Skript zum Master - Modul Technische Chemie (TC-P) SS 2018

(14.05.2018 – 06.07.2018)

Gesamtleitung: **Prof. Stephan Barcikowski**

stephan.barcikowski@uni-due.de

Prof. Mathias Ulbricht

mathias.ulbricht@uni-due.de

Wiss. Leitung: **Dr. Alexandra Wittmar**

alexandra.wittmar@uni-due.de

Technische Leitung: **Inge Danielzik**

inge.danielzik@uni-due.de

Administrative Fragen: **Roswitha Nordmann-Silberg**

roswitha.nordmann-silberg@uni-due.de

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

Inhalt

1. Praktikumsordnung 3

2. Versuche und Betreuer 5

2.1. CO-Konvertierung (Optimierung) 6

2.2. Mess- und Reglungstechnik (Computer Simulation) 16

2.3. Gasaustausch mit Membrankontaktor 23

2.4. Pervaporation 31

2.5. Ultrafiltration 38

2.6. Kinetik nativer und immobilisierter Enzyme 58

1. Praktikumsordnung

Spezielle Praktikumsordnung für das Praktikum Master-Modul Technische Chemie (TC-P) SS 2018

1. Eingangsvoraussetzungen
Zulassung zum Master-Studiengang Chemie. Teilnahme an der Vorbesprechung zum Praktikum mit Sicherheitsunterweisung sowie Information über diese Praktikumsordnung (Unterschrift).

2. Zeitraum der Durchführung
Das Praktikum im Master-Modul Technische Chemie wird im Winter- und Sommersemester angeboten und abhängig von der Teilnehmeranzahl durchgeführt. Die Zeiten werden rechtzeitig durch Aushang bekannt gegeben.

3. Praktikumsinhalt und -durchführung
Das Praktikum beinhaltet Versuche aus den Bereichen heterogene Katalyse, spezielle Verfahren zur Stofftrennung (thermische Trennverfahren und Membranverfahren) sowie Mess- und Regelungstechnik.
Aus diesen Themenkreisen werden insgesamt 6 Versuche, in der Regel in Zweiergruppen oder Dreiergruppen durchgeführt. Die theoretischen Grundlagen sowie die Planung der Versuchsdurchführung mit evtl. erforderlichen Vorausberechnungen werden in einem Versuchsvorgespräch (Antestat) diskutiert. Die Anmeldung zum **Antestat** hat so frühzeitig zu geschehen, dass der Termin **1 Woche vor Versuchsbeginn** liegt, um sicherzustellen, dass eine eventuell notwendige Wiederholung vor dem Versuchstermin durchgeführt werden kann. Ein 2. Wiederholversuch für das Antestat besteht nicht.
Ein Versuch kann nur begonnen werden, wenn die Studierenden in dem Vorgespräch gezeigt haben, dass sie die wesentlichen theoretischen Grundlagen zum Versuch wie auch seiner praktischen Durchführung beherrschen.
Vor der Versuchsdurchführung werden die Praktikanten/-innen vom Betreuer bzw. von der Betreuerin über **sicherheitsrelevante**, die Versuchsdurchführung betreffende Sachverhalte belehrt. Der Inhalt der Belehrung ist in einer am Versuch ausliegenden Liste zu dokumentieren und von Betreuer bzw. Betreuerin sowie Praktikanten/-innen per Unterschrift zu bestätigen.
Sollte ein Kandidat oder eine Kandidatin der Zweier- oder Dreiergruppe nicht die erforderlichen Leistungen im Vorgespräch erbringen, **kann diese/r getrennt von den anderen Mitgliedern der Gruppe** von der Teilnahme am Versuch ausgeschlossen werden. Der/die betreffende Studierende hat dann die Möglichkeit das Antestat **einmal zu wiederholen**. Sollte der Wiederholungsversuch ebenfalls negativ ausfallen und danach nur noch ein/e Studierende(r) in der Gruppe übrig sein, wird diese(r) einer anderen Gruppe zugewiesen, so dass diese(r) nicht alleine den Versuch bzw. die Versuche durchführen muss.
Zum Ende jedes Versuchs werden, wenn für diesen Versuch in Papierform vorgesehen, die Messprotokolle sowie die grundlegenden Auswertungen vom Betreuer bzw. der Betreuerin abgezeichnet.

Zu jedem Versuch ist von jeder Gruppe ein eigener Bericht anzufertigen, der folgende Gliederung umfasst:

1. Aufgabenstellung und knapper Theorieteil
2. Versuchsaufbau und -durchführung
3. Auswertung mit knapper Darstellung des Lösungsweges (wahlweise Excel oder Origin)
4. Diskussion der Ergebnisse, einschließlich Fehlerbetrachtung
5. Anhang (Messprotokolle, Chromatogramme etc.)

Die Berichte sind innerhalb von **einer** Woche nach Beendigung des jeweiligen Versuchs beim Betreuer bzw. der Betreuerin abzugeben (inklusive Excel- oder Origin-Datei). Die Durchsicht des Berichtes **erfolgt innerhalb der folgenden** Woche. Danach können die Berichte beim Betreuer bzw. der Betreuerin oder bei der Praktikumsleiterin wieder abgeholt werden. Den Studierenden wird Gelegenheit zur **einmaligen Korrektur** gegeben, die jeweils **innerhalb einer Woche abzugeben und vom Betreuer bzw. der Betreuerin durchzusehen ist**.

Bei der Erstbewertung durch den/die zuständige(n) Betreuer/in wird zwischen zwei verschiedenen Arten der Korrektur differenziert:
a) **Notwendige** Korrekturen für die Bewertung als „erfolgreich **bestanden**“
b) **Empfohlene** Korrekturen, zur Verbesserung der **Note** für einen an sich bereits erfolgreich bestandenen Versuch.

Die Studierenden sind dafür verantwortlich, dass sie spätestens **nach Ablauf der 2. Woche** (nach dem Versuchstag) den Bericht für eine evtl. Korrektur beim Betreuer bzw. der Betreuerin oder bei der Praktikumsleiterin **abholen**. Der Bericht muss **spätestens 4 Wochen nach dem Versuch endgültig bewertet** sein. Werden die Fristen nicht eingehalten oder entspricht der Bericht nicht den Anforderungen für „erfolgreich bestanden“, **wird der Versuch nicht anerkannt**.

5. Nacharbeitung und Wiederholung
Für **maximal einen Versuch** wird die Möglichkeit der Nacharbeitung bzw. Wiederholung innerhalb der ersten zwei Wochen der auf das Praktikum folgenden vorlesungsfreien Zeit gegeben. Ein nicht bestandenes Praktikum kann **einmal** wiederholt werden.

6. Praktikumsschein
Der Praktikumsschein wird nach erfolgreicher Durchführung der Versuche und Vorlage der dazugehörenden abgezeichneten Berichte erteilt.

Essen, April 2018

Die Hochschullehrer der
Lehrstühle für Technische Chemie

2. Versuche und Betreuer

Versuch	Betreuer	Email	Standort Versuch	Büro	Tel.
1. CO-Konvertierung (Optimierung)	T. Lange	thomas.lange@uni-due.de	S07 S01 D10	NETZ, 4.19	0203/379-8239
2. Mess- u. Regelungstechnik (Computersimulation)	A. Wittmar	alexandra.wittmar@uni-due.de	S07 S01 D04	S07 S01 C38 NETZ 4.13	0201/183-6159 0203/379-8226
3. Gasaustausch mit Membrankontaktor	D. H. Tran	duc.tran@stud.uni-due.de	S07 S01 D04	S05 R01 L26	0201/183-4625
4. Pervaporation	J. Gaalken	janina.gaalken@uni-due.de	S07 S01 D04	S07 S01 D44	0201/183-7216
5. Ultrafiltration	P. May	patrick.may@uni-due.de	S07 S01 D04	S07 S01 D36	0201/183-6168
6. Enzymimmobilisierung	A. Ziefuß	anna.ziefuss@uni-due.de	S07 S01 D04	S07 S06 D23	0201/183-6162

2.1. CO-Konvertierung (Optimierung)

Wissenschaftliche Betreuer:
Thomas Lange

Telefon: 0203/379-8239

Raum: NETZ, 4.19

E-mail: thomas.lange@uni-due.de

Technischer Betreuer: Thomas Lange

Standort: S07 S01 D10

Kurzzusammenfassung

In dem Versuch soll die Konvertierung von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid mittels H_2O an einem CuO/ZnO Katalysator erfolgen. Hierzu werden die Faktoren Temperatur, Verweilzeit und das Molverhältnis von Kohlenstoffmonoxid zu Wasser variiert. Der unter den jeweiligen Bedingungen erzielte Umsatz in der CO-Konvertierung wird bestimmt über die Messung der austretenden Konzentrationen von CO und CO_2.

