



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 555 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 71/20
B 01 D 61/36

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 D / 333 496 2	(22)	11. 10. 89	(44)	19. 12. 90
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1086, DD				
(72)	Schwarz, Hans-Hartmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Richau, Klaus, Dr. Dipl.-Phys.; Jacob, Eva-Maria, Dipl.-Chem.; Paul, Dieter, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Hahn, Mathias, Dr. Dipl.-Chem.; Wagenknecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Schröter, Irene, Dipl.-Chem.; Radke, Norbert, Dr. Dipl.-Chem.; Rödicker, Herbert, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Oschatz, Eberhard, Dipl.-Chem.; Schubert, Hans, Dipl.-Ing., DD				
(73)	Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“ der Akademie der Wissenschaften, Teltow, 1530; Ingenieurhochschule Köthen, Köthen, 4370; VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, Grimma, 7240, DD				
(74)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“, Kantstraße 55, Teltow-Seehof, 1530, DD				

(54) Symplexmembranen für die Pervaporation

(55) Symplexmembranen; Cellulosesulfatmischungen; Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid), Pervaporation; Lösungsmittel; Wasseranteil; Entwässerung; Trennfaktor; Filtratstromdichte

(57) Die Erfindung betrifft die Entwicklung von Symplexmembranen für die Pervaporation. Sie basieren als polyanionischem Bestandteil auf einer Mischung aus 90 bis 10 Massenanteilen in % aus einem Natriumcellulosesulfat (CS) mit einem Durchschnittssubstitutionsgrad (DS) von 0,2 bis 0,4 und 10 bis 90 Massenanteilen in % eines CS mit einem DS von 0,41 bis 1,5 und als polykationischem Bestandteil auf einem linearen oder verzweigten Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid). Die erfindungsgemäßen Symplexmembranen sind trotz ihrer porösen morphologischen Struktur vorteilhaft zur Entwässerung organischer Lösungsmittel, insbesondere von aliphatischen Alkoholen, mittels Pervaporation geeignet. Hinsichtlich Filtratstromleistung bzw. Trennfaktor werden ausgezeichnete Leistungsparameter erreicht.

Patentansprüche:

