

Zeitschrift: Schweizer Ingenieur und Architekt
Herausgeber: Verlags-AG der akademischen technischen Vereine
Band: 112 (1994)
Heft: 42

Artikel: Membraneinsatz bei chemischen Produktionsverfahren
Autor: Waldburger, Raoul
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-78531>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 01.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Membraneinsatz bei chemischen Produktionsverfahren

Bei chemischen und biochemischen Reaktionen kann mit geeigneten Membranen die thermodynamische Gleichgewichtslage, der stationäre Betriebszustand oder die Reinheit der Produkte durch selektive Eduktzugabe oder Produktentfernung gezielt beeinflusst werden. Im Vergleich zu konventionellen Verfahren lassen sich auf diese Art kürzere Reaktionszeiten bzw. höhere Ausbeuten bei kleinerem Energieverbrauch erzielen.

Einleitung

Bei Membranverfahren werden poröse oder nichtporöse Membranen zur Trennung von Stoffgemischen eingesetzt.

VON RAOUL WALDBURGER,
ZÜRICH

Die Membran hat die Funktion einer selektiven Stofftransportbarriere zwischen der Phase vor der Membran (Feed bzw. Retentat) und nach der Membran (Permeat) [1, 2].

Der Stofftransport erfolgt aufgrund einer treibenden Kraft über der Membran. Im allgemeinen Fall ist die treibende Kraft die Differenz des chemischen Potentials [3, 4]. Die chemische

Potentialdifferenz kann bei Membranprozessen mit porösen Membranen vereinfachend meist durch eine Druckdifferenz und bei Prozessen mit nichtporösen Membranen durch eine Konzentrations- oder Partialdruckdifferenz ausgedrückt werden. Eine Zusammenstellung technischer Membranprozesse ist in Tabelle 1 gegeben. Konkurrenzverfahren zu thermischen Verfahren stellen vor allem die Membranverfahren mit nichtporösen Membranen dar. Die Verfahren mit porösen Membranen können als eine Erweiterung der klassischen Filtrationsverfahren im Bereiche kleinerer Partikeldurchmesser betrachtet werden.

Bild 1 gibt eine Übersicht der Einsatzbereiche verschiedener Membranverfahren nach der Grösse der zurückgehaltenen Partikel. Die mit porösen

Membranen arbeitenden Filtrationsverfahren versagen im niedermolekularen Bereich bei Partikeldurchmessern unterhalb von 1 nm. Als nichtporös werden Membranen dann bezeichnet, wenn die mittleren Porendurchmesser kleiner als 1 nm sind [5].

Verglichen mit thermischen Verfahren können Membranverfahren einen zum Teil wesentlich kleineren Energiebedarf und eine höhere Selektivität aufweisen und bezüglich Investitions- und Betriebskosten wesentlich vorteilhafter sein.

Die Veresterung als chemische Gleichgewichtsreaktion, durchgeführt in einem Membranreaktor, stellt gegenüber dem konventionellen Destillationsverfahren eine interessante Verfahrensvariante dar [6]. In einem kontinuierlichen Membranreaktor mit Rohrgeometrie wurde die pervaporationsunterstützte, heterogen katalysierte Veresterung von Ethanol und Essigsäure zu Ethylacetat bei simultaner Wasserabtrennung aus dem Reaktionsmedium mit hydrophilen Pervaporationsmembranen untersucht.

Hybridprozesse mit Membranen

Von zunehmendem Interesse sind Hybridverfahren, die Membrantrennver-

| Membranprozesse | Aggregatzustände (Retentat/Permeat) | Treibende Kräfte | Membran-Typen | Anwendungsgebiete | Konkurrenzverfahren |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--|---|
| Mikrofiltration | flüssig/flüssig | Δp (0.5 - 2 bar) | porös | Abtrennung suspendierter Partikel aus Lösungen (Bakterien, Zellen) | Sedimentation, Zentrifugation |
| Ultrafiltration | flüssig/flüssig | Δp (1 - 10 bar) | mikroporös | Abtrennung gelöster Makromolekülen vom Lösungsmittel (Proteine) | Zentrifugation |
| Nanofiltration | flüssig/flüssig | Δp (10 - 70 bar) | mikroporös | Abtrennung gelöster Substanzen mittlerer Molmasse vom Lösungsmittel (Farbstoffe, Zucker) | Verdampfung, Destillation |
| Umkehrosmose | flüssig/flüssig | $\Delta \pi$ (10 - 100 bar) | nicht-porös | Abtrennung des Lösungsmittels aus Lösungen niedermolekularer, gelöster Stoffe (Wasserabtrennung aus Salz- oder Zuckerlösungen) | Verdampfung, Destillation, Dialyse |
| Dialyse | flüssig/flüssig | Δc | nicht-porös oder mikroporös | Abtrennung niedermolekularer Stoffe aus makromolekularen Lösungen und Suspensionen (Blutreinigung) | Umkehrosmose |
| Elektrodialyse | flüssig/flüssig | ΔE | nicht-porös oder mikroporös | Abtrennung von Salzen und Säuren aus Lösungen niedermolekularer, neutraler Stoffe | Fällung, Kristallisation, Elektrochemie |
| Pervaporation | flüssig/gasförmig | Δc | nicht-porös | Trennung niedermolekularer Lösungsmittelgemische (Entwässerung organischer Lösungsmittel) | Destillation |
| Gaspermeation | gasförmig/gasförmig | Δp_i (1 - 100 bar) | nicht-porös | Abtrennung von Gasen oder Dämpfen aus Gasen (Luftzerlegung, Abluftreinigung) | Kondensation, Absorption, Adsorption |
| Membrandestillation | flüssig/flüssig | Δp_i | mikroporös | Abtrennung von gelöster Salze oder niedermolekularen Substanzen aus Lösungen | Destillation |
| Flüssigmembrantechnik | flüssig/flüssig | Δc | nicht-porös | Abtrennung von Ionen oder niedermolekularen Substanzen aus Lösungen | Extraktion |

Tabelle 1. Anwendungsgebiete technischer Membranprozesse und Konkurrenzverfahren (Δp : Hydrostatische Druckdifferenz, Δc : Konzentrationsdifferenz, Δp_i : Partialdruckdifferenz, ΔE : Elektrische Potentialdifferenz, $\Delta \pi$: Osmotische Druckdifferenz)

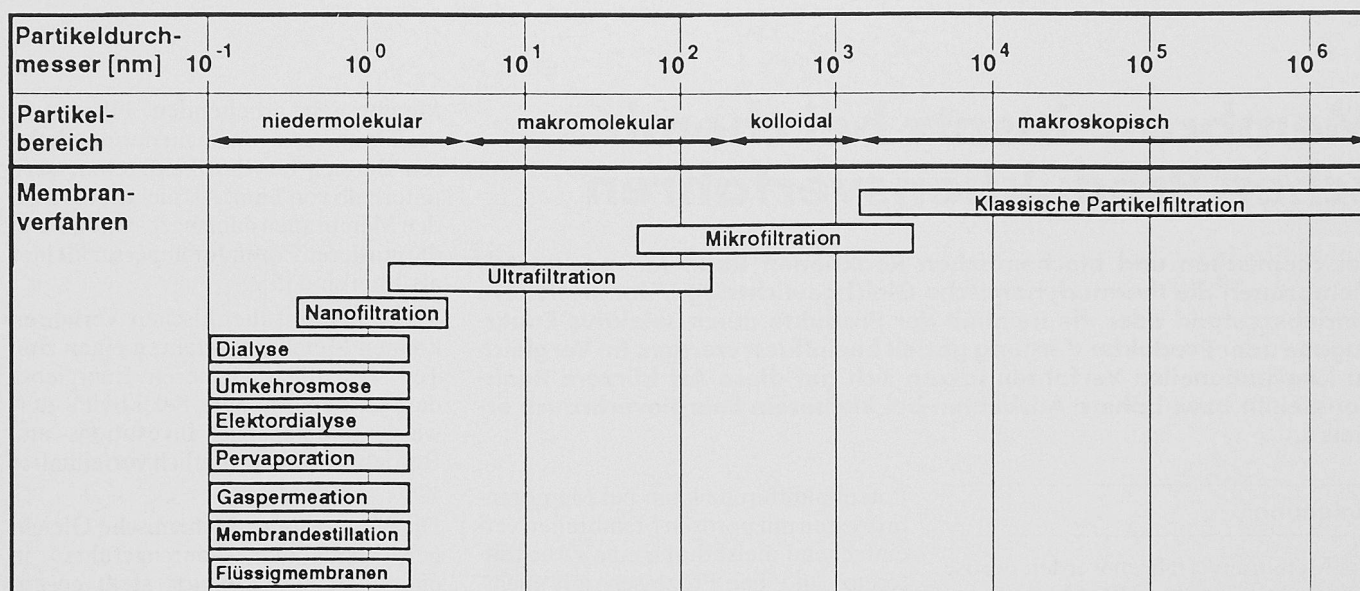


Bild 1. Einsatzbereiche technischer Membranprozesse [5, 7]

fahren mit konventionellen Verfahren kombinieren. Da Membranverfahren interessante Alternativen zu aufwendigen Destillationsverfahren darstellen, können oftmals Hybridverfahren vorteilhaft sein, die ein konventionelles Destillationsverfahren mit einem Membrantrennverfahren kombinieren und den Betrieb beider Verfahren in ihrem jeweils optimalen Konzentrationsbereich erlauben.