Einleitung

Bei der Darstellung von Wasserstoff aus Kohle, Erdgas oder Erdölfraktionen wird primär ein Gasgemisch gewonnen, das neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid enthält, und das üblicherweise als Synthesegas bezeichnet wird. Wenn der Wasserstoff für großtechnische Verfahren wie zum Beispiel die NH_3-Synthese, das Hydrocracking oder auch Hydrierungsreaktionen benötigt wird, muss das Kohlenmonoxid meist bis auf Konzentrationen von wenigen ppm abgetrennt werden, da es die Reaktionen stört und/oder die Katalysatoren vergiftet. Die Reaktion, bei der Kohlenmonoxid mit Wasserdampf an einem Katalysator zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt wird, wird als CO-Konvertierung bezeichnet (engl.: „water gas shift reaction“, WGSR). Die Konvertierung kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 + 42\ kJ$$

Der Vorteil der Entfernung des Kohlenmonoxids über die CO-Konvertierungsreaktion liegt insbesondere darin, dass aus der Reaktion mit Wasser zusätzlicher Wasserstoff erhalten wird. Da es sich um eine exotherme Gleichgewichtsreaktion handelt, begünstigen niedrige Temperaturen den Ablauf der Reaktion in Richtung der Produkte Wasserstoff und Kohlendioxid. Aufgrund der niedrigen Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit dann jedoch gering. Die Anwesenheit eines Katalysators ist somit erforderlich, um einen hohen Umsatz zu erzielen.
Industriell kommen zwei Verfahren zum Einsatz: Bei der Hochtemperaturkonvertierung (engl.: „high temperature shift“) kommt ein Eisenoxid-Chromoxid-Katalysator, Fe_3O_4/Cr_2O_3 bei Temperaturen von ca. 310 bis 450°C zum Einsatz. In diesem Verfahren sind die Reaktionsgeschwindigkeiten hoch, aber durch die relativ hohe Temperatur ist die Gleichgewichtslage weiterhin ungünstig. Somit wird üblicherweise in einem zweiten Schritt die Tieftemperaturkonvertierung (engl.: „low temperature shift“) nachgeschaltet. In diesem Verfahren kommt ein CuO/ZnO-Katalysator zum Einsatz, der bereits bei 210 bis 240°C einen hohen Umsatz zeigt. Der Kupferkatalysator ist jedoch wesentlich anfälliger für Vergiftung durch schwefel- oder halogenhaltige Verunreinigungen im Synthesegas, so dass eine wesentlich aufwändigere Gasreinigung erforderlich ist.

Die kombinierten Umsetzungen des Kohlenmonoxid auf Hoch- und Tieftemperaturkatalysator kommen zwar schon seit den 1960er Jahren industriell zum Einsatz, sind aber heute immer noch Stand der Technik. Darüber hinaus gewinnt die Rückreaktion, also die Umsetzung von CO_2 mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff (engl.: „reverse water gas shift reaction“, RWGSR), zunehmend an Bedeutung: Es kann so wieder Synthesegas erhalten werden, das in einem separaten heterogen-katalysierten Prozess zu Methanol oder einem Gemisch aus flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden kann. So wäre ein Recycling des Treibhausgases CO_2 in Kraftstoffe möglich.

Aufgabenstellung

In diesem Versuch wird die CO-Konvertierung im Tieftemperaturprozess an einem CuO/ZnO-Katalysator experimentell untersucht. Der Umsatz der Konvertierung hängt von den Reaktionsbedingungen ab. In diesem Versuch sollen die Auswirkungen der folgenden drei Parameter untersucht werden:

T – Temperatur
τ – Verweilzeit
c – Verhältnis CO:H_2O

Die Zusammenhänge der einzelnen Parameter sollen mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung bestimmt werden. Hierzu werden für jeden Parameter sowohl ein hoher Wert als auch ein niedriger Wert eingestellt, und alle möglichen Kombinationen der einzelnen Parameter als Versuche durchgeführt. Somit ergeben sich für die statistische Versuchsplanung 2^n-Versuche. Da in diesem Fall drei Faktoren betrachten werden, müssen 2^3 Versuche durchgeführt werden. Diese können wie folgt zusammengefasst werden:

Tabelle 1: Versuchsschema nach Yates

Versuchsbezeichnung	Faktor A (Temperatur)	Faktor B (Verweilzeit)	Faktor C (Verhältnis CO:H_2O)
(1)	-	-	-
a	+	-	-
b	-	+	-
ab	+	+	-
c	-	-	+
ac	+	-	+
bc	-	+	+
abc	+	+	+

Mit:

+ Faktor auf hohem Wert
- Faktor auf niedrigem Wert

Vom Versuchsbetreuer wird am Versuchstag eine Liste ausgegeben, welche zwei Werte jeweils für die Temperatur, die Verweilzeit und das CO:H_2O-Verhältnis eingestellt werden sollen. Es muss beachtet werden, dass der daraufhin zu wählende Volumenstrom der Edukte sowohl abhängig ist von der eingestellten Temperatur, als auch von der Verweilzeit. Deswegen müssen die Volumenströme für die entsprechenden Parameter vor dem Versuch berechnet werden.

Berechnung der Volumenströme:

$$\dot{V}_{H_2O} = \frac{V_R \cdot T_0 \cdot M_{H_2O} \cdot 60}{\rho_{H_2O} \cdot V_{Mol}} \cdot \frac{1}{\tau \cdot T \cdot (1+c)} \quad (1)$$

$$\dot{V}_{CO} = \frac{V_{mol} \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot c \cdot \dot{V}_{H_2O} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{V_R \ [mL]}{V_m \left[\frac{mL}{min}\right]} = [min] \quad (3)$$

$$\dot{V}_m = \frac{T}{T_0} \cdot (\dot{V}_{H_2O(g)} + \dot{V}_{CO}) \quad (4)$$

$$\dot{V}_{H_2O(g)} = \frac{V_{mol}}{M_{H_2O}} \cdot \delta_{H_2O} \cdot \dot{V}_{H_2O} \quad (5)$$

$$c = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{H_2O}} = \frac{M_{H_2O}}{V_{mol}} \cdot \frac{\dot{V}_{CO}}{\dot{V}_{H_2O} \cdot \delta_{H_2O}} \quad (6)$$

V_R = freies Reaktorvolumen in mL (= 100 mL)
$\dot{V}_m$ = Volumenstrom in mL/min bei Raumtemperatur
$\dot{V}_{H_2O}$ = Volumenstrom H_2O als Flüssigkeit
$\dot{V}_{CO}$ = Volumenstrom CO bei Raumtemperatur
T_0 = Raumtemperatur
M_{H_2O} = Molare Masse von Wasser
ρ_{H_2O} = Dichte von Wasser (=1 g/ml)
V_{Mol} = Molvolumen (= 22400 mL/mol)
τ = Verweilzeit
T = Temperatur im Reaktor
c = Verhältnis CO/H_2O

Das bei den einzelnen Versuchen erhaltene Produktgasgemisch wird kontinuierlich über ein nicht-dispersives Infrarot-Photometer (BINOS 1) analysiert. Die Bestimmung der Gaskomponenten basiert hierbei auf der Messung der Infrarotbanden von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Der BINOS 1 wurde vor dem Versuch kalibriert. Die Konzentrationen von CO und CO_2 können an den jeweiligen Skalen abgelesen werden. Dabei ist zu beachten, dass sämtliches Wasser im Gasstrom vor der Analyse durch den BINOS 1 abgetrennt wird. Die abgelesenen Werte entsprechen deswegen den Molenbrüchen von CO und CO_2 im trockenen Produktgasgemisch. Im Antestat zum Versuch werden die Rechenschritte von den erhaltenen Molenbrüchen zum Umsatz der Reaktion besprochen. Als Vorbereitung soll der Versuch unternommen werden, diese Gleichungen selbst herzuleiten. Dabei ist insbesondere die Stöchiometrie der Reaktion zu beachten, sowie die Tatsache, dass H_2O in

jedem Versuch im Überschuss zugegeben wird. Des Weiteren können alle Gase als ideal betrachtet werden; somit ist die Reaktion auch als volumenkonstant anzunehmen.

Tabelle 2: zu berechnende Werte für die CO-Konvertierung

Versuchsbezeichnung	Gesamter Stoffmengenstrom [mol/min]	Umsatz [%]	Ausbeute [mol/h]
(1)	X	X	X
a	X	X	X
b	X	X	X
ab	X	X	X
c	X	X	X
ac	X	X	X
bc	X	X	X
abc	X	X	X

Zur Berechnung der Einflüsse der einzelnen Faktoren werden nach dem Yates-Schema (Tabelle 2) die folgenden Spalten berechnet.