1. Symplexmembranen für die Pervaporation von wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln – die sich dem Trennmittel gegenüber inert verhalten –, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Symplexmembranen als polyanionischem Bestandteil auf einer Mischung aus 90 bis 10 Massenanteilen in % eines Natriumcellulosesulfates (CS), mit einem Durchschnittssubstitutionsgrad (DS) von 0,20 bis 0,40 und einer relativen Viskosität (ETA_{rel}) – bezogen auf eine wäßrige Lösung von 1 Massenanteil in % bei 20°C – von 300 bis 2500 mPa · s und 10 bis 90 Massenanteilen in % eines weiteren CS mit einem DS von 0,41 bis 1,5 und der vorgenannten ETA_{rel} sowie als polykationischem Bestandteil auf einem linearen Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (PDMDAAC), mit einer ETA_{rel} von 1,8 bis 3,7 mPa · s – bezogen auf eine 1 Massenanteil in % PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – oder einem verzweigten PDMDAAC, z. B. einem nach EP-PS 0264710 hergestellten, mit einer ETA_{rel} von 2,5 bis 4,0 mPa · s – bezogen auf eine 1 Massenanteil in % PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – basieren, wobei jeweils eine wäßrige Mischungslösung I von 1 bis 10 Massenanteilen in % einer der genannten CS-Mischungen und jeweils eine wäßrige Lösung II von 10 bis 40 Massenanteilen in % eines der genannten PDMDAAC für die Membranbildung eingesetzt wird und die Formierung der Membranen über intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen in der Grenzfläche zwischen den zu Filmen von jeweils 0,1 bis 0,3 mm Naßfilmdicke übereinander ausgestrichenen Lösungen I und II erfolgt.
2. Symplexmembranen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der polyanionische Bestandteil auf einer Mischung aus vorzugsweise 85 bis 15 Massenanteilen in % eines Natriumcellulosesulfates (CB), mit einem Durchschnittssubstitutionsgrad (DS) von vorzugsweise 0,25 bis 0,35 und einer relativen Viskosität (ETA_{rel}) – bezogen auf eine wäßrige Lösung von 1 Massenanteil in % bei 20°C – von vorzugsweise 500 bis 2300 mPa · s und vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 15 bis 25 Massenanteilen in % eines weiteren CS mit einem DS von vorzugsweise 0,41 bis 0,95, insbesondere 0,45 bis 0,60 und der vorgenannten ETA_{rel} basiert.
3. Symplexmembranen nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der polykationische Bestandteil auf einem linearen PDMDAAC, vorzugsweise mit einer ETA_{rel} von 2,25 bis 2,95, insbesondere 2,8 bis 2,85 mPa · s – bezogen auf eine 1 Massenanteil in % PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – oder einem verzweigten PDMDAAC, z. B. einem nach EP-PS 0264710 hergestellten, mit einer ETA_{rel} von vorzugsweise 2,75 bis 3,25 mPa · s – bezogen auf eine 1 Massenanteil in % PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – basiert.
4. Symplexmembranen nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Mischungslösung I vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Massenanteile in % einer der genannten CS-Mischungen enthält.
5. Symplexmembranen nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung II vorzugsweise 15 bis 25, insbesondere 20 Massenanteile in % eines der genannten PDMDAAC enthält.
6. Symplexmembranen nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Naßfilmdicke der übereinander ausgestrichenen Lösungen I und II vorzugsweise jeweils 0,2 mm beträgt.
7. Symplexmembranen nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membranen vorzugsweise für die Entwässerung mittels Pervaporation von Alkoholen, insbesondere aliphatischen C₂- bis C₆-Alkoholen verwendet werden können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Symplexmembranen für die Pervaporation, die vorzugsweise in der chemischen Industrie, Lebensmittelindustrie und Biotechnologie zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln – die sich dem Trennmittel gegenüber inert verhalten –, insbesondere von Alkoholen, eingesetzt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist allgemein bekannt, daß für Stofftrennprozesse mittels Pervaporation nichtporöse Membranen eingesetzt werden müssen. Entsprechende, speziell für die Entwässerung von organischen Lösungsmitteln wie Alkohole, Ketone und Aldehyde geeignete Membranen werden in

DE-PS 3 526 755,
DE-PS 3 536 007,
DE-PS 3 304 956,
EP-PS 96 339

DE-PS 3 410 155,
DE-PS 3 529 175,
DE-PS 3 220 613,

DE-PS 3 518 871,
DE-PS 3 432 022,
DE-PS 3 441 190,

beschrieben.

Die beschriebenen Systeme besitzen den bekannten Nachteil, daß entweder bei Vorliegen hoher Trennfaktoren zu geringe Filtratstromdichten oder bei Vorliegen hoher Filtratstromdichten zu geringe Trennfaktoren erzielt werden.

Dieser Mangel konnte bisher nur durch die Verwendung von hydrophilen Polyelektrolyten als Trennmedium verbessert werden, wobei jedoch bisher nur anionische Systeme (DE-OS 3 615 325; J. Membrane Science, 32 [1987] 207) zum Einsatz gelangten, die mit dem erheblichen Nachteil behaftet sind, daß infolge ihrer Löslichkeit daraus hergestellte Membranen nicht dauerhaft beständig sind und ihre technische Verwendungsfähigkeit deshalb in einer Vielzahl von Fällen nicht gegeben ist.

In DE-OS 3 600 333 sind Membranen beschrieben, die aus Polymeren bestehen, deren Hauptkette ein glykosidisches Skelett aufweist und kationische Gruppen und/oder anionische Gruppen umfaßt, von denen mindestens ein Teil ein Salz mit Gegenanionen und/oder Gegenkationen bildet.

Es sind Membranen des ionisierten Polysaccharidtyps, wobei dabei Salze der Alginsäure, Alginsäurederivate, Chitosansalze und Salze anionischer oder kationischer Cellulosederivate wegen ihrer Filmbildbarkeit, und in einer Vielzahl von Fällen zusätzlich Ionen ein- bzw. zweiwertiger Metallsalze wegen ihrer vernetzenden Wirkung, bevorzugt sind.

