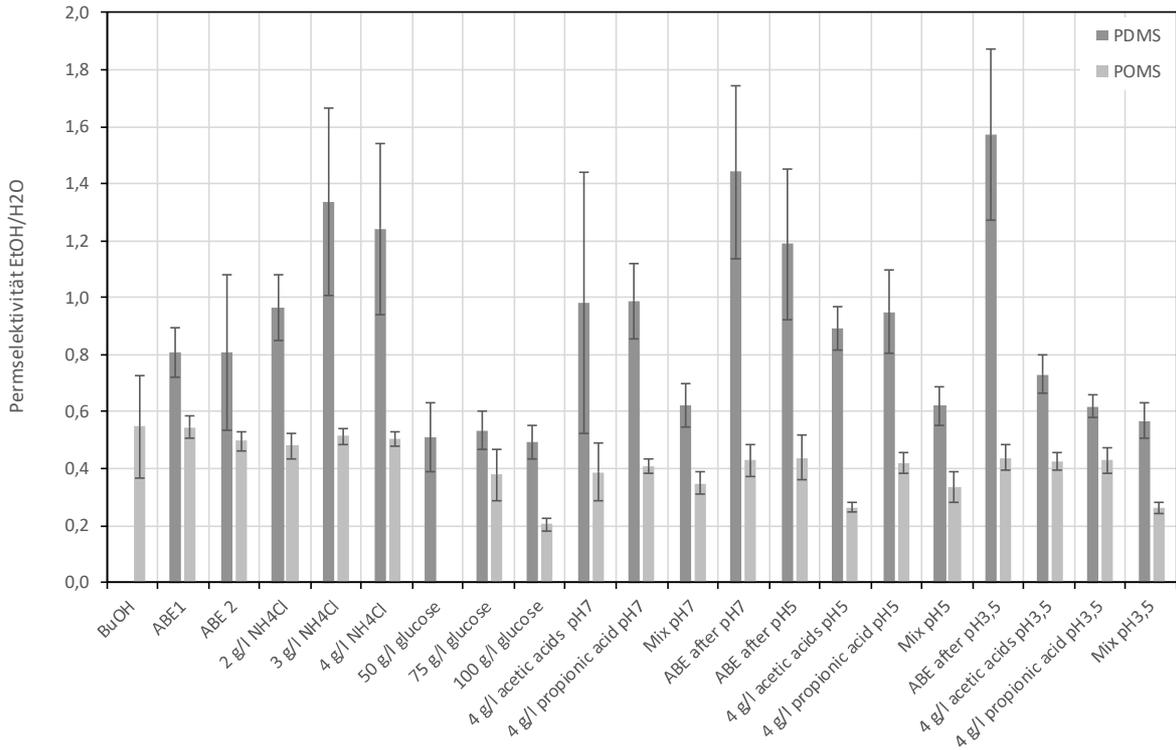


Abbildung 12-233: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen der Permeabilität von Aceton zu Wasser (POMS und PDMS)