Tabelle 3: Auswertung des Yates-Schemas

Versuchsbezeichnung	Ausbeute	Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Bedeutung
(1)	α1	β1 (α1+α2)	γ1 (β1+β2)	δ1 (γ1+γ2)	Total
a	α2	β2 (α3+α4)	γ2 (β3+β4)	δ2 (γ3+γ4)	8A
b	α3	β3 (α5+α6)	γ3 (β5+β6)	δ3 (γ5+γ6)	8B
ab	α4	β4 (α7+α8)	γ4 (β7+β8)	δ4 (γ7+γ8)	8AB
c	α5	β5 (α2-α1)	γ5 (β2-β1)	δ5 (γ2-γ1)	8C
ac	α6	β6 (α4-α3)	γ6 (β4-β3)	δ6 (γ4-γ3)	8AC
bc	α7	β7 (α6-α5)	γ7 (β6-β5)	δ7 (γ6-γ5)	8BC
abc	α8	β8 (α8-α7)	γ8 (β8-β7)	δ8 (γ8-γ7)	8ABC

Aus der Auswertung ergibt sich am Ende der Spalte der 8-fache Wert der einzelnen Faktoren Die Ausbeute z lässt sich innerhalb des Messbereiches – ohne Berücksichtigung der Wechselwirkungen – folgendermaßen beschreiben:

$$z = Total + \frac{Effekt\ A}{\Delta\ A/2} \cdot (T - T_m) + \frac{Effekt\ B}{\Delta\ B/2} \cdot (\tau - \tau_m) + \frac{Effekt\ C}{\Delta\ C/2} \cdot (c - c_m) \qquad (7)$$

Theorie

- CO-Konvertierung (Grundlagen / Anwendungsgebiete / verschiedene Reaktoren)
- Katalyse (Grundlagen / Heterogene Katalyse / allgemeine Reaktionsschritte)
- Statistische Versuchsplanung und Yates-Schema
- Versuchsaufbau und Durchführung
- Verständnis der angegebenen Formeln, Herleitung der Gleichungen zur Umsatzberechnung
- Auswertung (inkl. Yates-Schema)

Versuchsaufbau

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Aufbau der Apparatur zum Versuch der CO-Konvertierung. Die Temperatur des Vorheizers ① und des Tieftemperaturkonverter ② können an den entsprechenden Reglern eingestellt werden. Aus eine Gasflasche ③ wird das Kohlenmonoxid in die Apparatur geleitet. Der Volumenstrom über ein Nadelventil eingestellt und am Rotameter ④ abgelesen. Das Wasser wird aus der Bürette ⑤ mittels Pumpe ⑥ in die Apparatur geleitet. Die Edukte werden in den Vorheizer ⑦ und von dort in den Tieftemperaturkonverter ⑧ geleitet, welcher mit einem CuO/ZnO Katalysator befüllt ist. Die Gasanschlüsse ⑨ werden mit dem BINOS 1 verbunden und passieren das Analysegerät dann kontinuierlich. In einem Liebigkühler ⑩ wird das Gas gekühlt und das entstandene Wasser im Auffangbehälter ⑪ gesammelt. Bei einem zu hohen CO-Gehalt im Abzug ertönt der CO-Wächter ⑫. Es ist zu beachten, dass CO geruchlos und hochgiftig ist. Bereits eine Konzentrationen ab 30 ppm ist als gefährlich einzustufen und löst den Melder aus. Der Abzug ist folglich weitestgehend geschlossen zu halten.

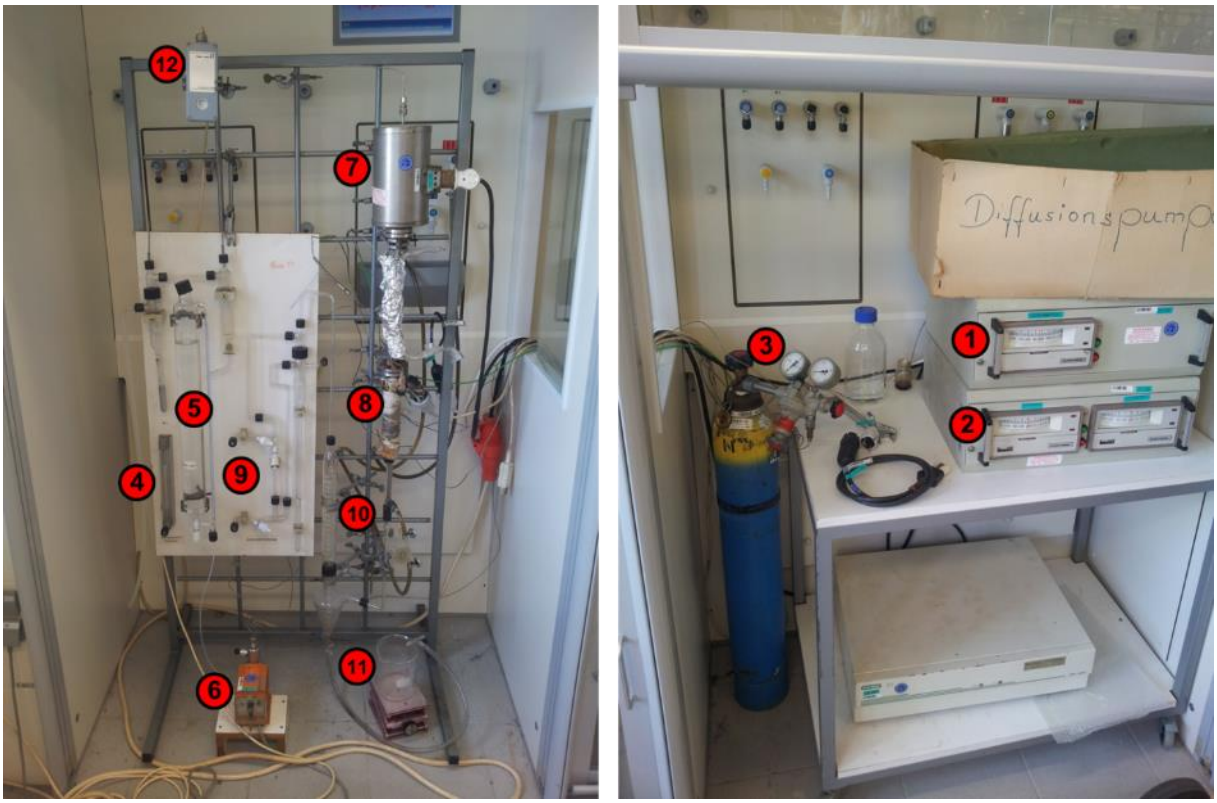


Abb. 1: Versuchsaufbau der Anlage

Versuchsdurchführung

Versuchsparameter (werden vom Assistenten ausgegeben)

Tabelle 4: Zu verwendende Versuchsparameter

	-	+
A Temperatur [°C]		
B Verweilzeit [s]		
C Molverhältnis CO/H_2O [-]		

Zu Beginn des Versuches werden der Vorheizer ① und der Tieftemperaturkonverter ② auf die vom Assistenten angegebene Temperatur eingestellt *(intelligente Versuchsreihenfolge wählen / Die Versuche müssen nicht nach der Reihenfolge des Yates-Schemas durchgeführt werden)*. Im Anschluss wird das Kühlwasser für den Liebigkühler ⑩ angestellt. Der BINOS 1 wird mit den Gasanschlüssen ⑨ verbunden. Bei konstanter Temperatur *(nicht beim erstmaligen erreichen der Temperatur, da diese noch stark schwankt)* kann mit dem Versuch gestartet werden. Die Gasflasche ③ muss dazu aufgedreht werden. Die vor dem Versuchstag berechneten Volumenströme von CO und H_2O und können über das Nadelventil am Rotameter ④ (CO) und über die Pumpe ⑥ eingestellt werden. Für die Einstellung des Volumenstroms des Wassers wird das gepumpte Volumen pro Zeit mittels Bürette ⑤ und Stoppuhr bestimmt *(Ventil am unteren Ende der Bürette dafür schließen / darauf achten, dass das Ventil rechtzeitig wieder geöffnet wird damit die Pumpe keine Luft zieht)*. Bei konstanter Temperatur das Gasgemisch für ca. 20 min durch den BINOS 1 strömen lassen. Wenn die Werte für die Molenbrüche von CO und CO_2 konstant sind, können diese als erster Messpunkt notiert werden. Für die nächsten Einstellungen analog vorgehen. Dafür werden einzelne Versuchsparameter (Temperatur, Verweilzeit, CO:H_2O-Verhältnis) gemäß dem Yates-Schema variiert, bis alle Messpunkte vermessen worden sind. Nach Beendigung der restlichen Versuche wird die Anlage heruntergefahren. Es ist insbesondere darauf zu achten, die CO-Gasflasche wieder fest zu schließen.

Die Versuchsdauer beträgt ca. 7 Stunden.

Aufgabenstellung

1. Messen Sie für jeweils 2 Temperaturstufen (Faktor A), Verweilzeiten (Faktor B) und Molverhältnissen CO/H_2O (Faktor C) die Konzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die nach der CO-Konvertierung erhalten werden. (Die Stufen werden vom Versuchsbetreuer angegeben.)
2. Die acht Versuche sind in der Standardreihenfolge auszuwerten, wobei der Umsatz (mol/h) als Zielgröße dient
3. Sowohl der Umsatz, der Stoffmengenstrom und die Ausbeute der Versuche sind anzugeben
4. Die Effekte und Wechselwirkungen sind nach dem Yates-Schema zu errechnen und nach abnehmender Signifikanz zu Orden
5. Die Versuchsergebnisse sollen mittels einer Formel beschrieben werden

Literatur

[1] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovitz, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2013**.