Als weitere Gegenionen sind Ammonium- und Pyridiniumionen erwähnt, die sich von Aminen bzw. Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Verbindungen ableiten, wobei es sich jedoch nicht um polymere Verbindungen handelt.

Angeblich können die zur Membranbildung geeigneten jeweiligen Gegenionen auch Polyionen sein, wobei Ionenkomplexe zwischen Alginsäure und Polyethylenimin, Chitosan und Polyacrylsäure sowie Alginsäure und Chitosan erwähnt werden. Eine Offenbarung zur Herstellung derartiger Ionenkomplexe und den damit erzielbaren Wirkung bei Stofftrennprozessen ist jedoch nicht vorhanden.

Zu denkbaren Ionenkomplexen auf Basis cellulosischer Substanzen finden sich überhaupt keine Angaben.

In DD-OS 3 801 690 werden Membranen beschrieben, durch die Wasser oder Wasserdampf selektiv permeiert und die auf einem Polyionenkomplex, gebildet durch Assoziation zwischen einem anionischen und einem kationischen Polymer auf der Oberfläche der Membran und/oder in der Membran, beruhen. Hierbei werden als Polyanionen ausschließlich Polyacrylsäure bzw. deren Salze und als Polykation Polymere auf Basis primärer, sekundärer, tertiärer bzw. quaternärer Amine – mit dem Stickstoffatom in der Hauptkette –, eingesetzt.

Die mit derartigen Membranen erzielbaren Trennleistungen entsprechen weitgehend denen anderer bereits bekannter Typen. Interessanterweise werden Membranen auf Basis von anionischen Polysacchariden aus verschiedenen Gründen für ungeeignet angesehen.

Ausführungen zur Herstellung von Membranen, sowohl als Flachmembranen wie auch als Mikrokapseln, aus Polykation-Polyanion-Komplexen (sog. Symplexe), unter Verwendung von anionischen und kationischen Polyelektrolyten, werden in DE-OS 2 412 092, DD-PS 152 287, DD-PS 2 700 12 A 1, Prog. Polym. Sci. 14 (1989) 91; Acta Chim. Hungarica 117 (1984) 67 gemacht. In DD-PS 152 287 sind Membranen beschrieben, die aus den anionischen Polyelektrolyten Carboxymethylcellulose und Cellulosesulfat (CS) bzw. deren Mischungen und Poly(dimethylallyl ammoniumchlorid) (PDMDAAC) als Polykation hergestellt werden.

Da derartige Symplexmbranen eine poröse morphologische Struktur aufweisen, gelten sie ausschließlich als für Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationszwecke geeignet.

Aus diesem Grunde werden auch die in DD-PS 2 700 12 A 1 und DE-OS 2 412 092 beschriebenen Symplexmbranen nur für Ultrafiltrationszwecke eingesetzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von Symplexmbranen für die Pervaporation, zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln – die sich dem Trennmittel gegenüber inert verhalten –, vorzugsweise von Alkoholen, insbesondere aliphatischen Alkoholen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung von zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln – die sich dem Trennmittel gegenüber inert verhalten –, vorzugsweise von Alkoholen, insbesondere aliphatischen C₂- bis C₆-Alkoholen, durch Pervaporation geeigneten Symplexmbranen auf Basis eines jeweils solchen Polyanions und Polykations, daß die daraus hergestellten Membranen im Vergleich zu den besten bisher bekannten technischen Lösungen wesentlich günstigere Leistungsparameter hinsichtlich Trennfaktor einerseits bzw. Filtratstromdichte andererseits aufweisen, so daß entweder bei hohen Trennfaktoren technologisch ausreichend hohe bis ausgezeichnete Filtratstromdichten oder umgekehrt, bei hohen Filtratstromdichten technologisch ausreichend hohe bis ausgezeichnete Trennfaktoren erzielt werden.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß für die Entwässerung mittels Pervaporation von organischen Lösungsmitteln – die sich dem Trennmittel gegenüber inert verhalten –, vorzugsweise von Alkoholen, insbesondere aliphatischen C₂- bis C₆-Alkoholen, Symplexmbranen entwickelt wurden, die als polyanionischem Bestandteil auf einer Mischung aus 90 bis 10, vorzugsweise 85 bis 50, insbesondere 85 bis 75 Massenanteilen in % eines Natriumcellulosesulfates (CS), mit einem Durchschnittssubstitutionsgrad (DS) von 0,20 bis 0,40, vorzugsweise 0,25 bis 0,35 und einer relativen Viskosität (η_{rel}) – bezogen auf eine wäßrige Lösung von 1 Massenanteil in % bei 20°C – von 300 bis 2500,