Guerreri [8] zeigte, dass durch Integration einer Pervaporationsanlage die azeotrope Destillation mit Benzol als Schlepplmittel bei der konventionellen Ethanolabsolutierung ersetzt und durch den Einsatz der beiden Trennverfahren in ihren optimalen Konzentrationsbereichen gegenüber dem konventionellen Verfahren 25 % der Energiekosten eingespart werden könnten.

Davis et al. [9] haben ein Membran-Hybrid-System im Pilotmassstab zur Olefinreinigung untersucht. Zur Trennung von Propan-Propylen-Gemischen wurden verschiedene Kombinationsvarianten von Hohlfasermembranen mit Polysulfon-Membranen mit einer Rektifikationskolonne untersucht. Aus Messungen an einer Pilotanlage mit der Schaltung des Hohlfasermembranmoduls am Kopf der Kolonne zum Erzielen der maximalen Propylenreinheit wurden, verglichen mit dem konventionellen Rektifikationsverfahren, 20–50 % tiefere Investitions- und bis 50 % tiefere Betriebskosten geschätzt.

Membranreaktoren

Membranen mit ausreichend hoher Selektivität können Reaktionen unterstützen, indem sie selektiv entweder Edukte zudosieren oder Produkte, Zwi-

schensprodukte oder Nebenprodukte aus dem Reaktionsmedium entfernen. Neben den höheren Umsätzen und Ausbeuten sind mit Membranreaktoren mildere Reaktionsbedingungen und tiefere Investitions- und Betriebskosten erreichbar [6].

Die Membranunterstützung chemischer Reaktionen stellt hohe Anforderungen an die eingesetzten Membranen:

- Hohe Selektivität bei meist kleinen Retentatkonzentrationen
- Hohe Flussdichten der gewünschten Substanzen
- Gute chemische Langzeitbeständigkeit gegenüber den Komponenten des Reaktionsmediums
- Gute Temperaturbeständigkeit

Bei der Stromführung in Membranreaktoren können im wesentlichen drei Varianten unterschieden werden (Bild 2):

- Zugabe zweier Edukte (E_1, E_2), die zum Produkt P_1 reagieren (z.B.: Hydrierung)
- Zugabe eines Eduktes E_1 , das zum Hauptprodukt P_1 und zum Nebenprodukt P_2 reagiert (z.B.: Deydrierung)
- Zugabe zweier Edukte (E_1, E_2) und Reaktion zu zwei Produkten (P_1, P_2) (z.B.: Kopplung von Hydrierung und Deydrierung)

Für katalytische Reaktionen in Schlaufenmembranreaktoren sind verschiedene Fliessbilder untersucht worden (Bild 3). Bei homogener Katalyse kann ein normaler Membranmodul als Schlaufenmembranreaktor geschaltet werden [10]. Bei heterogen katalysierten Reaktionen wurden neben der

Serieschaltung des Festbettreaktors und des Membranmoduls in der Reaktorschleife [11] die Kombination des Festbettes und des Membranmoduls in einem eigentlichen Membranreaktor [6] und die Kombination des Katalysators mit dem Membranpolymer in einer sowohl katalytisch als auch selektiv wirkenden Membran [10] vorgeschlagen.

In Tabelle 2 und Tabelle 3 sind eine Reihe chemischer Reaktionen zusammengestellt, die in Membranreaktoren mit anorganischen bzw. organischen Membranen durchgeführt wurden.

Hsieh [12] fasste systematisch die wesentlichen Aspekte von Membranreaktoren mit anorganischen Membranen sowie durchgeführte experimentelle und rechnerische Untersuchungen zusammen. Der Einsatz von wasserstoffselektiven Palladium-Membranen erlaubte bei Reaktionen, die Wasserstoff freisetzen, durch dessen selektiven Abtransport eine Erhöhung des Umsatzes und bei Reaktionen mit Wasserstoff als Edukt durch gezielte Dosierung die Minimierung unerwünschter Nebenreaktionen [13].

Sata [14] untersuchte den Einsatz von Ionenaustauschermembranen für elektrochemische Reaktionen und dabei unter anderen Anwendungsbeispielen die Produktion von Säuren und Basen mit bipolaren Ionenaustauschermembranen.

Chen [15] setzte zur Direktoxidation von Ethylen zu Acetaldehyd in wässriger Lösung ein Polypropylen-Hohlfasermembranmodul ein. Dabei wurden bei getrennter Zugabe von Ethylen und Sauerstoff höhere Umsätze verzeichnet als bei der Vormischung der beiden Feed-Ströme.

Mit hydrophilen Pervaporationsmembranen kann die thermodynamische Gleichgewichtslage von Reaktionen

mit Wasser als Nebenprodukt auf die Produktseite verschoben werden. Beispiele solcher Reaktionen sind die Synthesen von Estern, Acetalen, Anhydriden, Oximen, Thioestern, Thioacetalen, Ethern und Alkoholaten [6].

Cipriano et al. [16] verwendeten bei der Herstellung von Amyl-Xanthat aus Amylalkohol und Natronhydroxid bei 50 °C PVA-Membranen zur pervaporativen Wasserabtrennung.

Okamoto et al. [17] entfernten mit asymmetrischen Polyimid-Membranen bei der heterogen katalysierten Kondensation von Phenol und Aceton inhibierendes Wasser und verkleinerten damit die erforderliche Reaktionszeit um den Faktor vier.

Blumenberg et al. [18] verwendeten eine pervaporative Wasserabtrennung mit kommerziellen PVA-Membranen bei der Synthese von Dimethylharnstoff aus Methylamin und Kohlendioxid und konnten dadurch den Natriumhydroxidverbrauch und die anfallende Salzfracht im Mittel um einen Faktor 20 senken.

Bei der Herstellung von Methyl-t-Butylether durch Addition von Methanol an iso-Buten wurde mit Celluloseacetat-Membranen nicht umgesetztes Methanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt und damit die aufwendige Azeotropdestillation von Methanol ersetzt [15].

Bei Bioreaktionen stellt sich das Problem der selektiven Produkteabfuhrung und der Nährstoffzuführung ebenfalls und kann mittels Membranen gelöst werden. Dettwiler [19] untersuchte die pervaporative Abtrennung von Acetoin und Butandiol aus dem Reaktionsmedium der Bioreaktion mit einem dem Bioreaktor nachgeschalteten Membranmodul mit organophilen Pervaporationsmembranen.

Beim Grossteil der membranunterstützten Reaktionen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen oder um inhibierbare Reaktionen. Agarwalla [20] modellierte einen Rohrreaktor mit einem konzentrisch angeordneten Membranrohr zur Abtrennung eines Zwischenprodukts einer konsekutiven Folgereaktion.

Mohan et al. [21] und Sun et al. [22] haben die Modellierung verschiedener Membranreaktoren ausführlich untersucht.