[2] C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catalysis Today* **23** (1995) 43-58. (Review Paper, in englischer Sprache.)

[3] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.

[4] F. Patat, k. Kichner, *Praktikum der Technischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1975**.

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

2.2. Mess- und Reglungstechnik (Computer Simulation)

Wissenschaftlicher Betreuerin:

Dr. Alexandra Wittmar

Telefon: 0201/183-6159, Raum: S07 S01 C38

E-mail: alexandra.wittmar@uni-due.de

Technischer Betreuerin: Inge Danielzik

Standort: S07 S01 D04

Kurzzusammenfassung

Ziel des Versuches ist es mit Hilfe einer Schulungsversion des Prozessleitsystems „WinErs“ ein grundlegendes Verständnis der Funktion verschiedener Messeinrichtungen und Reglertypen zu vermitteln. In verschiedenen simulierten Anwendungen wird dabei das Verhalten unterschiedlicher Regelkreise untersucht.

Einleitung

Steuerungen und Regelungen spielen in allen Bereichen des Lebens eine wichtige Rolle. Im Haushalt werden beispielsweise Zentralheizung, Backofen, Kühlschrank etc. geregelt. Im Labor begegnen uns Regelungen und Steuerungen ebenfalls in Zahlreichen Geräten wie Vakuumpumpen, Heizplatten, Trockenschränken sowie in den meisten technischen Messgeräten. In der Chemischen Industrie werden großtechnische Prozesse mit Hilfe zahlreicher Sensoren messtechnisch überwacht und mit Hilfe teils sehr umfangreicher Prozessleittechnik gesteuert und geregelt. Spätestens hier ist ein grundlegendes Verständnis der Wirkung von Reglern sowie des zu erwartenden Einschwingverhaltens der Regelkreise auch für den Chemiker hilfreich. Aber auch im Labor kann es aufgrund aufwändigerer Aufbauten und längerer Versuchsdauern notwendig werden einen Prozess zu überwachen und automatisiert zu betreiben.
Nach DIN Norm 19226 gilt: „*Das Regeln ist ein Vorgang, bei dem der Wert für die zu regelnde physikalische Größe (Temperatur, Druck, Konzentration) fortlaufend erfasst und mit einem vorgegebenen Wert verglichen wird mit dem Ziel, eine Angleichung an diesen zu erreichen.*“
Es werden also fortlaufend Messwerte mit einem vorgegebenen Sollwert verglichen und mit dem Ziel, die Messwerte auf den Sollwert einzustellen und zu halten nachgestellt. Die Regelung hat die Aufgabe, die Regelgröße y(t) auf den Sollwert w(t) einzustellen und sie gegen den Einfluss von Störungen d(t) durch verändern der Stellgröße u(t) auf diesem Wert zu halten. Davon unterscheidet sich die Steuerung durch ihre offene Wirkungsart ohne Rückführung. Das Vergleichen mit einem Sollwert entfällt.

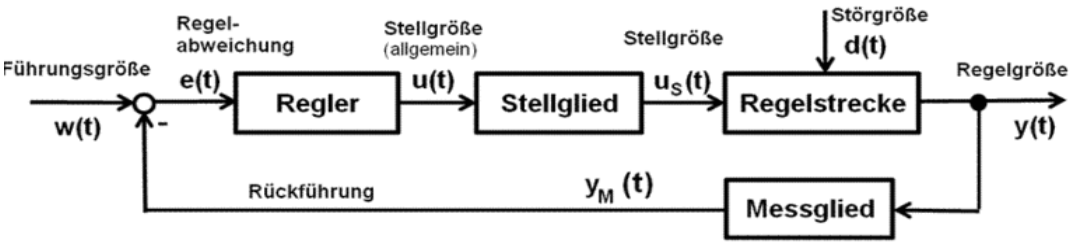


Abb. 1 Blockschaltbild eines Regelkreises. [4]

Abb.1 zeigt einen Regelkreis. Das erste Element bildet der Regler. Man unterscheidet allgemein zwischen stetigen und unstetigen Reglern. Unstetige Regler können Zwei- oder Mehrpunkt Regler sein. Bei den Stetigen Reglern unterscheidet man zwischen proportional (P), integral (I) sowie differential (D) wirkenden Reglern sowie den Kombinationen daraus.

Die Wirkungsweise eines stetigen Reglers lässt sich durch seine Reglergleichung, mit welcher er die Regelabweichung e(t) in eine Stellgröße u(t) umwandelt, sowie seine Sprungantwort beschreiben.
Der zweite wichtige Teil des Regelkreises ist die Regelstrecke. Sie lässt sich anhand ihrer Sprungantwort charakterisieren. Man unterscheidet zwischen Strecken mit und ohne Ausgleich. Diese können wiederum in Strecken mit und ohne Totzeit eingeteilt werden. Sind Art und Parameter der Strecke bekannt, so können Regler anhand empirischer Formeln an diese angepasst werden. Bei unbekannten Streckenparametern werden dagegen häufig rein experimentelle Verfahren verwendet. In diesem Versuch sollen Regelstrecken zunächst charakterisiert werden. Dazu wird die Reaktion des ungeregelten Systems auf einen Eingangssprung beobachtet und anschließend der resultierende Verlauf der Regelgröße untersucht. Für Regelstrecken mit Ausgleich erster Ordnung können dann die Zeitkonstante T_s sowie die Verstärkung Ks grafisch ermittelt werden. Handelt es sich tatsächlich um eine Strecke mit Ausgleich erster Ordnung, so muss die Regelgröße nach einer Laufzeit von $3T_s$ 95 % des Endwertes angenommen haben (95 % Kriterium). Für Strecken mit Ausgleich höherer Ordnung können nach dem Wendetangentenverfahren die Ersatztotzeit T_U sowie die Ersatzzeitkonstante T_G ermittelt werden. Aus diesen ermittelten Parametern lassen sich nun anhand verschiedener empirischer Formeln (in diesem Versuch nach Ziegler Nichols) optimale Parameter für die Regelung ableiten.
Ein experimentelles Verfahren zur Optimierung schwingungsfähiger Regelkreise ist das Schwingungsverfahren nach Ziegler/Nichols. Hierbei wird das System zunächst mit reinem P-Anteil mit niedriger Proportionalitätskonstante K_R geregelt. Nun wird K_R so lange erhöht bis das System zu schwingen beginnt. Für diesen Wert K_{RKrit} wird die Periodendauer der Schwingung T_{Krit} ermittelt. Aus diesen Werten können dann nach den Formeln Tabelle 2 die optimalen Parameter für die Regelung ermittelt werden. Anschließend können von diesen Parametern noch kleinere Optimierungsschritte ausgehen. [3] Da das System für dieses Verfahren in Schwingung versetzt wird, kann es allerdings bei empfindlichen Regelkreisen zu Schäden kommen.

Theorie

- Messtechnik (direkte/indirekte Messmethoden)
- Unterschied Steuerung/Regelung
- Regelkreis
- Regelstrecke (Arten und Charakterisierung von Regelstrecken)
- Reglertypen (stetig/unstetig, P, I, D, Kombinationen)
- Reglergleichung
- Sprungantwort
- Einstellungsverfahren für Regelkreise (Wendetangentenverfahren, oder abgeleitet aus bekannten Streckenparametern)
- Durchführung/Auswertung

Versuchsaufbau

Es wird das Programm WinErs der Firma Schoop automation verwendet. „*WinErs ist ein modular aufgebautes Prozessautomatisierungssystem mit integrierter **Soft-SPS**, das modular einsetzbar ist zur Prozessvisualisierung, Steuerung, Regelung, Simulation, Überwachung, Protokollierung, Messwertarchivierung sowie als komplettes Prozessleitsystem oder als Simulationssystem für dynamische Systeme. WinErs wird als flexibles, kostengünstiges und schnell erlernbares Prozessleit- und Simulationssystem gleichermaßen erfolgreich in Industrie, Lehre und Forschung eingesetzt.*“ [4]

In der vorhandenen Version bietet das Programm voreingestellte Regelkreise mit simulierten Regelstrecken. Verwendung finden die folgenden Simulationen:

A1: Messtechnik – Temperaturmessung mit Widerstand

A2: Regelungstechnik I – 5. Rührkesselkaskade

A3: Regelungstechnik I – 4 Temperaturregelung mit Verzögerung

A4: Regelungstechnik II – 6 Kühlraumregelung

Aufgabenstellung

A1. Temperaturmessung mit Pt100

Die Temperatur in einem Behälter wird mit einem Pt100-Widerstand gemessen und in der Nähe der Messstelle mit einem Zeigerinstrument angezeigt. Die Behältertemperatur beträgt 70°C.