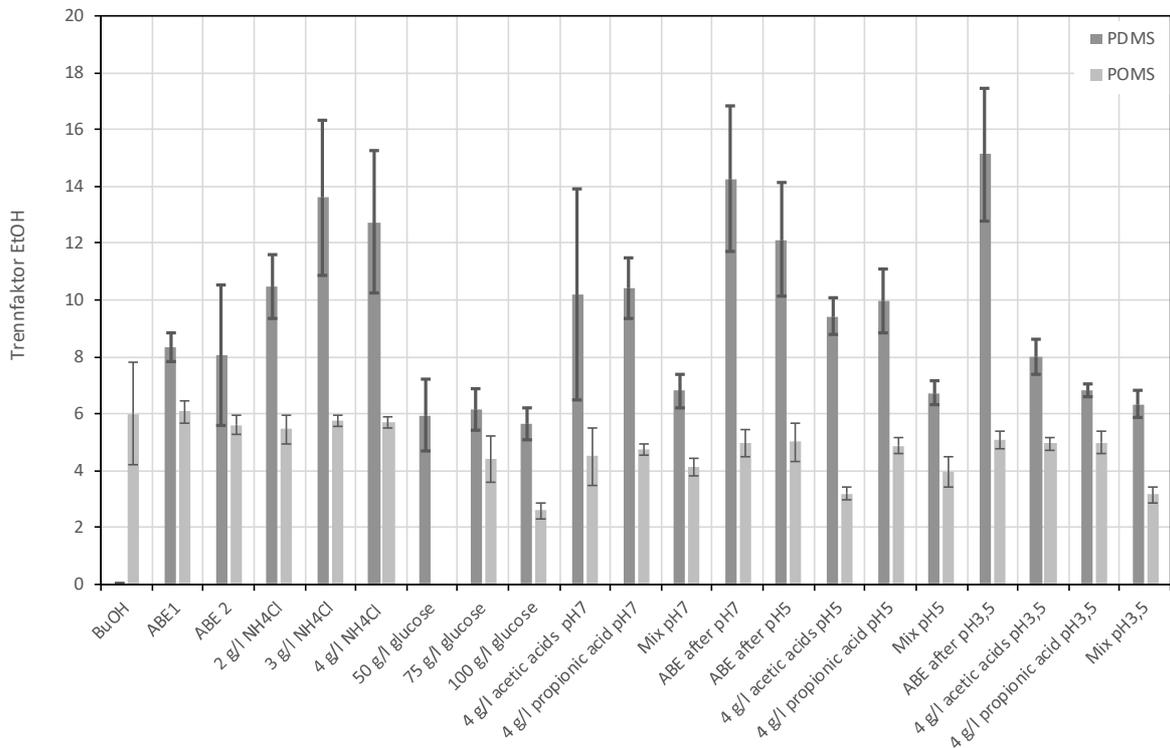


Abbildung 12-234: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Trennfaktors von Ethanol (POMS und PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

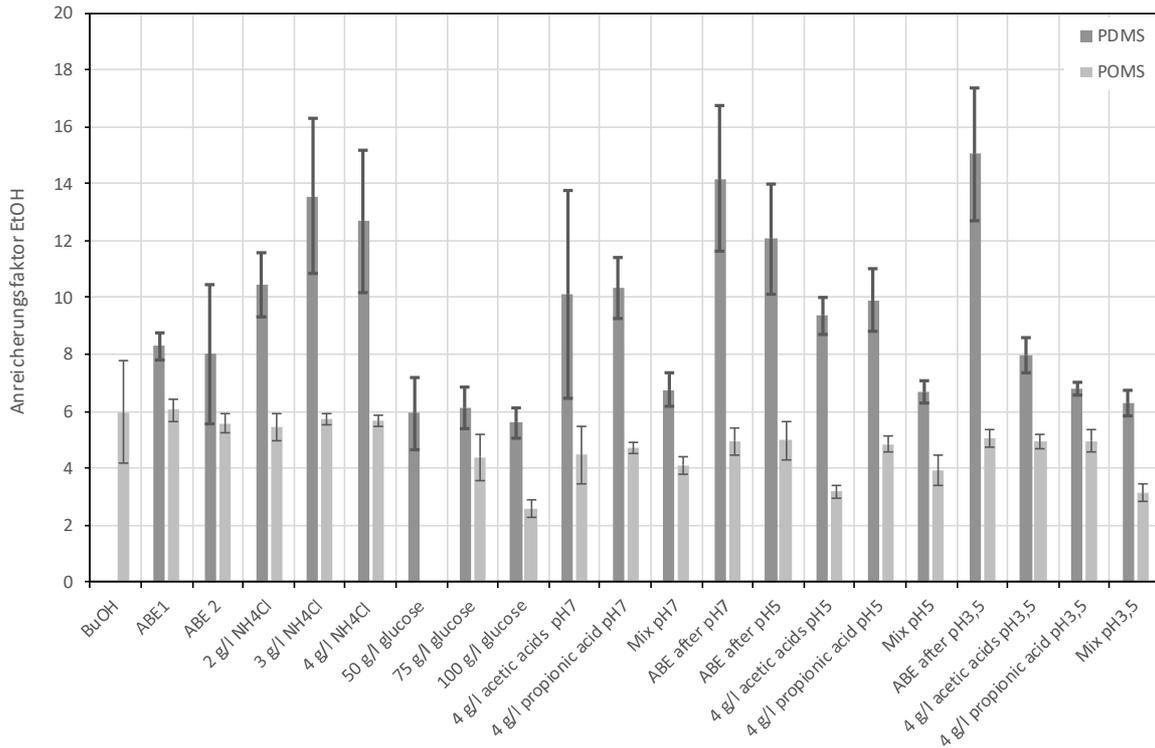


Abbildung 12-235: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Anreicherungs-faktors von Ethanol (POMS und PDMS)