Pervaporationsunterstützte Veresterung

Die Pervaporation ist ein Membrantrennverfahren zur Trennung flüssiger Lösungsmittelgemische aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten der einzel-

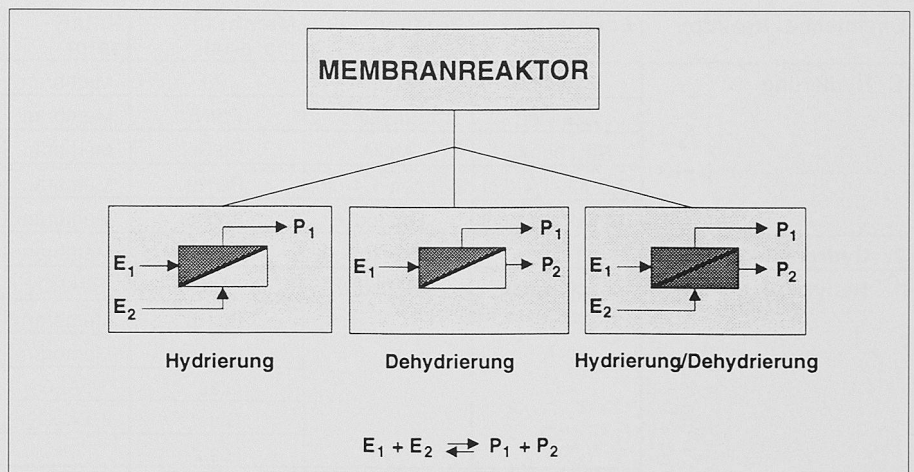


Bild 2. Varianten der Stromführung bei Membranreaktoren

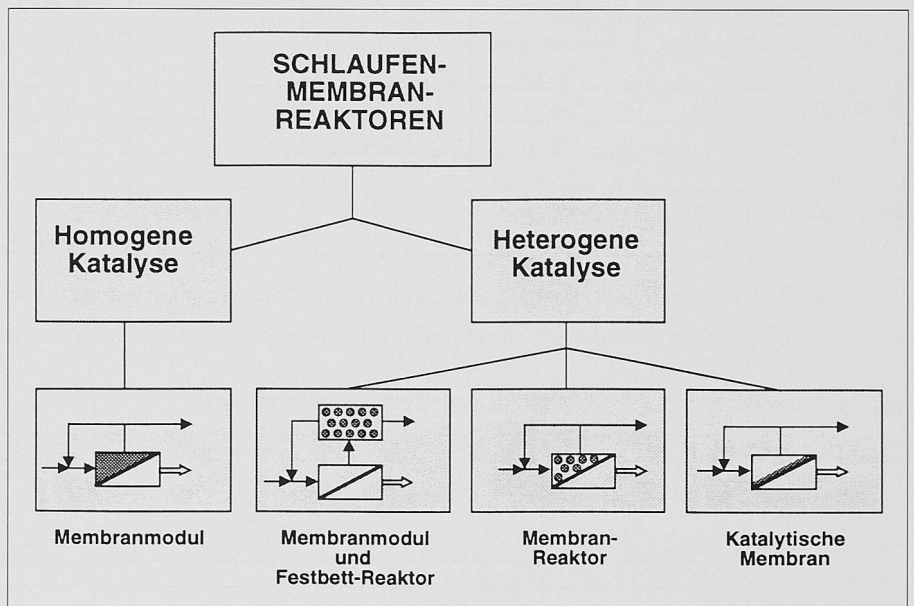


Bild 3. Homogene und heterogene Katalyse bei Membranreaktoren

nen Komponenten im nichtporösen Membranpolymer. Der Stofftransport nach dem Lösungs-Diffusions-Modell durch Pervaporationsmembranen kann in drei Schritte unterteilt werden [23]:

- Retentatseitige Sorption der permeierenden Komponenten im Membranpolymer
- Diffusion der sorbierten Komponenten durch die Polymermatrix
- Desorption der permeierten Komponenten durch Verdampfung ins Vakuum oder in einen Trägergasstrom auf der Permeatseite der Membran

Die für den Phasenübergang flüssig-gasförmig erforderliche Verdampfungsenthalpie wird dem Pervaporationsprozess meist durch Beheizung des Retentatstroms zugeführt (Bild 4).

Als treibende Kraft wirkt bei der Pervaporation die Differenz des chemischen Potentials über der Membran. Die Partialflussdichte der Komponente i ist dabei direkt proportional zur Partialdruckdifferenz und zur Permeabilität.

Mit hydrophilen Pervaporationsmembranen und einer selektiven Trennschicht aus Polyvinylalkohol (Dicke 2–10 µm) werden hohe Wasserselektivitäten erzielt und technisch Entwässerungen von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen durchgeführt.

Eine Pervaporationsanlage mit einer Membranfläche von 2100 m² absoluiert beispielsweise 5000 kg h⁻¹ eines azeotropen Wasser-Ethanol-Gemisches mit 95.6 Gew.-% Ethanol auf einen Restwassergehalt von 500–2000 ppm [24].

Infolge der hohen erzielbaren Wasserselektivitäten, hauptsächlich bei kleinen Wasserkonzentrationen, eignet sich die Pervaporation neben der Trennung wässriger, azeotroper Gemische ausgezeichnet zur einfachen Entwässerung von Lösungsmittelgemischen mit Siedepunkten der einzelnen Lösungsmittel ober- und unterhalb des Siedepunktes von Wasser.

Der Vergleich im McCabe-Thiele-Diagramm (Bild 5) der pervaporativen und

| Chemische Reaktion | Edukt(e) | Produkt | Membranmaterial | Katalysator | T [°C] | Reaktorleistung | Referenzwerte | Literatur |
|------------------------|------------------|------------------|--|--------------------------------------|------------------------|---|---------------------------|-----------|
| 1. Hydrierung | Butadien | Buten | Pd | Membran | 100 | Y = 98 % | - | [12] |
| | Acetylen | Ethylen | Pd/Ni | Membran | 180 | - | - | [13] |
| | Nitrobenzol | Anilin | Pd/Ru | Membran | 170 | Y = 100 % | - | [12] |
| | 2-Butin-1,4-diol | 2-Buten-1,4-diol | Pd/Ru | Membran | 60 | Y = 98.6 % | - | [13] |
| | Dehydrolinalool | Linalool | Pd/Ru | Membran | 180 | Y = 95.2 % | - | [13] |
| 2. Hydrodealkylierung | Toluol | Benzol | Pd/W/Ru | Membran | 671 | Y = 22 % | - | [12] |
| 3. Dehydrogenierung | Cyclohexan | Benzol | Pd | Pt/Al ₂ O ₃ | 200 | X = 100 % | - | [12] |
| | | | Pd/Ru | Membran | 340 | Y = 91 % | - | [12] |
| | | | Pd/Ag | Membran | 200 | X = 100 % | X _{eq} = 18.2 % | [13] |
| | | | Glas* | Pt/Al ₂ O ₃ | 360 | X = 80 % | X _{eq} = 33 % | [12] |
| | | | Glas* | Pt/Al ₂ O ₃ | 220 | X = 45 % | X _{eq} = 18 % | [12] |
| | Glas* | Pt | 300 | X = 90 % | X _{eq} = 61 % | [12] | | |
| | n-Hexan | Benzol | Pd/Ru | Membran | 575 | Y = 58 % | - | [13] |
| Methanol | Formaldehyd | Glas* | Ag | 400 | X = 81.8 % | X _{eq} = 65.8 % | [34] | |
| 4. Dehydroalkylierung | Methan | Ethylen | Pd | Pt/Sn/Al ₂ O ₃ | 300 | w _E = 0.6 % | w _{E,eq} = 0.1 % | [13] |
| 5. Wasserstofftransfer | Cyclohexanol | Cyclohexanon | Pd/Ru | Membran | 410 | X _{Ph} = 39 % S _H = 95 % | - | [13] |
| | Phenol | | | | | | | |
| 6. Oxidation | Etanol | Acetaldehyd | Ag | Ag | - | Y = 83 % | Y _{eq} = 56 % | [12] |
| 7. Reduktion | RuO ₄ | RuO ₂ | Fe ₂ O ₃ /Zeolith* | Fe ₂ O ₃ | 500 | X = 99.4 % | - | [12] |
| | CO ₂ | CO | Zr | - | - | X = 21.5 % | X _{eq} = 1.2 % | [12] |
| 8. Zuckelumsetzung | Sucrose | Glucose | Al ₂ O ₃ * | Enzym (immob.) | 30 | X = 100 % | X _{eq} = 48 % | [12] |

(Y: Ausbeute, X: Umsatz, S: Selektivität, w: Gewichtsanteil, eq: Gleichgewicht, *: Poröse Membran)