1. Wie verändert sich die Temperatur der Anzeige, wenn die Temperatur der Leitung verändert wird (10°C bis 100°C)? Geben Sie den absoluten und den prozentualen Fehler an.
2. Bestimmen Sie (Dreifachbestimmung) wie viel Zeit vergeht bis die Anzeige die richtige Temperatur anzeigt wenn eine Behältertemperatur von 0°C auf 30°C bzw. 90°C? erhöht wird.
3. Wie weit weicht bei einer Leitungstemperatur von 50° die Temperatur im Behälter (10er Schritte 10 °C bis 90 °C) zur Anzeigentemperatur ab? Geben Sie den absoluten und den prozentualen Fehler an.

A2 Rührkesselkaskade

In einer Rührkesselkaskade soll kontinuierlich eine verdünnte Lösung eines Salzes bereitgestellt werden. Dazu wird einem kontinuierlichen Wasserstrom eine konzentriertere Salzlösung zudosiert. Das Ziel ist es optimale Parameter für die Regelung zu finden, um schnell und schwingungsarm die gewünschte Konzentration einzustellen.

1. Zunächst muss die Regelstrecke untersucht werden. Um was für eine Strecke handelt es sich? Bestimmen Sie die relevanten Parameter. Würden sie die Strecke als gut regelbar, regelbar oder schlecht regelbar einstufen?
2. Nun sollen optimale Parameter für die Regelung mittels PI und PID Regler gefunden werden. Bestimmen Sie dazu die optimalen Parameter für den Regelkreis experimentell nach dem Schwingungsverfahren. Wie verhält sich der Regelkreis mit diesen Parametern (Abbildung speichern)?
3. Wie unterscheiden sich die so ermittelten Parameter von den aus den in Teil 1 gewonnenen Streckenparametern errechneten Reglerparametern? Wie unterscheiden sich Regeldauer und Einschwingverhalten für diese Parameter (Abbildung speichern)?

A3 Temperaturregelung Thermostat

In einem Thermostaten mit kontinuierlichem Durchlauf soll über die Heizleistung eine konstante Temperatur erreicht werden.

1. Untersuchen Sie die Regelstrecke und bestimmen Sie Verstärkungsfaktor und Zeitkonstante für eine sprunghafte Änderung der Zuflusstemperatur sowie der Heizleistung. Erfüllt die Strecke das 95 % Kriterium für Strecken mit Ausgleich erster Ordnung?
2. Bestimmen Sie experimentell (Schwingungsverfahren) optimale Parameter für die Regelung mittels P, PI und PID Regler und erläutern Sie Ihr Vorgehen. Testen und beurteilen Sie die gefundenen optimalen Parameter.

A4 Temperaturregelung eines Kühlraumes

In einem Kühlraum soll eine konstante Temperatur eingestellt werden, wobei zudem eine konstante Belüftung notwendig ist. Die Klimaanlage wird mit Hilfe eines Dreipunktreglers geregelt.

1. Wie verhält sich die Regelstrecke bei einer sprunghaften Änderung der Zulufttemperatur (Streckenart, Streckenparameter)? Hinweis: In der Regel kann davon ausgegangen werden, dass sich ein Raum nicht unendlich lange aufheizt.
2. Wie verhält sich die Strecke wenn die Heizung bzw. Kühlung eingestellt wird?
3. Die Temperaturregelung soll nun von einem Dreipunktregler übernommen werden. Der Wert „*Hysterese*“ wird konstant auf 5 °C gehalten. Wie verhält sich die Periodendauer für Heizung und Kühlung, wenn die Zulufttemperatur über (Kühlen) bzw. unter (Heizen) dem Sollwert liegt? Dazu soll der Schwellwert in 0,5 °C-Schritten von 0,5 auf 2 °C erhöht und jeweils eine volle Heiz- bzw. Kühlperiode beobachtet werden.
4. Um die Ventile für Kühl- bzw. Heizmedium zu schonen soll eine Periodendauer von 20 Sekunden nicht unterschritten werden. Wie genau lässt sich so die Temperatur einstellen?

Tabellen

Tabelle 2. Einstellregeln nach Ziegler/Nichols bei bekannten Streckenparametern

	K_R	T_n	T_v
P-Regler	$K_R=(1/K_S) \cdot (T_g/T_u)$		
PI-Regler	$K_R=(0,9/K_S) \cdot (T_g/T_u)$	$T_n=3,33 \cdot T_u$	
PID-Regler	$K_R=(1,2/K_S) \cdot (T_g/T_u)$	$T_n=2 \cdot T_u$	$T_v=0,5 \cdot T_u$

$K_I=K_R/T_n$

$K_D=K_R \cdot T_v$

Tabelle 3. Parameter nach dem Schwingungsverfahren bei unbekannten Streckenparametern

	K_R	T_n	T_v
P-Regler	$K_R=K_{R\,krit} \cdot 0,5$		
PI-Regler	$K_R=K_{R\,krit} \cdot 0,45$	$T_n=0,85 \cdot T_{krit}$	
PID-Regler	$K_R=K_{R\,krit} \cdot 0,6$	$T_n=0,5 \cdot T_{krit}$	$T_v=0,12 \cdot T_{krit}$

Literatur

[1] K. *Böther, Meß- und Regelungstechnik*, 2. Auflage, Pflaum, München **1990**.

[2] F. Dörrscheidt, W. Latzei, Grundlagen der Regelungstechnik, B. G. Teubner, Stuttgart, **1989**.

[3] H. Papp, R. Moros, F. Luft, Chemgapedia.de: Grundlagen Regelung, Stand **04.04.2016**.

[4] HeinrichKü, *Blockschaltbild erweiterter regelkreis.gif*, Wikimedia commons, **2009**.

2.3. Gasaustausch mit Membrankontaktor

Wissenschaftlicher Betreuer: Duc Hoa Tran

E-mail: duc.tran@stud.uni-due.de

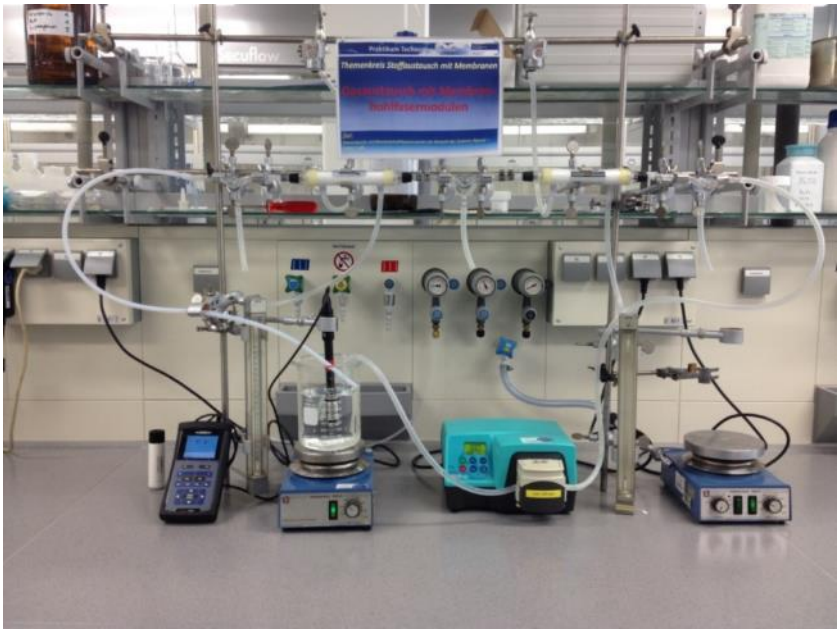
Raum: S05 R01 L26

Tel: 0201/183-4625

Technischer Betreuer: Tobias Kallweit

E-mail: tobias.kallweit@uni-due.de

Standort des Versuchs: S07 S01 D04



Introduction

Two hydrophobic hollow fiber membrane modules are used to transfer oxygen and argon from a gas stream on the shell-side of the membrane to the water stream on the tube-side. The flow rates on the shell-side and tube-side of the membranes will be systematically varied by adjusting the rotameter setting on the gas streams and the peristaltic pump on the water stream. Material balances will be used to determine the flux of oxygen across the membranes, and the average driving force for mass transfer will be calculated. Then the mass transfer coefficient will be determined, and the variation in mass transfer coefficients with the flow rates on the shell- and tube-sides will be evaluated.

Background

Hydrophobic membranes can be used to put in contact a gas with a liquid. **Figure 1** shows the concentration profiles that are formed, because of the resistances to the mass transfer, when a species i is transferred from the gas phase to the liquid (a) and vice versa (b). The resistances to the mass transfer encountered in both cases are those offered by the boundary layers and the membrane [1].