vorzugsweise 500 bis 2300 mPa · s, und 10 bis 90, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 15 bis 25 Massenanteilen in % eines weiteren CS mit einem DS von 0,41 bis 1,5, vorzugsweise 0,41 bis 0,95, insbesondere 0,45 bis 0,60 und der vorgenannten ETA_{rel} und als polykationischem Bestandteil auf einem linearen PDMDAAC, mit einer ETA_{rel} von 1,8 bis 3,7, vorzugsweise 2,25 bis 2,95, insbesondere 2,8 bis 2,85 mPa · s – bezogen auf eine 1 Massenanteil in % PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – oder einem verzweigten PDMDAAC, z. B. einem nach EP-PS 0264 710 hergestellten, mit einer ETA_{rel} von 2,5 bis 4,0, vorzugsweise 2,75 bis 3,25 mPa · s – bezogen auf eine 1 Massenanteil in % PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – basieren, wobei jeweils eine wäßrige Mischungslösung I von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Massenanteilen in % einer der genannten CS-Mischungen und jeweils eine wäßrige Lösung II von 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 25, insbesondere 20 Massenanteilen in % eines der genannten PDMDAAC für die Bildung der erfindungsgemäß aufgebauten ebenflächigen Membranen eingesetzt wurden, die Formierung der Membranen über intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen in der Grenzfläche zwischen den zu Filmen von jeweils 0,1 bis 0,3, vorzugsweise 0,2 mm Naßfilmdicke übereinander ausgestrichenen Lösungen I und II erfolgte und die gebildete Membran gewässert und an der Luft mindestens bis zur ausreichenden mechanischen Handhabbarkeit getrocknet wurde.

Die Herstellung einer ebenflächigen erfindungsgemäßen Membran kann z. B. vorteilhafterweise so erfolgen, daß man die auf 15 bis 25, vorzugsweise 20°C temperierte wäßrige Mischungslösung I mittels einer geeigneten Vorrichtung, z. B. mittels einer ebenso temperierten Rakelvorrichtung, auf einer gleichermaßen temperierten geeigneten Unterlage, wie z. B. einer Glasplatte, oder – zur Erzielung besserer mechanischer Festigkeiten auf einem geeigneten Trägermaterial, wie Papier, Textil oder einer Trägermembran – zu einem Film der o. g. Naßfilmdicke ausstreicht, diesen anschließend mit der wie die Mischungslösung I temperierten Lösung II in gleicher Weise überschichtet und das erhaltene ebenflächige Gebilde auf der Unterlage bzw. dem Trägermaterial für 10 bis 60 min bei einer Temperatur von 10 bis 50, vorzugsweise 15 bis 30°C zur Membranformierung stehenläßt, die gebildete Membran anschließend in einem Wasserbad von 10 bis 50, vorzugsweise 15 bis 30°C, 1 bis 50 h wässert und danach an der Luft mindestens bis zur ausreichenden mechanischen Handhabbarkeit trocknet.

Werden wäßrige PDMDAAC-Lösungen eingesetzt, die NaCl bis zu 5 Massenanteile in % enthalten, so werden die erzielbaren Festigkeitswerte von nicht armierten Membranen in bekannter Weise positiv beeinflusst.

Die erfindungsgemäßen Symplexmbranen sind in ihrer stofflichen Zusammensetzung neu und überraschenderweise trotz ihrer porösen morphologischen Struktur zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln – die sich dem Trennmittel gegenüber inert verhalten –, vorzugsweise von Alkoholen, insbesondere aliphatischen C_2 - bis C_6 -Alkoholen durch Pervaporation hervorragend geeignet und zeichnen sich dabei zudem durch verschiedene überraschende Wirkungen aus.