Tabelle 2. Chemische Reaktionen, durchgeführt in Membranreaktoren mit anorganischen Membranen

| Chemische Reaktion | Membranmaterial | Membranfläche [m ²] | Reaktortyp | Katalysator | T [°C] | Reaktorleistung | Referenzwerte | Literatur |
|--|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|--------|----------------------------------|--|-----------|
| Ethen + O ₂ → Acetaldehyd | Polypropylen* | - | Hohlfasermembran | PdCl ₂ /CuCl ₂ -Lösung | 25 | X = 55 % | - | [15] |
| Phenol + Aceton → Bisphenol-A + H ₂ O | Polyimid | 2.0·10 ⁻³ | Rührzelle ^b | DVB-Ionenaustauscher | 80 | S = 93 % X = 93 % Y = 84 % | X _{o.M.} = 74 % Y _{o.M.} = 70 % | [17] |
| Amylalkohol + NaOH → Xanthat + H ₂ O | Polyvinylalkohol | - | - | - | 50 | - | - | [16] |
| Methylamin + CO ₂ → Dimethylamstoff + H ₂ O | Plasmapolymer | - | - | - | - | - | - | [18] |
| Methanol + 2-Buten → MTB | Celluloseacetat* | - | - | - | - | - | - | [15] |
| Zuckerarten → Acetoin + Butandiol | Polyetherpolyamid-Blockpolymer | 1.0·10 ⁻¹ | Plattenmodul ^b | B. subtilis | 50 | β _A = 2 | - | [19] |
| 1-Butanol + Essigsäure → Butylacetat + H ₂ O | Polyvinylacetat* | - | Kanalreaktor ^b | Ionenaustauscher | 155 | X = 100 % | - | [26] |
| | Plasmapolymer | - | - | - | 100 | w _{BA} = 85 % | w _{BA,eq} = 61 % | [18] |
| Ethanol + Essigsäure → C ₂ H ₅ -COO-CH ₃ + H ₂ O | Polyvinylalkohol | 1.2·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | DVB-Ionenaustauscher | 90 | Δw _{BA} = 4.1 % | - | [27] |
| | Ionenaustauscher (Nafion 117) | 1.2·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | DVB-Ionenaustauscher | 90 | Δw _{BA} = 3.1 % | - | [27] |
| | Ionenaustauscher (Nafion 324) | 1.2·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | DVB-Ionenaustauscher | 90 | Δw _{BA} = 5.3 % | - | [27] |
| | Polyvinylalkohol | 1.1·10 ⁻¹ | Rohr-Membranreaktor ^k | DVB-Ionenaustauscher | 80 | X = 94 % Y = 92 % | X _{eq} = 71 % | [6] |
| Ethanol + Ölsäure → Ölsäureethylester + H ₂ O | Polyetherimid | 1.9·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | p-Toluolsulfonsäure | 75 | X = 100 % | X _{o.M.} = 88 % | [28] |
| | Polyetherimid | 1.9·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | p-Toluolsulfonsäure | 60 | X = 100 % | X _{o.M.} = 74 % | [28] |
| 1-Propanol + Propionsäure → Propionsäurepropylester + H ₂ O | Polyvinylalkohol | 2.0·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | p-Toluolsulfonsäure | 50 | X = 90 % | X _{eq} = 70 % | [29] |
| | Polyvinylalkohol | 2.0·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | DVB-Ionenaustauscher | 50 | X = 90 % | X _{eq} = 70 % | [10] |
| | PSSH-Polyvinylalkohol | 2.0·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | PSSH-Ionenaustauscher | 50 | X = 90 % | X _{eq} = 70 % | [10] |
| 2-Propanol + Propionsäure → Propionsäurepropylester + H ₂ O | Polyvinylalkohol | 2.0·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | p-Toluolsulfonsäure | 55 | X = 88 % | X _{eq} = 65 % | [29] |
| | Polyvinylalkohol | 2.0·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | p-Toluolsulfonsäure | 65 | X = 95 % | - | [29] |
| | Polyetherimid** | 2.5·10 ⁻³ | Flachmembranzone ^b | - | 85 | X = 100 % | - | [28] |

(Y: Ausbeute, X: Umsatz, S: Selektivität, w: Gewichtsanteil, Δw: Zunahme des Gewichtsanteils, eq: Gleichgewicht, o.M.: Ohne Membran, *: Poröse Membran, **: Dampfpermeation, ^o: Permeierende Substanz, ^b: Batch-Betrieb, ^k: Kontinuierlicher Betrieb)

Tabelle 3. Chemische Reaktionen, durchgeführt in Membranreaktoren mit organischen Membranen

der destillativen Trennung von Ethanol-Wasser-Gemischen zeigt, dass im Bereich des azeotropen Punktes (4.4 Gew.-% Wassergehalt) mit der Pervaporation bereits eine hohe Wasserselektivität erreicht wird [25].

Pervaporationsmembranen mit dem Vorteil hoher Selektivitäten erreichen meist nur relativ kleine Permeatflussdichten (10–1000 g m⁻² h⁻¹).

Jennings et al. [26] untersuchten erstmals die Kombination einer Vereste-

rung mit einem Membrantrennprozess zur selektiven Wasserentfernung aus dem Reaktionsmedium. In einem Kanalmembranreaktor mit hydrophilisierten Polyvinylacetat-Membranen wurde n-Butanol mit Essigsäure verestert. Mit

einem Überschuss an n-Butanol wurde Essigsäure vollständig umgesetzt und im Retentat eine Wasserkonzentration von 0.4 Gew.-% gemessen.

Pearce [27] führte die Veresterung von Ethanol und Essigsäure in einer Reaktionszelle mit dem heterogenen Ionenaustauscherkatalysator und einem Ethanol-Überschuss durch. Mit einer PVA-Pervaporationsmembran wurde eine Zunahme der Ethylacetatkonzentration im Retentat verglichen mit der entsprechenden Messung ohne Membranunterstützung zwischen 3.1 % und 5.3 % erreicht.

Kita et al. [28] verwendeten asymmetrische Polyetherimid-Membranen zur Veresterung von Ethanol mit Öl- und Essigsäure mit Ethanol im Überschuss. Bei der Veresterung wurden dabei Umsätze für Ölsäure von 92 % und für Essigsäure 97 % gemessen. Ohne Pervaporationsunterstützung betrugen die entsprechenden Umsätze 74 % bzw. 88 %.

Gref et al. [29] setzten zur batchweisen, homogen mit p-Toluolsulfonsäure katalysierten Veresterung von äquimolaren Feed-Gemischen aus 1- und 2-Propanol mit Propionsäure PVA-Membranen ein. Die Veresterung ergab mit 1-Propanol einen Umsatz von 90 % und mit 2-Propanol einen Umsatz von 81 %. Die Untersuchung des Einflusses der Betriebsparameter auf die Reaktorleistung ergab mit abnehmendem Einfluss die Reihenfolge:

- Reaktionstemperatur
- Feed-Molverhältnis
- Verhältnis Membranfläche zu Reaktorvolumen
- Katalysatorkonzentration

Die Herstellung einer bifunktionellen Membran, die durch Einbau von Polystyrolsulfonsäure (PSSH) in die PVA-Matrix einerseits die Veresterung katalysierte und andererseits selektiv Wasser aus dem Reaktionsmedium abtrennte, wurde von David [10] beschrieben. Das PSSH-PVA-Mischpolymer wies gute katalytische Eigenschaften bei Wasserselektivitäten grösser als die von Ionenaustauschermembranen auf und lieferte Umsätze über 90 %.

Ein Schlaufenreaktor, bestehend aus einem Reaktor mit Ionenaustauscherkatalysatoren und Pervaporationsmodulen, wurde von Blumenberg et al. [18] zur Veresterung von Butanol und Essigsäure eingesetzt. Mit zunehmender Temperatur und mit abnehmendem Produktstrom nahm die Butylacetatkonzentration zu. Als verbesserte Verfahrensvariante wurde eine Kaskadenschaltung vorgeschlagen. Gegenüber dem konventionellen Verfahren mit einer homogen katalysierten Reaktiv-

destillation, einer Neutralisation und einer zweiten Destillation hatte das pervaporationsunterstützte Verfahren die Vorteile, dass bei tieferen Energiekosten aufgrund der heterogenen Katalyse keine Natronlauge eingesetzt und kein Gips und Natriumacetat als Nebenprodukte anfielen und infolge des weniger korrosiven Mediums auf hochwertige Alloy-Stähle verzichtet werden konnte. Die eingesetzten Plasmapolymere-Membranen zeigten bei vergleichbarer Selektivität um den Faktor drei grössere Permeabilitäten als PVA-Membranen [30].

Die Integration einer Pervaporationsstufe mit PVA-Membranen in eine batchweise betriebene Veresterung bestehend aus einem Rührkessel und einer nachgeschalteten Destillationskolonne wurde von Dams et al. [31] beschrieben. Das Pervaporationsmodul wurde nach der Destillation geschaltet und entwässerte ein Wasser-Ethanol-Gemisch von 13 Gew.-% Wasser auf 2 Gew.-%. Das aufkonzentrierte Retentat wurde in den Rührkessel zurückgeführt. Der Einsatz der Pervaporationsstufe brachte eine Verkürzung des Batchprozesses um 9 Stunden und dadurch eine Erhöhung der Produktionsrate um 40 %.