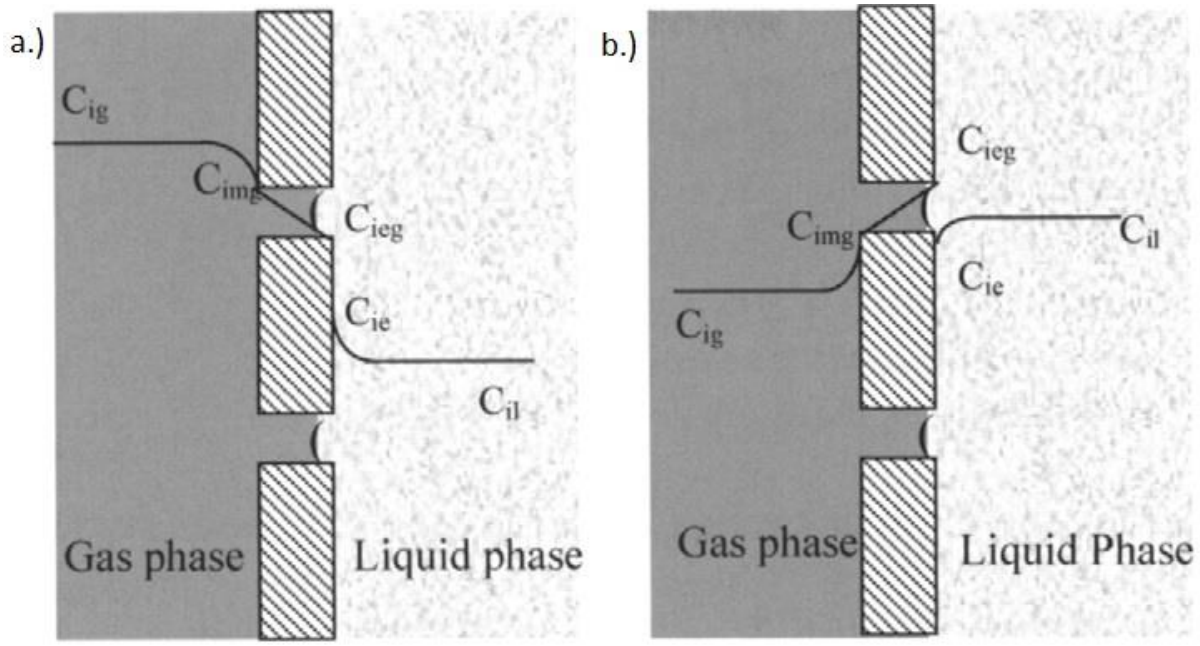


Fig. 1. Concentration profiles for the species i when it moves from a gas phase towards a liquid phase (a) or vice versa (b) through a macroporous hydrophobic membrane [1].

At steady-state the flux of the species i through the gas film equals its flux through the membrane, as well as its flux through the liquid film and the following equation can be written:

$$J_i = K_{ig}\left(c_{ig} - c_{img}\right) = K_{im}\left(c_{img} - c_{ieg}\right) = K_{il}\left(c_{ie} - c_{il}\right) \quad (1)$$

where: K_{ig} = mass transfer coefficient in the gas phase for the species i; K_{im} = mass transfer coefficient in the hydrophobic membrane for the species i; K_{il} = mass transfer coefficient in the liquid phase for the species i; c_{ig} = concentration of the species i in the gas phase; c_{img} = concentration of the species i at the gas-membrane interface; c_{ieg} = concentration of the species i at the gas-liquid interface; c_{ie} = concentration of the species i at the liquid-gas interface; c_{il} = concentration of the species i in the liquid phase.

In the case of transfer of the species i from the liquid to the gas phase, the same equation can be used, by only changing the sign in each flux (the transfer occurs in the opposite direction).

Two membrane modules are used in the gas-liquid contacting experiment. The first module is a water oxygenator, with oxygen-rich gas flowing outside the fibers (shell side) and liquid water flowing inside the fibers (tube-side). Oxygen diffuses through a gas film to reach the inner surface of the fiber, diffuses across the membrane, and then diffuses through a liquid film at the outer surface of the fiber to reach the bulk solution.

The second module is a water deoxygenator that removes the oxygen from water so that the water can be reused. In this module, argon flows outside the fibers, and water flows inside the fibers. Oxygen diffuses from the water to the argon rich gas.

In both modules, all three species (oxygen, argon and water) are present and can pass through the membrane. The rate of mass transfer of each species is controlled by the concentration driving force and the resistance to mass transfer in the gas film, the fluid film, and in the membrane itself. In this case, overall gas-phase driving force is used. Thus, we compare the partial-pressure of the gas on the shell-side to the partial-pressure in the vapor that would be in equilibrium with actual liquid on the tube-side [2,3].

At steady-state, the rate of transfer of species i from a gas to a liquid is readily calculated from a material balance on A in the liquid or from a material balance on i in the gas:

$$r_i = F_{liq}\left(C_{i,liqout} - C_{i,liqin}\right) = F_{gas,in}C_{i,gas\ in} - F_{gas,out}C_{i,gas\ out} \quad (2)$$

Where r_i is the rate of transfer of species i, F is the volumetric flow rate, and C_i is the molar concentration. The average flux of species i (J_i) is simply the rate of mass transfer divided by the mass-transfer area. The flux of gas i through a membrane can be described by the following equation:

$$J_i = Q_i \Delta P_i = Q_i\left(P^*_{i,L} - P_{i,G}\right) \quad (3)$$

Q_i is the membrane permeability for species i, and ΔP_i is the difference in the partial pressure of i across the membrane. On the gas side of the membrane, the partial vapor pressure of i is given by the product of gas phase mole fraction of i, y_i, and the total gas

pressure (i.e., Dalton's law). On the liquid side, $P_{i,L}^{*}$ is the partial pressure of i in the gas that would be in equilibrium with the actual liquid. Thus, $P_{i,L}^{*}$ can be easily estimated using Raoult's law:

$$P_{i,L}^{*} = y_{i,L}^{*} P_L = x_i P_i^{sat} \tag{4a}$$

where P_i^{sat} is the saturation pressure of pure i at the temperature of the liquid. For species above their critical point, the saturation pressure is undefined, and $P_{i,L}^{*}$ can be found with Henry's Law:

$$P_{i,L}^{*} = y_{i,L}^{*} P_L = x_i H_i \tag{4b}$$

where H_i is the Henry's law coefficient. For water at 25°C, the Henry's law coefficient for oxygen is $H_{px,\Theta} = 4.259 \times 10^4$ atm [4,5]. The Henry's law coefficient is temperature dependent and can be calculated according to equation (5):

$$H_{px} = H_{px,\Theta} \cdot \exp\left(-1700 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\Theta}\right)\right) \tag{5}$$

where T_Θ is the standard temperature (298.15 K). Membrane performance, however, is also affected by the rate at which gas reaches the surface of the membrane, and the rate at which it can diffuse away from the other face. The overall resistance to mass transfer therefore incorporates resistance of the membrane itself as well as the film resistances on both the feed and the permeate sides.

To account for the effect of these three individual resistances, an overall transfer mass coefficient is introduced. The overall mass transfer coefficient (based on the tube-side surface area) is given by:

$$K_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{il}} + \frac{1}{Q_i\left(R_{LM} / R_i\right)} + \frac{1}{k_{ig}\left(R_o / R_i\right)}} \tag{6}$$

where k_{il} and k_{ig} are the mass transfer coefficients on the tube- and shell-sides, respectively, R_i and R_o are the inner and outer radii of the hollow fibers, and R_{LM} is the log-mean average of R_i and R_o.

The overall mass transfer coefficient for a species, K_i, may be determined from the experimental data using the following relation:

$$J_{i,avg} = K_i\left(P_{i,L}^{*} - y_i P_g\right)_{avg} \tag{7}$$

Average values of the flux and driving force are used in the above relation because they vary along the length of the fibers. $J_{i,avg}$ can be determined from the ratio of the rate of interphase mass transfer of species *i* (calculated from a material balance) to the mass transfer area.

Theory

- Membrane contactors
- Hollow fiber membranes
- Absorption
- Two-film theory
- Mass transfer and mass transfer coefficient
- Gas laws
- Procedures and data evaluation

References

[1] Drioli E., Criscuoli A., Curcio E., *Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentials*, 1st ed., Elsevier, 2006.

[2] McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7th ed., McGraw-Hill, 2005.

[3] Seader J.D., Henley E.J., *Separation Process Principles*, 2nd ed., John Wiley and Sons, 2006.

[4] *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill, 1984.

[5] Sander R., *Compilation of Henry's Law constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, 1999; henrys-law.org (02.05.13)

[6] Wickramasinghe S.R., Garcia J.D., Han B., *Mass and momentum transfer in hollow fibre blood oxygenators*, J. Membr. Sci., 2002, 208, 247-256.

[7] Wickramasinghe S.R., Han B., Garcia J.D., Specht R., Microporous Membrane Blood Oxygenators, AIChE Journal, 2005, 51(2), 656-670.