So kann z. B. unter Verwendung der genannten Symplexmbranen und einer üblichen Pervaporationsapparatur – die aus einem Zweikammersystem besteht, wobei der „feed“-Raum durch eine Pervaporationsmembran vom Permeatraum, in dem ein solcher Partialdampfdruck des Wassers eingestellt und aufrechterhalten wird, daß das aus dem Lösungsmittelgemisch zu entfernende Wasser dampfförmig in den Permeatraum eintritt und aus diesem entfernt wird, getrennt ist – im Fall einer Entwässerung der genannten Alkohole einerseits die maximal zulässige Wasserausgangskonzentration sogar bis zu 95 Massenanteilen in % betragen – wobei die verwendeten Membranen erstaunlicherweise stabil bleiben – und andererseits der Entwässerungsprozeß bis zur Gewinnung von wasserfreiem Alkohol, insbesondere bei Ethanol, durchgeführt werden. Bei Verwendung einer entsprechenden Vorrichtung ist dabei auch eine kontinuierliche Prozeßführung möglich.

Ferner weisen die erfindungsgemäßen Symplexmbranen im Vergleich zu den besten bisher bekannten Pervaporationsmembranen, und unter annähernd gleichen Einsatzbedingungen hinsichtlich Filtratstromdruck sowie Wasserausgangskonzentration und Temperatur der zu entwässernden Lösung erheblich bessere Leistungsparameter auf. So wird z. B. bei einer Wasserausgangskonzentration von 50 Massenanteilen in % und einer Temperatur von 50°C der zu entwässernden Lösung eine mindestens um den Faktor 3 höher liegende Filtratstromdichte bei vergleichbaren Trennfaktoren bzw. in anderen Fällen ein um den Faktor 3 höherer Trennfaktor bei vergleichbaren Filtratstromdichten erzielt.

Mit fallender Wasserausgangskonzentration und zunehmender Temperatur steigern sich diese vorteilhaften Wirkungen weiter. So wird z. B. bei einer Wasserausgangskonzentration von 10 Massenanteilen in % und 70°C sogar eine um den Faktor 30 bis 45 höhere Filtratstromdichte bei vergleichbaren Trennfaktoren, bzw. in anderen Fällen ein um den Faktor 4 höherer Trennfaktor bei gleichzeitig mindestens um den Faktor 2 höheren Filtratstromdichten erzielt.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Membranen besteht darin, daß ihre hervorragenden Leistungsparameter über einen langen Zeitraum erhalten bleiben.

Ausführungsbeispiele

- alle Prozentangaben bedeuten Massenanteile in %
- als Natriumcellulosesulfate (CS) wurden in an sich bekannter Weise aus Baumwoll-Linters, mit einem Cuoxam-DP von 1400, hergestellte Produkte eingesetzt
- die eingesetzten Lösungen, sowie die Rakelvorrichtung und die jeweils verwendete Beschichtungsunterlage wurden auf die gleiche Temperatur eingestellt
- in einer üblichen Pervaporationsapparatur wurden einerseits unter Verwendung der beschriebenen Symplexmbranen und andererseits unter Verwendung von Vergleichsmembranen Alkohol/Wassergemische mittels Pervaporation entwässert und folgende Membran-Leistungsparameter ermittelt, die in Tabelle 1 für die Entwässerung von Alkohol/Wassergemischen nochmals zusammenfassend dargestellt sind und worin bedeuten:

- ..J_v = Filtratstromdichte in kg/h · m²
- ..alpha = Trennfaktor, berechnet nach: alpha = F/P, wobei
- ..P = (Konz. Alkohol/Konz. Wasser) im Permeat;
- ..F = (Konz. Alkohol/Konz. Wasser) in der zu entwässernden Lösung

Beispiel 1

Eine auf 20°C temperierte, 2%ige, wäßrige CS-Mischungslösung, hergestellt aus einer Mischung aus 85% eines CS mit einem $DS = 0,30$ sowie einer $ETA_{rel} = 603 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ – bezogen auf eine wäßrige Lösung von 1 Massenanteil in % bei 20°C – und 15% eines CS mit einem $DS = 0,51$ sowie einer $ETA_{rel} = 582 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ – bezogen auf eine wäßrige Lösung von 1 Massenanteil in % bei 20°C – wurde mittels einer Rakelvorrichtung zu einem 0,2 mm dicken Film auf einer Glasplattenunterlage ausgestrichen, der anschließend in der gleichen Weise mit einer 20%igen wäßrigen Lösung eines linearen PDMDAAC mit einer $ETA_{rel} = 2,8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ – bezogen auf eine 1% PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – überschichtet wurde.