Dampfpermeationsverfahren mit dem Nachteil einer dem Membrantrennprozess vorangehenden Verdampfung des Reaktionsmediums und des damit verbundenen höheren Energieverbrauchs wurden zur selektiven Wasserabtrennung ebenfalls eingesetzt. Kita et al. [32] verwendeten für die Veresterung von Ethanol mit Ölsäure Polyetherimid-Dampfpermeationsmembranen zur Wasserentfernung aus der mit dem Reaktionsmedium der Veresterung im Gleichgewicht stehenden Dampfphase. Mit einem Ethanolüberschuss wurden in Abhängigkeit von der Membrandicke Umsätze zwischen 90 % und 99 % erzielt.

Helmus [33] konnte durch den Einbau eines Dampfpermeationsmoduls mit PVA-Membranen in das konventionelle Veresterungsverfahren eine Destillationskolonne und einen Mixer-Settler ersetzen.

Die Veresterung von Ethanol und Essigsäure zu Ethylacetat und Wasser erreicht bei 80°C einen Gleichgewichtsumsatz von 71 %. Allgemein kann die thermodynamische Gleichgewichtslage der Veresterung durch Zugabe eines Edukts im Überschuss und durch kontinuierliche Wasserentfernung auf die Produktseite verschoben werden. Beim konventionellen Verfahren werden eine Reaktions-Destillationskolonne mit homogener Katalyse, gefolgt von zwei

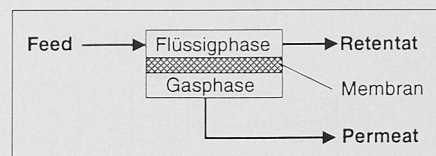


Bild 4. Prinzip des Pervaporationsverfahrens

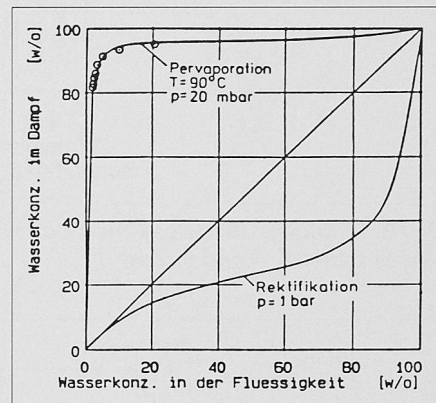


Bild 5. Vergleich der destillativen und pervaporativen Ethanol-Wasser-Trennung im McCabe-Thiele-Diagramm [25]

Azeotropdestillationen und einer Mixer-Settler-Stufe, verwendet (Bild 6).

Im membranunterstützten Prozess wurden hydrophile Pervaporationsmembranen zur selektiven Wasserentfernung mit dem Vorteil eines kleineren apparativen und energetischen Aufwands eingesetzt (Bild 7).

Für die Veresterung von Ethanol und Essigsäure wurde ein kontinuierlicher Membranreaktor mit Rohrgeometrie entwickelt, der in der Mitte ein Sinterrohr als Träger für die PVA-Pervaporationsmembran enthält. Zwischen der Pervaporationsmembran und dem Heizmantel des Membranreaktors befindet sich das vom Reaktionsmedium durchströmte Katalysatorbett zur heterogenen Katalyse der Veresterungsreaktion [6].

Die Variation der Betriebsparameter (Feed-Volumenstrom, Reaktionstemperatur, Permeatdruck und Strömungsgeschwindigkeit) erlaubte die Untersuchung möglicher Stofftransportlimitierungen und die anschliessende Modellierung des Stofftransports durch die Membran und der Reaktionskinetik der heterogen katalysierten Veresterung.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Partialflussdichten der PVA-Pervaporationsmembran (CMC-E, CMCELFA Membrantrenntechnik AG, Schweiz) konnte im untersuchten Konzentrationsbereich mit zwei Permeabilitätskoeffizienten pro Komponente linear modelliert werden.

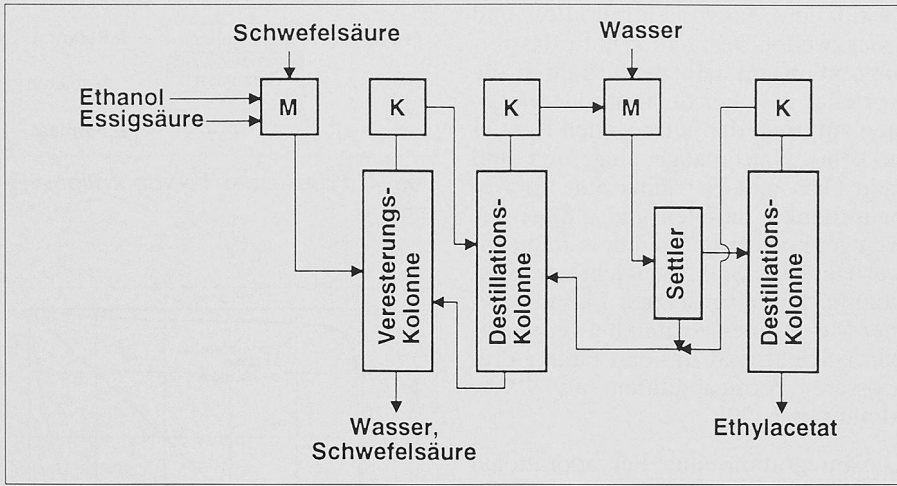


Bild 6. Grundflussbild des konventionellen Destillationsverfahrens der Veresterung (M: Mischer, K: Kondensator)

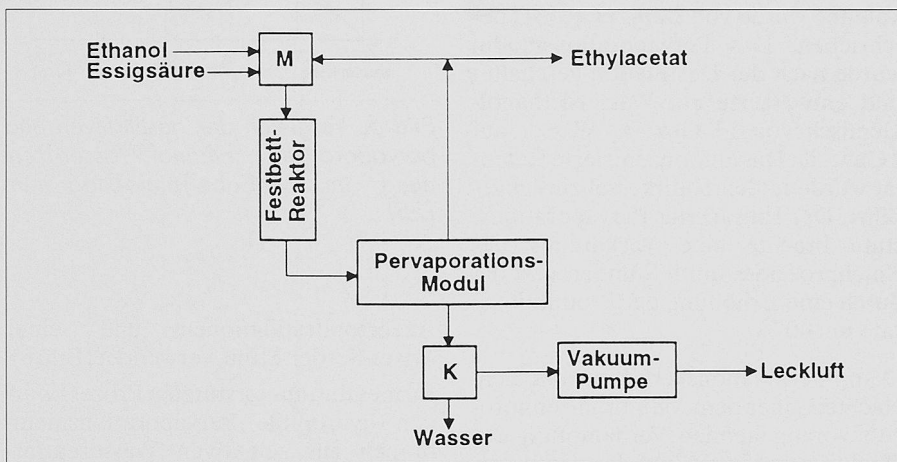


Bild 7. Grundflussbild eines Schlaufenmembranreaktors zur pervaporationsunterstützten Veresterung (M: Mischer, K: Kondensator)

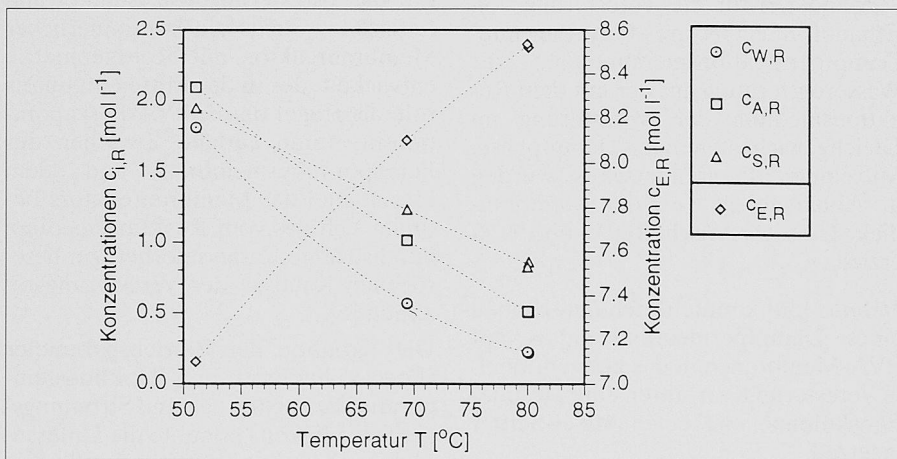


Bild 8. Temperaturabhängigkeit der Retentatkonzentrationen $C_{i,R}$ von Wasser (W), Ethanol (A), Essigsäure (S) und Ethylacetat (E) [6]

Mit steigender Temperatur nahmen die Wasser-, Ethanol- und Essigsäurekonzentration im Retentat ab und die Ethylacetatkonzentration zu (Bild 8). Die Serieschaltung dreier Schlaufenmembranreaktoren ergab in der ersten Stufe eine Ausbeute von 92.1 %, in der zweiten Stufe von 97.7 % und in der drit-

ten Stufe von 98.7 % bei mittleren Verweilzeiten von 11, 26 bzw. 41 Stunden. Die Wasserkonzentration im Retentat betrug in der ersten Stufe 0.22 mol l⁻¹, in der zweiten Stufe 0.07 mol l⁻¹ und in der dritten Stufe 0.06 mol l⁻¹. Ausgehend von experimentellen Resultaten des Schlaufenmembranreaktors

bei einer Temperatur von 80 °C und einem Permeatdruck von absolut 20 mbar konnte der Reaktionsprozess simuliert werden.