Experimental set-up

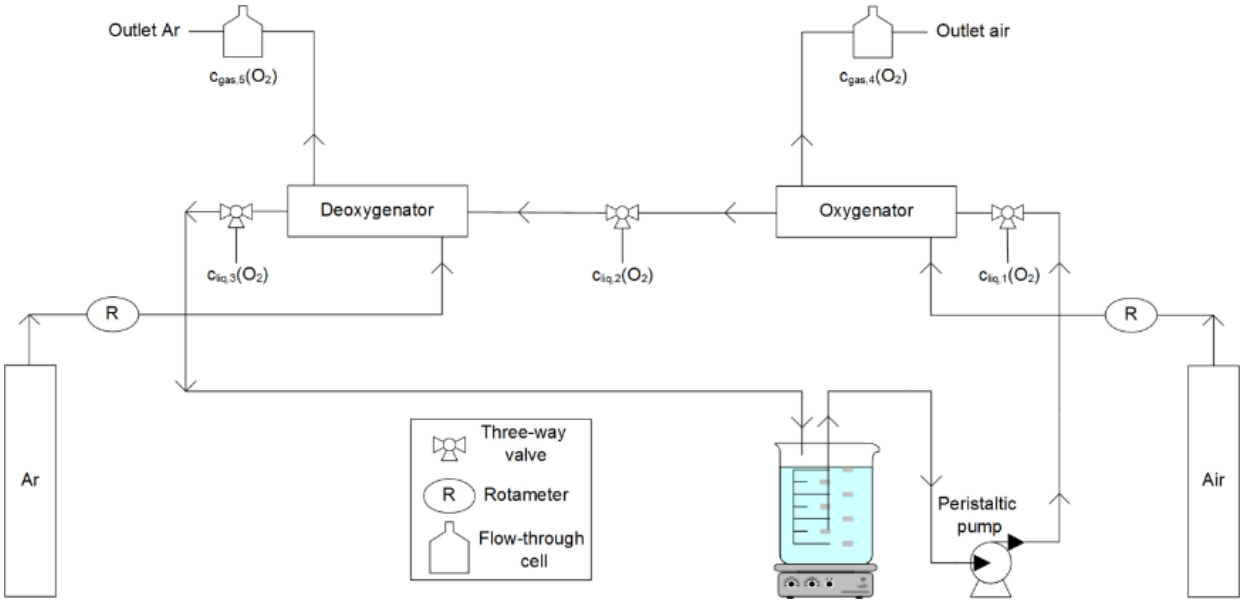


Fig. 2. Experimental set-up for the gas-liquid contacting experiment.

The hollow fiber modules, Liqui-Cel mini-modules (1 x 5.5), are provided by *Membrana GmbH*. Additional module characterisitics of the modules are shown in **Table 1**.

Table 1: Overview on the module characteristics of Liqui-Cel mini modules.

Characteristics	
Membrane material	Polypropylene
Number of fibers, N	2300
Effective surface area, A [m²]	0.18
Fiber outer radius, r_a [µm]	150
Fiber inner radius, r_i [µm]	120
Porosity, ε [%]	40
Effective pore size, r_p [µm]	0.03

Oxygen-rich water is made in the first membrane module. Compressed air flows at a measured rate to the shell-side of the module. Oxygen diffuses through the membrane and then is transferred to liquid water on the tube-side of the membrane module. Meanwhile, water and argon from the liquid phase diffuse through the membrane and are transferred to the gas on the shell-side. The O_2 concentration of outlet gas is measured with an oxygen

sensor. The flow rate and composition of the inlet water stream are measured, along with the composition of the outlet water stream.

Oxygen-free water is prepared with a second membrane module. In the second module, argon flows at a measured rate to the shell-side of the membrane module. Liquid water that contains oxygen flows on the tube-side of the membrane module. Oxygen and gaseous water diffuse through the membrane and are transferred to the argon stream, while argon is transferred into the water. The O_2 concentrations of outlet gas and the outlet water are measured with oxygen sensors.

Procedures

The experiments will be conducted at atmospheric pressure on the tube- and shell-side of the membrane modules. To avoid overpressure, never close one of the three-way valves if the peristaltic pump is turned on. However, you must wear eye protection at all times.

1) Make sure that all three-way valves are open

2) Place the aqueous inlet to the hollow fiber module and the aqeuous outlet from the hollow fiber module in the reservoir (350 mL) and make sure that the inlet and outlet are not next to each other. This is essential to prevent bypassing of the aqueous phase.

3) Initially set the peristaltic pump at 50 rpm and run the system in circulation mode until all gas bubbles are removed from the aqueous phase. Afterwards, adjust the peristaltic pump to the required water flow.

4) Open the valves of the compressed air and argon inlet and adjust the flow rates with the air and argon rotameters.

5) O_2 concentration of the water in the reservoir will be measured until the oxygen level is essentially constant; steady state has been reached and data collection can be started.

6) When taking a sample of the aqueous phase: first, turn off the peristaltic pump, then turn the three-way valve so that samples may be taken, turn on the peristaltic pump and use the provided vessel to collect the aqueous phase, turn off the peristaltic pump, then turn the three-way valve so that the system can be run in circulation mode again, turn on the peristaltic pump.

7) When measuring the O_2 concentration of the aqueous phase: place the oxygen sensor in the vessel which contains the sample and set the stirrer to 100 rpm. The data will be taken when the lowest O_2 concentration is given.

8) When measuring the O_2 concentration of the gaseous phase: place the oxygen sensor in the flow-through cell and wait until a steady value is given.

During the lab session, you are to take the data for a series of runs in which the liquid and gas flow rates are systematically varied. The argon and air flow rates should range from about 5 L/h to 60 L/h. The water flow rate should range from about 5 to 30 L/h. The

parameters will be given by the assistant. When steady state has been reached, the following data are collected for each run:

- Temperature of the water in the reservoir and of the air stream
- Water flow rate
- Flow rates of air and argon
- O_2 concentration of the water in the reservoir
- O_2 concentration of the gas leaving each module
- O_2 concentration of the water entering and leaving each module

Duration of experiment ~5 h.

2.4. Pervaporation

Wissenschaftlicher Betreuerin: Janina Gaalken

Telefon: 0201/183-6170, Raum: S07 S01 D44,

E-mail: janina.gaalken@uni-due.de

Technischer Betreuerin: Inge Danielzik

E-mail: inge.danielzik@uni-due.de

Standort: S07 S01 D04

Kurzzusammenfassung

In dem Versuch soll die Trennung eines Ethanol/Wasser-Gemisches mittels Pervaporation erfolgen. Die Trennung der Komponenten erfolgt aufgrund des Gradienten im chemischen Potential und der Membraneigenschaften. Um den Trennerfolg zu ermitteln wird u.a. die TOC-Analyse (Total Organic Carbon) eingesetzt.

Einleitung

Membrantrennverfahren sind in der Industrie bereits etabliert und gewinnen weiterhin zunehmend an Bedeutung. Als Membrantrennverfahren bezeichnet man jene Stofftrennungsverfahren, bei denen die Trennung eines Mehrstoff-Ausgangsgemisches (Feed) mittels einer Membran in Permeat und Retentat erfolgt.
Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist die Pervaporation. Dabei wird das zu trennende Flüssigkeitsgemisch (Feed), in der Regel bei erhöhter Temperatur, einem Membranmodul zugeführt. Der über die Membran strömende Feed wird durch die Differenz der chemischen Potentiale zwischen Ober- und Unterseite der Membran in die Fraktionen Retentat und Permeat zerlegt, deren Zusammensetzungen vor allem durch die Art der Membran bestimmt werden (Abbildung 1). Der Stofftransport kann durch das Lösungs-Diffusions-Model beschrieben werden. Im Unterschied zu anderen Membranverfahren kommt es bei der Pervaporation infolge eines auf der Permeatseite angelegten Vakuums zu einem Phasenwechsel. Dabei wird das Permeat verdampft und aus dem Modul entfernt, was zur Erhöhung des Konzentrationsgradienten als Triebkraft der Trennung führt. Das Permeat wird als Kondensat erhalten.