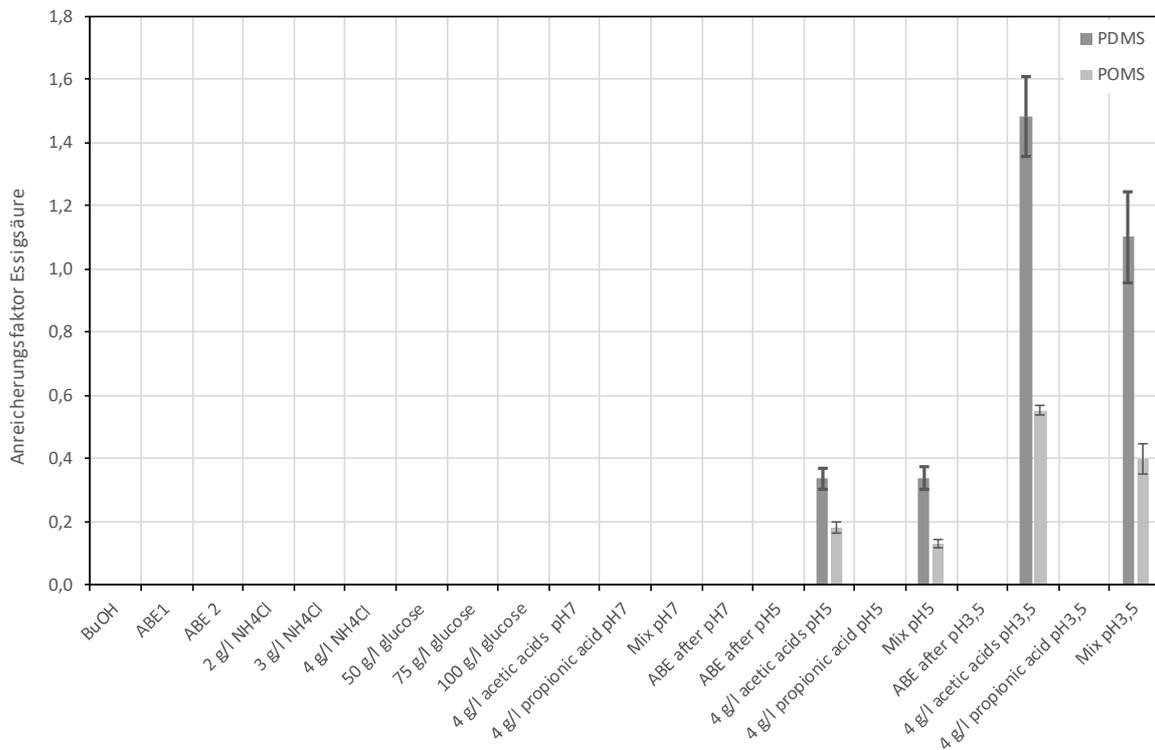


Abbildung 12-236: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Anreicherungs-faktors von Essigsäure (POMS und PDMS)