Mit den Simulationsresultaten liess sich eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des konventionellen und des pervaporationsunterstützten Verfahrens durchführen. Dazu wurden drei Varianten für eine Pilotanlage zur Herstellung von 50 l h⁻¹ 96 Gew.-%-igem Ethylacetat verglichen:

- Pervaporationsunterstütztes Verfahren mit einer zweistufigen Kaskade von Schlaufenmembranreaktoren (Bild 9)
- Pervaporationsunterstütztes Verfahren mit einer Rohrreaktorschaltung von Membranreaktoren (Bild 10)
- Konventionelles Destillationsverfahren (Bild 6) [33]

Als Feed-Gemisch wurde bei allen drei Varianten eine Gleichgewichtslösung verwendet. Die Investitions- und Betriebskosten nahmen zu in der Reihenfolge: Rohrreaktor-, Destillations- und Kaskadenvariante. Bei der Rohrreaktorvariante ergab sich gegenüber dem konventionellen Destillationsverfahren eine Senkung der Energiekosten um über 75 % und der Investitions- und Betriebskosten je um über 50 %. Bild 11 zeigt die Betriebskosten in Funktion des Durchsatzes für die drei Verfahrensvarianten.

Schlussbetrachtungen

Membranen

Bei den porösen Membranen sind zurzeit Bestrebungen im Gange, die Polymermembranen durch poröse, anorganische Membranmaterialien zu ersetzen. Dabei kommen einerseits keramische Werkstoffe wie Silicate, Zirkoniumoxide und Aluminiumoxide in Frage und andererseits Aktivkohleträger in Rohrform, beschichtet mit Zirkoniumoxid. Die anorganischen Membranen zeichnen sich v.a. durch ihre grosse thermische und chemische Beständigkeit aus. Deshalb werden sie bereits bei Anwendungen, die dampfsterilisierbare Anlagen erfordern, mehr und mehr eingesetzt. Im weiteren können bei den anorganischen Membranen Herstellprozesse, insbesondere Sol-Gel-Prozesse, verwendet werden, mit denen eine grosse Uniformität der Poren erzielt werden kann.

Ziel der Entwicklung anorganischer Membranen ist die Hochtemperatur-Gastrennung sowie der Einsatz in Membranreaktoren. Einschränkungen liegen vor allem im Fehlen poröser Mem-

branen mit Poren, die klein genug sind (Porendurchmesser $< 1 \text{ nm}$), um in diesen anspruchsvollen Anwendungen eingesetzt werden zu können. Die zurzeit kommerziell erhältlichen keramischen Membranen haben Porendurchmesser grösser als 4 nm .

Bei den nichtporösen Membranen für Gaspermeation und Pervaporation liegt das Schwergewicht zurzeit auf der Entwicklung von Simplex-Membranen und plasmapolymersierten Membranen sowie chemisch und thermisch stabilen Polymermembranen. Simplex-Membranen sind Ionenaustauschermembranen, hergestellt als Mischpolymer aus Kationen- und Anionenaustauscherpolymeren. Interessant ist der Einsatz von Simplex-Membranen für die Abtrennung organischer Komponenten aus wässrigen oder organischen Gemischen.

Plasmapolymersierte Membranen werden durch In-situ-Polymerisation der Monomere auf dem Trägermaterial im Hochvakuum hergestellt. Durch die Plasmapolymersation erhält man eine sehr dünne, gleichmässige und vor allem leckfreie Polymerschicht, die bei gleicher Selektivität wie herkömmliche PVA-Membranen wesentlich höhere Flussleistungen aufweist.

Membranreaktoren

Beim Einsatz von Membranreaktoren ist in der Regel von Fall zu Fall zu untersuchen, ob gegenüber den mechanischen oder thermischen Konkurrenzverfahren Vorteile bezüglich Betriebs- und Investitionskosten sowie Umweltbelastung erzielt werden können.

Bei den Investitionskosten entscheiden hauptsächlich die Membraneigenschaften (Selektivität, Flussdichte) und die Modulkonstruktion über die Wirtschaftlichkeit des Membranverfahrens. Bei den Betriebskosten sind die Lebensdauer der Membranen (Foulingverhalten, chemische Beständigkeit der Membran) und Einsparungen bei Zusatzstoffen, Entsorgung und Energiebedarf wesentlich.

Mit geeigneten Membranverfahren kann die Belastung der Umwelt (Abluft, Abwasser, Deponien) reduziert werden, wobei die Belastung beim Ersetzen der Membranen nicht vernachlässigbar ist. Im Zuge der Entwicklung neuer Membranen mit höheren Leistungen und verbesserter Beständigkeit verfügen neben Membranreaktoren auch Membran-Hybridverfahren über ein grosses Entwicklungspotential.

Pervaporationsunterstützte Veresterung

Bei unerwünschten Neben- oder Folgereaktionen mit Wasser als Edukt kann

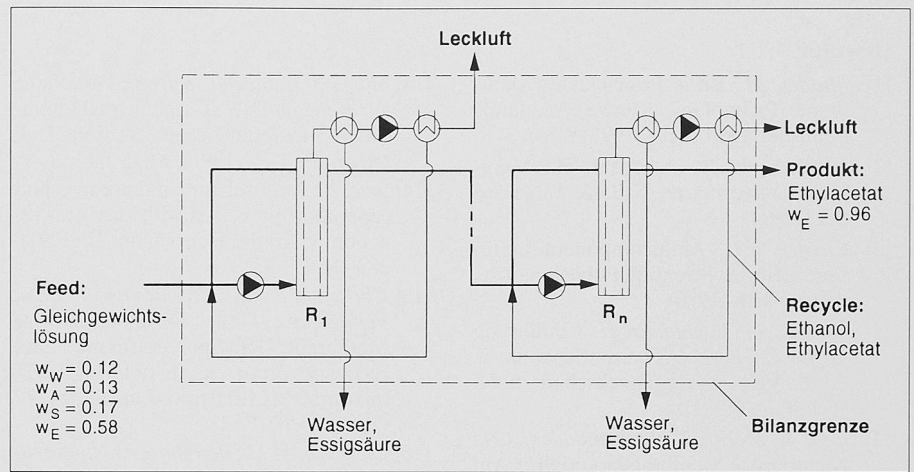


Bild 9. Fließbild der Kaskadenschaltung von Schlaufenmembranreaktoren (R: Membranreaktor)

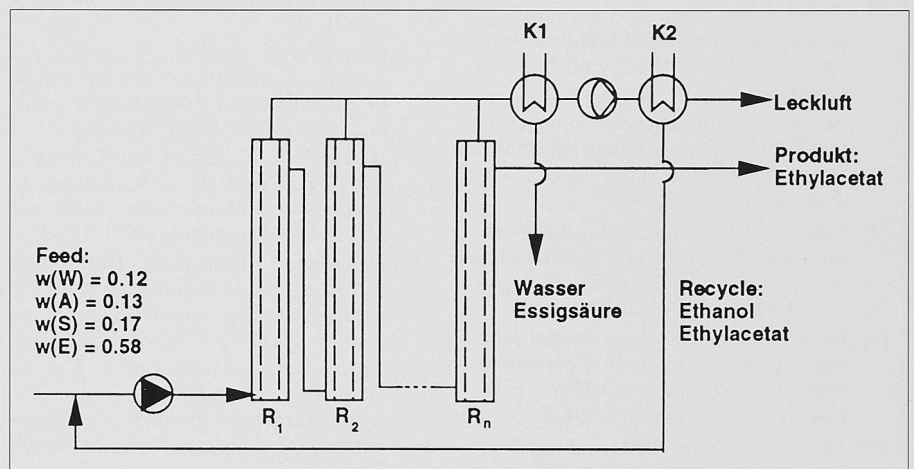


Bild 10. Fließbild der Rohrreaktorschaltung von Membranreaktoren (R: Membranreaktor, P: Pumpe, K: Kondensator)