Nach 30 min Stehenlassen bei 20°C an der Luft wurde die Unterlage mit der darauf formierten Membran 48 h in einem Wasserbad von 20°C gewässert und die Membran danach bei 20°C an der Luft bis zur Massekonstanz getrocknet.

Unter Verwendung der erhaltenen Membran wurden unterschiedliche, auf 50 oder 70°C temperierte Gemische aus Alkohol und Wasser in einer üblichen Pervaporationsapparatur bei einem Permeatruddruck von 0,67 kPa mittels Pervaporation entwässert.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (50/50%); $T = 50^\circ\text{C}; J_v = 6,5; \alpha = 40$

Ethanol/Wasser (90/10%); $T = 50^\circ\text{C}; J_v = 1,1; \alpha = 135$

$T = 70^\circ\text{C}; J_v = 1,9; \alpha = 185$

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, aber ein lineares PDMDAAC mit einer $ETA_{rel} = 2,85 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ – bezogen auf eine 1% PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – eingesetzt.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (90/10%); $T = 50^\circ\text{C}; J_v = 1,7; \alpha = 223$

$T = 70^\circ\text{C}; J_v = 1,5; \alpha = 254$

Ethanol/Wasser/n-Propanol/
i-Butanol/i-Pentanol

(17,5/12,4/4,5/16,8/48,8%); $T = 50^\circ\text{C}; J_v = 2,9; \alpha = 348$

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, aber ein verzweigtes PDMDAAC (hergestellt nach EP-PS0264710) mit einer $ETA_{rel} = 3,08 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ – bezogen auf eine 1% PDMDAAC enthaltende 1 N wäßrige NaCl-Lösung bei 30°C – eingesetzt.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (90/10%); $T = 50^\circ\text{C}; J_v = 1,2; \alpha = 237$

$T = 70^\circ\text{C}; J_v = 2,2; \alpha = 187$

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, aber zur Herstellung einer Compositmembran an Stelle der Glasplattenunterlage ein Filterpapier (Flächenmasse = 90 g/m^2) als sich mit der Membran verbindende Unterlage eingesetzt. Da die erhaltene Compositmembran direkt mit einer ausreichenden mechanischen Festigkeit anfiel, konnte auf einen abschließenden Trocknungsprozeß verzichtet werden.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (50/50%); $T = 50^\circ\text{C}; J_v = 2,3; \alpha = 121$

Beispiel 5

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, aber eine auf 20°C temperierte, 2%ige, wäßrige CS-Mischungslösung, hergestellt aus einer Mischung aus 55% eines CS mit einem $DS = 0,31$ sowie einer $ETA_{rel} = 697 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ – bezogen auf eine wäßrige Lösung von 1 Massenanteil in % bei 20°C – und 45% eines CS mit einem $DS = 0,45$ sowie einer $ETA_{rel} = 495 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ – bezogen auf eine wäßrige Lösung von 1 Massenanteil in % bei 20°C – für die Membranbildung eingesetzt.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (50/50%); $T = 50^\circ\text{C}; J_v = 6,3; \alpha = 37$

Ethanol/Wasser (90/10%); $T = 50^\circ\text{C}; J_v = 1,1; \alpha = 128$

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Für die Durchführung der Pervaporation wurde eine nach DE-OS3600333 hergestellte Natriumalginat-Membran als Pervaporationsmembran verwendet, das zu trennende Ethanol/Wasser-Gemisch auf 60°C temperiert und im Permeatraum ein Druck von 0,04 kPa aufrechterhalten.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (50/50%); $T = 60^\circ\text{C}; J_v = 2,2; \alpha = 42$