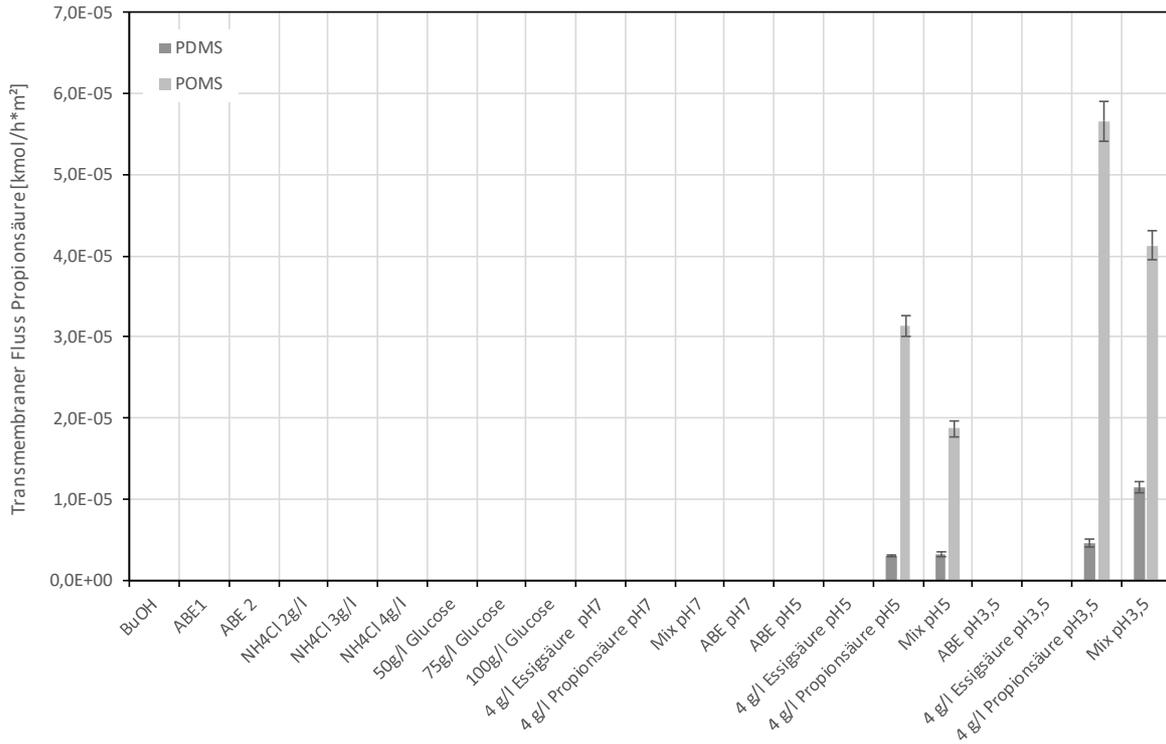


Abbildung 12-237: Transmembraner Fluss von Propionsäure bei 0,4 wt% im Feed und dessen Reststandardabweichung bei allen vorgenommenen Versuchsreihen (POMS und PDMS)

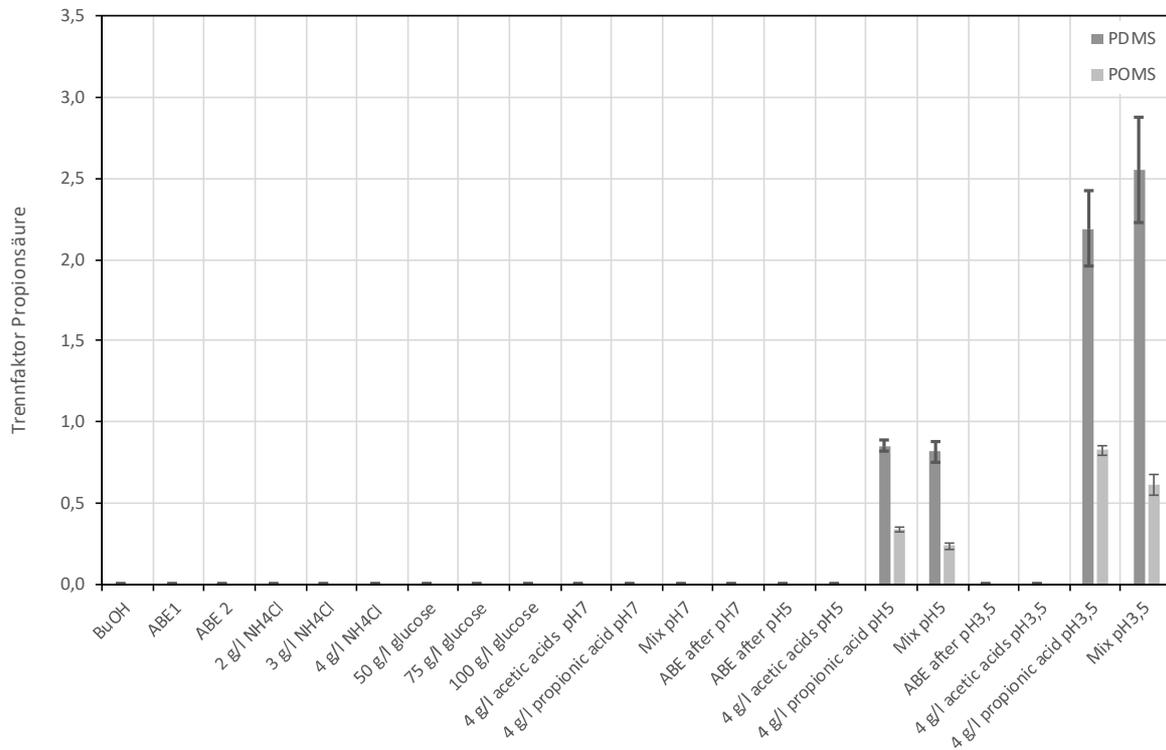


Abbildung 12-238: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Trennfaktors von Propionsäure (POMS und PDMS)