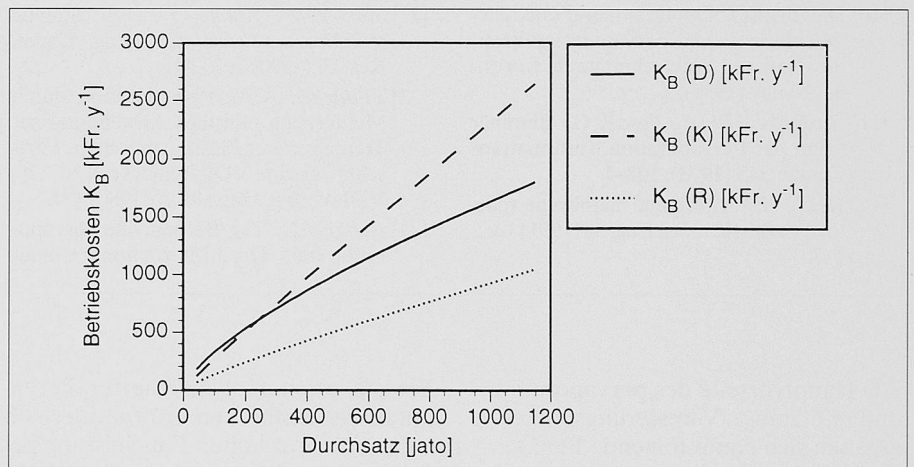


Bild 11. Betriebskosten in Funktion des Durchsatzes für die drei Verfahrensvarianten (D: Destillationsverfahren, K: Kaskadenschaltung, R: Rohrreaktorschaltung) [6]

die Senkung der Wasserkonzentration die Selektivität der Reaktion erhöhen und verfahrenstechnisch mit einem Membranreaktor erreicht werden.

Für die Veresterung von Ethanol und Essigsäure konnte ein kontinuierlicher Membranreaktor entwickelt werden, der ein grosses Verhältnis von Membranfläche zu Reaktionsvolumen auf-

wies und die gewünschte Reaktor- und Trennleistung erbrachte.

Die Durchführbarkeit der pervaporationsunterstützten Veresterung mit dem Membranreaktor konnte experimentell bestätigt und die Veresterung durch Unterdrückung der Rückreaktion (Ester-Hydrolyse) effizient unterstützt werden.

Literatur

- [1] Mulder, M.: Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1991).
- [2] Rautenbach, R.; Albrecht, R.: Membrantrennverfahren. Salle & Sauerländer (1981).
- [3] Cussler, E.L.: Multicomponent Diffusion. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1976).
- [4] Kortüm, G.; Lachmann, H.: Einführung in die Chemische Thermodynamik. 7. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1981).
- [5] Cen, Y.; Meckl, K.; Lichtenthaler, R.N.: Nichtporöse Membranen und ihre Anwendung. Chem. Ing. Tech. 65 (1993) 8, 901–13.
- [6] Waldburger, R.M.: Kombination von Veresterung und Pervaporation in einem kontinuierlichen Membranreaktor. Diss. ETH Nr. 10305, Zürich (1993).
- Waldburger, R.M., Widmer F., Heinzelmann W.: Kombination von Veresterung und Pervaporation in einem kontinuierlichen Membranreaktor. Chem. Ing. Tech. 66 (1994) 6, 850–4.
- [7] Schirg, P.: Charakterisierung von Nanofiltrationsmembranen für die Trennung von wässrigen Farbstoff-Salzlösungen. Diss. ETH Nr. 9607, Zürich (1992).
- [8] Guerrerri, G.: Membrane alcohol separation process – integrated pervaporation and fractional distillation. Transl-ChemE 70 (1992) Part A, 504–8.
- [9] Davis, J.C.; Valus, R.J.; Eshraghi, R.; Velikoff, A.E.: Facilitated Transport membrane hybrid systems for olefin purification. Sep. Sci. Techn. 28 (1993) 1–3, 463–76.
- [10] David, M.O.: Déplacement d'une réaction chimique par pervaporation. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1991).
- [11] Brüschke, H.E.A.; Pascal, G.: Eliminer l'Eau par Pervaporation. Informations Chimie 348 (1993), 102–4.
- [12] Hsieh, H.P.: Inorganic membrane reactors. Catal. Rev.-Sci. Eng. 33 (1991) 1&2, 1–70.
- [13] Shu, J.; Grandjean, B.P. A.; Van Neste, A.; Kaliaguine, S.: Catalytic palladium-based membrane reactors. Canad. J. Chem. Eng. 69 (1991), 1 036–60.
- [14] Sata, T.: Ion exchange membranes and separation processes with chemical reaction. J. Appl. Electrochem. 21 (1991), 283–94.
- [15] Chen, M.S. K.; Markiewicz, G.S.; Venugopal, K.G.: Development of Membrane TRIM-process for methanol recovery from methanol/MTBE/C₄-mixtures. AIChE Symposium Series 272 (1989) 85, 82–8.
- [16] Cipriano, M.M.; de Pihno, M.N.: Pervaporation in xanthate production. Abstract of Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ft. Lauderdale USA (1989), 41.
- [17] Okamoto, K.; Semoto, T.; Tanaka, K.; Kita, H.: Application of pervaporation to phenol-acetone condensation reaction. Chem. Lett. (1991), 1 67–70.
- [18] Blumenberg, B.; Hefner, W.; Herion, C.; Spiske, L.: Erhöhung des Reaktionsumsatzes durch Membranen. Aachener Membran Kolloquium (1991), 217–43.
- [19] Dettwiler, B.: Biologische Herstellung von Aceton und Butandiol sowie Produktabtrennung mittels Pervaporation. Diss. ETH Nr. 9372, Zürich (1991).
- [20] Agarwalla, S.; Lund, C.R.F.: Use of membrane reactor to improve selectivity to intermediate products in consecutive catalytic reactions. J. Membrane Sci. 70 (1992), 129–41.
- [21] Mohan, K.; Govind, R.: Studies on a membrane reactor. Sep. Sci. Techn. 23 (1988) 12&13, 1715–33.
- [22] Sun, Y.-M.; Khang, S.-J.: A catalytic membrane reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 2, 232–8.
- [23] Bøddeker, K.W.: Pervaporation durch Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von Flüssiggemischen. Fortschr.-Berichte VDI-Reihe Nr. 3, Nr. 129, VDI-Verlag, Düsseldorf (1986).
- [24] Rapin, J.L.: The Bethenville pervaporation unit. Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Bakish Materials Corporation, New Jersey (1988).
- [25] Franke, M.: Auslegung und Optimierung von Pervaporationsanlagen zur Entwässerung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. Diss. RWTH, Aachen (1990).
- [26] Jennings, J.F.; Benning, R.C.: Organic chemical reactions involving liberation of water. American Oil Company, Texas, US Patent 2 956 070 (1960).
- [27] Pearce, G.K.: Esterification process. BP Chemicals Ltd., EPO 210055 A1 (1987).
- [28] Kita, H.; Sasaki, S.; Tanaka, K.; Okamoto, K.; Yamamoto, M.: Esterification of carbocyclic acid with ethanol accompanied by pervaporation. Chem. Lett. 10 (1988) 2025–8.
- [29] Gref, R.; David, M.O.; Nguyen, Q.T.; Neel, J.: Coupling between pervaporation and chemical reaction. Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ft. Lauderdale USA (1989), 344–71.
- [30] Bitterlich, S.; Meissner, H.; Hefner, W.: Enhancement of the Conversion of Esterification Reactions by Non-Porous Membranes. Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg (1991), 273–81.
- [31] Dams, A.; Krug, J.: Pervaporation aided esterification. Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg (1991), 338–48.
- [32] Kita, H.; Sasaki, S.; Tanaka, K.; Okamoto, K.; Yamamoto, M.: The esterification of oleic acid with ethanol accompanied by membrane separation. Chem. Lett. 10 (1987), 2053–6.
- [33] Helmus, F.P.: Untersuchungen zur Steigerung des Umsatzgrades von Veresterungsreaktionen mittels Dampfpermeation. IVT-Information 22 (1992) 1, 16–22.
- [34] Song, J.-Y.; Hwang, S.-T.: Formaldehyde production from methanol using a porous Vycorglass membrane reactor. J. Membrane Sci. 57 (1991), 95–113.