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Für die Durchführung der Pervaporation wurde wie in Beispiel 6 verfahren, aber eine nach DE-OS3600333 hergestellte Chitosan-Membran als Pervaporationsmembran verwendet.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (90/10%); $T = 60^\circ\text{C}; J_v = 0,4; \alpha = 123$

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Für die Durchführung der Pervaporation wurde eine nach EP-PS096339 hergestellte Compositmembran, bestehend aus einer mit Maleinsäure vernetzten Polyvinylalkohol-Trennschicht auf einer Trägerschicht in Form einer vliesverstärkten, porösen Polyacrylnitril-Mikrofiltrationsmembran als Pervaporationsmembran verwendet, das zu trennende Ethanol/Wasser-Gemisch auf 80°C temperiert und im Permeatraum ein Druck von 0,1 bis 0,5 kPa aufrechterhalten.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (88/12%);

T = 80°C; $J_v = 0,05$; $\alpha = 250$ **Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)**

Für die Durchführung der Pervaporation wurde wie in Beispiel 8 verfahren, aber eine nach EP-PS096339 hergestellte Compositmembran, deren Trennschicht jedoch mit Formaldehyd vernetzt war, eingesetzt und das zu trennende Ethanol/Wasser-Gemisch auf 70°C temperiert.

Leistungsparameter:

Ethanol/Wasser (90/10%);

T = 70°C; $J_v = 1,0$; $\alpha = 50$

Ein Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele 1, 4 und 5 (bei 50°C) mit Beispiel 6 zeigt, daß bei der Trennung von Ethanol/Wasser-Gemischen 50/50% die erfindungsgemäße Lösung entweder zu etwa um den Faktor 3 höheren Filtratstromdichten – bei vergleichbaren Trennfaktoren – oder zu etwa um den Faktor 3 höheren Trennfaktoren – bei vergleichbaren Filtratstromdichten – führt. Ein Vergleich der Beispiele 2 und 3 (bei 50°C) mit Beispiel 7 weist aus, daß bei der Trennung von Ethanol/Wasser-Gemischen 90/10% die erfindungsgemäße Lösung zu einer etwa um den Faktor 3 bis 4 höheren Filtratstromdichte bei gleichzeitig etwa um den Faktor 2 höheren Trennfaktoren führt.

Besonders deutlich wird die erzielbare gravierende Leistungssteigerung, wenn man die Beispiele 1 bis 3 (bei 70°C) mit den Beispielen 8 und 9 vergleicht. Bei der Trennung von Ethanol/Wasser-Gemischen 90/10% werden mit der erfindungsgemäßen Lösung etwa um den Faktor 30 bis 45 höhere Filtratstromdichten – bei etwa vergleichbaren Trennfaktoren –, bzw. etwa um den Faktor 4 höhere Trennfaktoren bei gleichzeitig etwa um den Faktor 2 gesteigerten Filtratstromdichten erzielt.

Die oben angegebenen Steigerungsfaktoren liegen in all den Fällen in Wirklichkeit noch höher, wo die Pervaporation bei den Vergleichsbeispielen bei einer um 10°C höheren Temperatur durchgeführt wurde.

Tabelle 1

Zusammenfassung der Membran-Leistungsparameter für die Entwässerung von Alkohol-Wasser-Gemischen

Bsp.	Temp. (°C)	Ethanol/Wasser (%)				Ethanol/Wasser/n-Propa- nol/i-Butanol/i-Pentanol (%) 18,8/15,1/4,1/15,9/46,1		
		50/50		90/10				
		J _v	alpha	J _v	alpha	J _v	alpha	
1	50	6,5	40	1,1	135	2,9	348	
	70			1,9	185			
2	50	2,3	121	1,7	223			
	70			1,5	254			
3	50			1,2	237			
	70			2,2	187			
4	50	2,3	121	1,1	128			
5	50	6,3	37					

– Permeatruddruck in allen Fällen 0,67 kPa –

Vergleichsbeispiele:

6	60	2,2	42				Permeatruddruck (kPa)
7	60						0,04
8	80			0,4	123	0,04	
9	70			0,05	250 ¹⁾	0,1... 0,5	
				1,0	50		0,1 ... 0,5

¹⁾ Ethanol/Wasser 88/12%.