Anhang 2: Diagramme und Tabellen

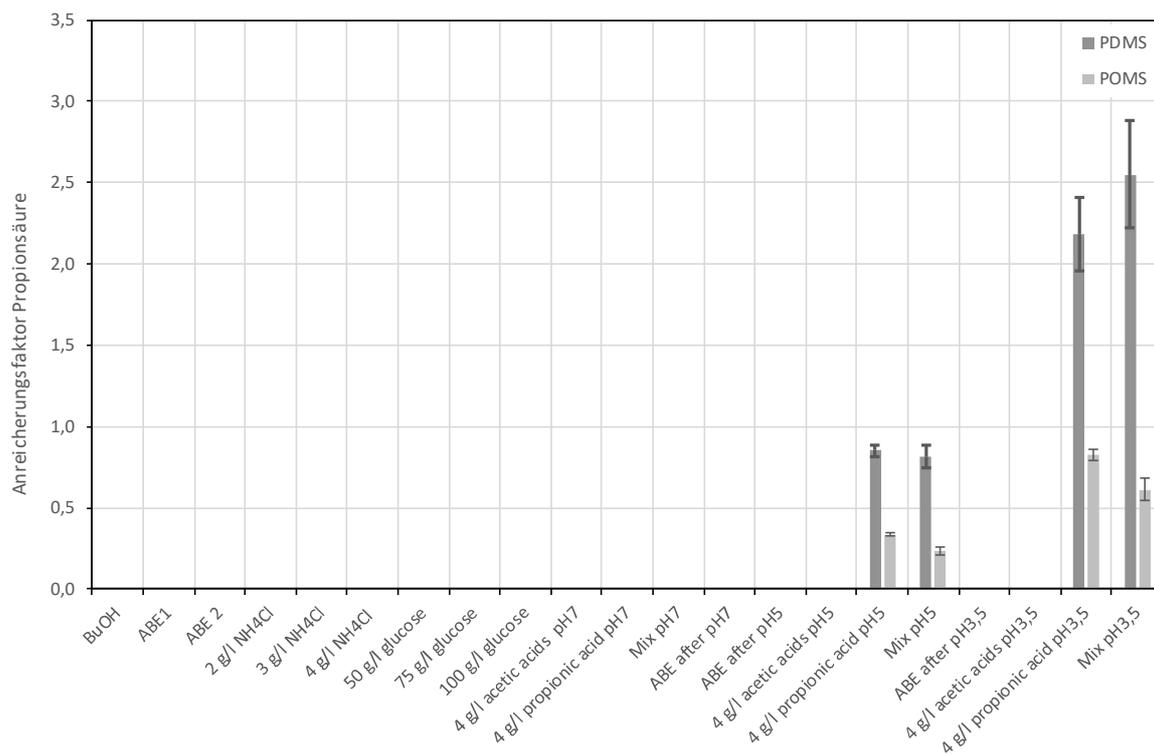


Abbildung 12-239: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen des Anreicherungs faktors von Propionsäure (POMS und PDMS)