Als Hauptvorteile des pervaporationsunterstützten Veresterungsprozesses ergaben sich damit folgende Punkte:

- Hohe Flexibilität des Reaktionsprozesses
- Möglichkeit milder Reaktionsbedingungen
- Senkung des Energiebedarfs
- Senkung der Betriebs- und Investitionskosten

Eine Sensitivitätsanalyse, ausgehend von der Simulation der Rohrreaktorschaltung des Membranreaktors, ergab, dass die Selektivität der Pervaporationsmembranen den grössten Einfluss auf die Reaktorleistung aufwies. Der

Einsatz plasmapolymersierter Pervaporationsmembranen eröffnet deshalb aufgrund ihrer hohen Flussleistung bei Selektivitäten, die mit denen von PVA-Membranen vergleichbar sind, weitere Möglichkeiten zur membrantechnischen Verfahrensverbesserung [30].

Die gewonnene Flexibilität eröffnet neue prozess- und reaktionstechnische Möglichkeiten, insbesondere für Prozesse, die bisher Molekularsiebe zur Wasserentfernung erforderten. Mit pervaporationsunterstützten Verfahren können der aufwendige Einsatz von Molekularsieben und deren energieintensive Regeneration umgangen oder Prozessvarianten durchgeführt werden,

die infolge der Verwendung von Molekularsieben verworfen wurden. Die meist umweltrelevanten Probleme, die Schlepplmittelverfahren bei der destillativen Wasserentfernung mit sich bringen, liessen sich mit einem pervaporationsunterstützten Verfahren eliminieren.

Das pervaporationsunterstützte Verfahren bietet sich mit der Möglichkeit einer schonenden Reaktionsführung speziell für Reaktionen mit temperatur-, säuren- oder basenempfindlichen Stoffen höherer Molmasse an. Die Edukt- und Produktverluste können bei höhermolekularen Substanzen, da die Permeabilität durch hydrophile Perva-

porationsmembranen mit zunehmender Molmasse und abnehmender Polarität der Permeanden stark abnimmt, praktisch vernachlässigt werden.

Neben der normalen Veresterung wäre der Membranreaktor zur Produktion von Ethern, Enaminen, Schiff'schen Basen, Acetalen, Ketalen, Alkoholaten und enantiomeren Estern unter milden Reaktionsbedingungen einsetzbar. Enzymkatalysierte Reaktionen, wie beispielsweise die Peptidherstellung oder die Razemat-Trennung durch stereoselektive Veresterungen, liessen sich erfolgversprechend im Membranreaktor durchführen.

Im kontinuierlichen Schlaufenmembranreaktor wurde mit einem äquimolaren Feed-Gemisch von Ethanol und Essigsäure bei einer Reaktionstempe-

ratur von 80 °C eine Ethylacetatausbeute von 92.1 % erreicht. Bei der Serieschaltung dreier Schlaufenmembranreaktoren wurde in der dritten Stufe eine Ethylacetatausbeute von 98.7 % gemessen.

Die Simulationsrechnung zeigte, dass mit dem pervaporationsunterstützten Verfahren bei einer Standzeit der Membranen von einem Jahr gegenüber dem konventionellen Destillationsverfahren über 75 % tiefere Energiekosten und je über 50 % tiefere Investitions- und Betriebskosten erzielt werden können.

Adresse des Verfassers: Dr. Raoul M. Waldburger, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zentrum, 8092 Zürich

Leicht überarbeiteter Vortrag, gehalten am 19.10.1993 an der Tagung der SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik (FVC) anlässlich der Ilmac 93 in Basel. Bereits in dieser Reihe abgedruckte Referate:

- «Die unternehmerische Aufgabe des Ingenieurs und des technischen Naturwissenschaftlers», W. Regenass, SI+A 19, 5.5.1994, S. 325
- «Der Beitrag des Ingenieurs bei Entwicklung und Betrieb verfahrenstechnischer Anlagen», K. Hümbelin, SI+A 24, 9.6.1994, S. 455
- «Anlagensicherung mit Mitteln der MSR-Technik», P. Brusa, SI+A 29, 14.7.1994, S. 556
- «Anlagenbau und Technologietransfer biotechnischer Anlagen in Tschechien», H.-P. Meyer, SI+A 35, 25.8.1994, S. 656

Sanierungsobjekt Hallenbad

In die Jahre gekommen ...

Die Hallenbäder kommen ins Sanierungsalter. Dies ist an einer ganzen Reihe von Problemen erkennbar, mit denen sich die Betreiber, meist Gemeinden, herumschlagen müssen. Auch bezüglich ihres Energieverbrauches liegen die kommunalen Freizeitanlagen über dem heute allgemein geforderten Standard. Der Beitrag bezieht das Potential zur Energieeinsparung und zeigt an zwei Beispielen, wie diese Sparmöglichkeiten ausgeschöpft werden können.

Jetzt sind Hallenbäder aktuell! Diesen Eindruck gewinnt man angesichts der Fülle von Informationen über geplante und realisierte Hallenbadsanierungen. Ausgelöst hat diesen Info-Boom das Bundesamt für Energiewirtschaft mit der vielbeachteten Studie *Rationelle Energienutzung in Hallenbädern* (Quelle 1), in der das Einsparpotential energetischer Sanierungen mit bis zu 60% beziffert wird. Danach erhoben verschiedene Ingenieurbüros – weitgehend unabhängig voneinander – die möglichen Sparquoten von Hallenbädern: Adliswil könnte 32% an Energie einsparen, Liestal 46%, Zug 47% und Sedrun gar 51%. Schliesslich sind auch Resultate von abgeschlossenen Sanierungen verfügbar.

Grosses Potential

Ein beispielhaftes Hallenbad mittlerer Grösse mit einer Kubatur von 25 000 m³ und einer Wasserfläche von 500 m² verbraucht 3,75 Mio. kWh jährlich. Drei Fünftel davon entfallen auf Transmis-

sion und Lüftung. Die beiden Verbrauchsanteile sind in etwa gleich gross, in einem stark frequentierten Hallen-

VON OTHMAR HUMM, ZÜRICH,
UND THOMAS WEISSKOPF,
LIESTAL

bad dagegen überwiegen naturgemäss die Lüftungsverluste deutlich (Entfeuchtung). Die Badewasser- und Duschwassererwärmung sowie die Erzeugung und Verteilung der Wärme sind mit je 15% am Energiebudget beteiligt, und für Beleuchtung und diverse Energieverbraucher beträgt der Aufwand 10%. Diese insgesamt 100% entsprechen den erwähnten 3750 MWh pro Jahr – immerhin 250 000 Franken. Die für unser Beispiel angenommenen 100 000 Besucher decken mit ihrem Eintrittsgeld knapp die Energiekosten. Die Zahlenfolge muss, mit der üblichen Vorsicht, auf den Bestand hochgerechnet werden: In der Schweiz sind 500 öffentliche und 3000 private oder halbprivate Hallenbäder in Betrieb.

Ein weiterer Befund weist die bekannte Analogie zu anderen Bauten und zu natürlichen Phänomenen auf: Kleine Hallenbäder haben einen grösseren spezifischen Energieverbrauch als mittlere und grosse Anlagen. Die Bedeutung der Transmission in der Energiebilanz macht sich bemerkbar.

Das Beispiel Liestal

Das Hallenbad Liestal, Jahrgang 1974, weist mit einer Kubatur von 23 400 m³, einer Wasserfläche von 570 m² und einem Jahresenergieverbrauch von

Das energetische Dilemma

Planer von Hallenbadsanierungen befinden sich in einem Dilemma. Das liegt an zwei Phänomenen, die einander im Feuchte- und Energieaustausch zwischen Becken, Raumluft und Aussenraum entgegenwirken. Die Absenkung der Raumlufttemperatur hat eine Erhöhung der Beckenwasserverdunstung – und damit einen Mehrverbrauch an Energie – zur Folge. Umgekehrt korrelieren hohe Raumtemperaturen mit hohen Transmissionsverlusten. Die Energiesparlösung liegt also nicht so sehr in der (zeitweisen) Absenkung der Temperaturen, als in der konsequenten Wärmerückgewinnung bei gleichzeitiger Optimierung der Lüftungsanlagen nach den Kriterien Raumfeuchte, Raum- und Wassertemperaturen. Solides Know-how in Bauphysik ist hier besonders gut angelegt, weil haustechnische Energiesparmassnahmen in einer unveränderten Gebäudehülle die Kondensationsgefahr erhöhen.