12.18 Permeabilitäten

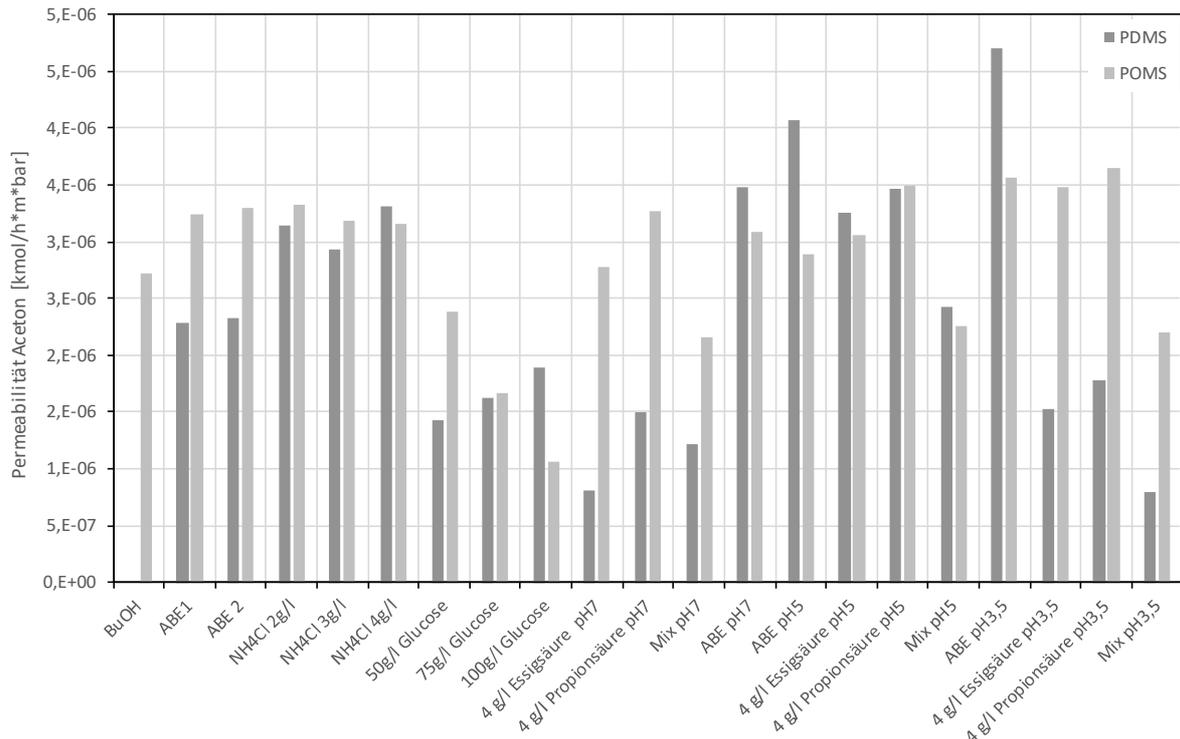


Abbildung 12-240: Permeabilität von Aceton bei allen Versuchsreihen (POMS und PDMS)

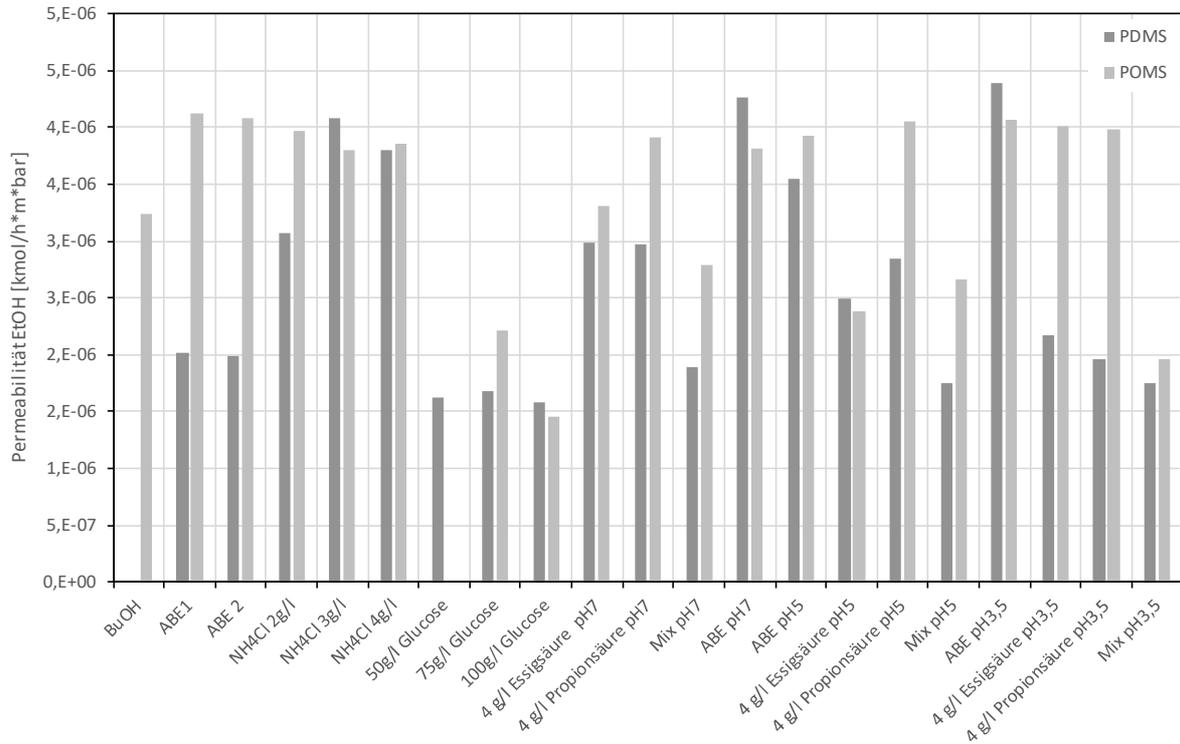


Abbildung 12-241: Permeabilität von Ethanol bei allen Versuchsreihen (POMS und PDMS)