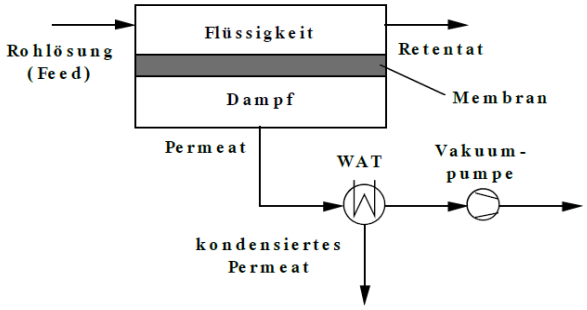


Abb. 1: Das Prinzip der Pervaporation

Die Permeabilität einer Membran kann mittels Massefluss J (Gl.1) beschrieben werden. Dieser beschreibt die Masse der permeierenden Substanz pro Flächen- und Zeiteinheit und wird im Allgemeinen in der Dimension $kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ angegeben.

$$J = \frac{m_P}{A_M \cdot t} \qquad \text{(Gl.1)}$$

mit m_P: Masse des Permeats in kg
A_M: aktive Membranfläche in m^2
t: Zeit in h

Zur Beschreibung der Selektivität einer Membran werden überwiegend zwei Kenngrößen verwendet. Diese sind der so genannte Trennfaktor α (Gl.2) und der Anreicherungsfaktor β (Gl.3). Dabei ergibt sich der Trennfaktor aus den Verhältnissen der Massenanteile der Komponenten i bzw. j im Permeat P und Feed F; der Anreicherungsfaktor ist nur auf die Komponente i bezogen.

$$\alpha_{i,j} = \frac{w_i^P / w_j^P}{w_i^F / w_j^F} \qquad \text{(Gl.2)}$$

mit i: bevorzugt permeierende Komponente

$w_{i/j}^{P/F}$: Massenanteil der Komponente i bzw. j im Permeat bzw. Feed

$$\beta = \frac{w_i^P}{w_i^F} \qquad \text{(Gl.3)}$$

Theorie

- Membranverfahren (Anwendungsgebiete, Vor-/Nachteile)
- Membranen (Aufbau, Herstellung, Eigenschaften, Unterteilung)
- Pervaporation (Prinzip, Aufbau, Mechanismus, Trennung eines Ethanol/Wasser-Gemischs)
- Lösungs-Diffusions-Modell
- Konzentrationspolarisation
- TOC-Analyse
- Durchführung
- Auswertung

Versuchsaufbau

Der Aufbau der Pervaporationsapparatur ist in nachfolgender Abbildung 2 dargestellt. Von einem temperierten 2 L Feedvorratsbehälter 1 strömt der Feed 2 (Ethanol-Wasser-Gemisch) nach dem Überströmungsprinzip in die Membranzelle 3, die eine organophile Membran (PERVAP™ 4060; Sulzer) mit einer Oberfläche von A_m=12,57 cm^2 enthält. Der Feed wird dabei in Permeat 4 und Retentat 5 getrennt. Das Retentat wird über einen Pumpmechanismus in den Feedvorratsbehälter zurückgeführt. Das Permeat wird über einen Unterdruck von <20 mbar in den Probenentnahmebereich 6 geleitet. Dort wird es abwechselnd in zwei parallelgeschalteten stickstoffgekühlten Kühlfallen 7 aufgefangen, die über Dreiwegehähne 8 mit der Membranzelle und der Vakuumpumpe 9 verbunden sind. Der Unterdruck wird mit Hilfe der Vakuumpumpe 9 erzeugt.

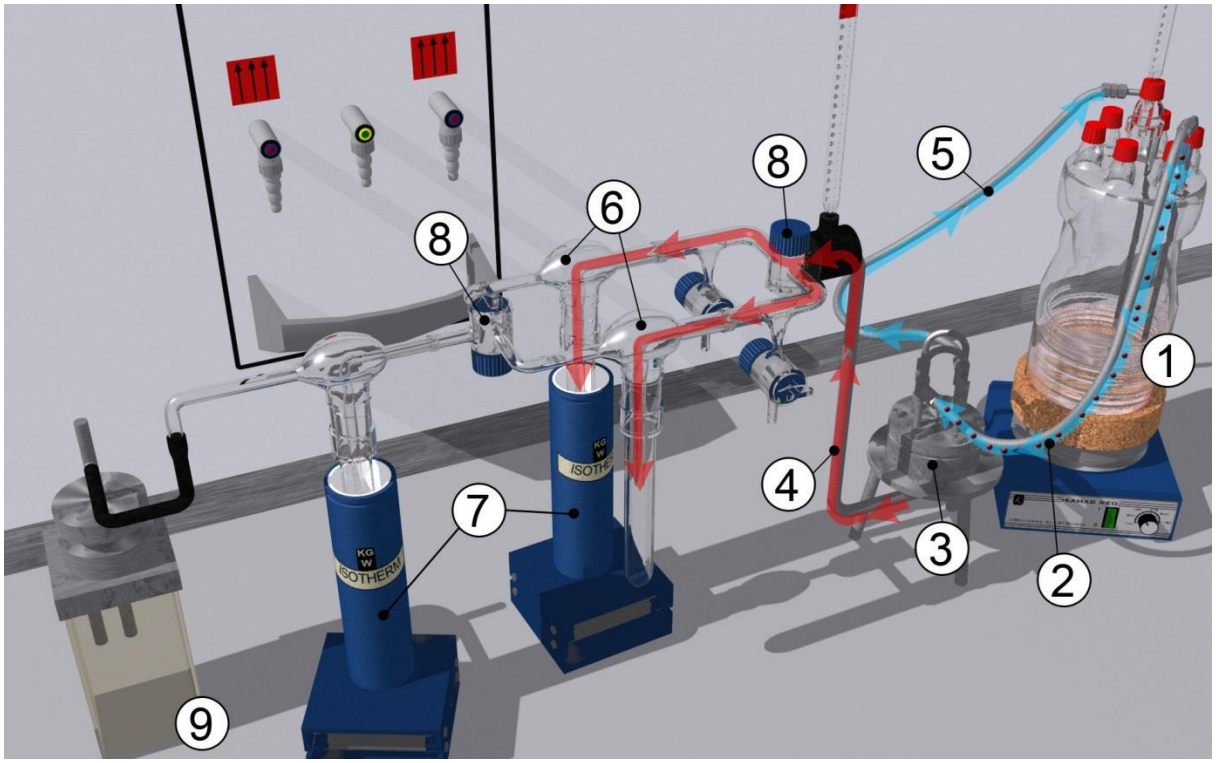


Abb. 2: schematischer Versuchsaufbau

Versuchsdurchführung

Der Feedvorratsbehälter wird auf eine Betriebstemperatur von 50°C gebracht. Während des Aufheizens wird die Vakuumpumpe eingeschaltet (Achtung: Kühlwasser nicht vergessen!) und die Probenentnahmegefäße evakuiert. Wird kein Unterdruck <20 mbar erreicht, ist das System auf undichte Bereiche zu prüfen. Anschließend können die Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Sobald die Betriebstemperatur erreicht ist, wird die Flüssigkeitspumpe eingeschaltet und der Dreiwegehahn zum ersten Probenentnahmegefäß zugeschaltet. Die Probenentnahme erfolgt über einen Zeitraum von 30 min. Anschließend wird die Probenzufuhr zum ersten Probenentnahmegefäß gestoppt und über den Dreiwegehahn die Zufuhr zum zweiten Probenentnahmegefäß gestartet. Sobald sich in der ersten Kühlfalle Raumtemperatur eingestellt hat, kann das Permeat entnommen werden. Dazu wird die Kühlfalle belüftet, komplett ausgebaut und mit Stopfen versehen. Mittels Analysenwaage wird die Gesamtmasse bestimmt um später den Permeatfluss zu ermitteln. Anschließend wird die Kühlfalle auseinandergebaut und das Permeat in ein Probengläschen überführt. Bevor die Kühlfalle wieder eingesetzt werden kann, muss sie gesäubert und getrocknet werden. Sobald die Probenentnahme zum zweiten Probengefäß beendet ist, wird Kühlfalle 1 evakuiert, anschließend gekühlt und die nächste Probenentnahme gestartet. Das weitere Vorgehen erfolgt analog. Insgesamt werden sechs Permeatproben im Abstand von 30 min entnommen. Des Weiteren sind zu Beginn und zum Ende des Versuchs je eine Probe des Feeds aus dem Vorratsbehälter zu entnehmen, sowie zum Ende des Versuchs eine Retentatprobe.
Mittels Eppendorf-Pipette wird die Dichte aller Proben ermittelt. Der Kohlenstoffgehalt wird mittels TOC-Analyse bestimmt, wozu die Proben mit Hilfe eines 100 mL Messkolben 400 fach verdünnt werden.

Die Versuchsdauer beträgt ca. 5 Stunden.

Aufgabenstellung

1. Nehmen Sie während des Experiments 6 Permeatproben sowie eine Feedprobe zu Beginn und zum Ende des Versuchs. Des Weiteren ist zum Ende des Versuchs eine Retentatprobe zu entnehmen.
2. Bestimmen Sie die Dichte und ggf. die Massen der Proben.
3. Bestimmen Sie den Kohlenstoffgehalt aller Proben mittels TOC-Analyse.
4. Berechnen Sie die Zusammensetzung aller Proben.
5. Vergleichen Sie die Zusammensetzungen der Feed- und Retentatproben und diskutieren Sie diese.
6. Berechnen Sie den Fluss und die jeweiligen Trenn- bzw. Anreicherungsfaktoren.
7. Diskutieren Sie die ermittelten Daten und die Trennleistung der Pervaporation.
8. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit denen der Rektifikation, indem Sie ein McCabe-Thiele Diagramm erstellen.

Literatur

[1] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[2] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**.

[3] K. Ohlrogge, K. Ebert, *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

2.5. Ultrafiltration

Wissenschaftlicher Betreuer: Patrick May

Telefon: S07 S01 D36; Raum: 0201/183-6168

E-mail: patrick.may@uni-due.de

Technischer Betreuer: Tobias Kallweit

E-mail: tobias.kallweit@uni-due.de

Standort: S07 S01 D04

Kurzzusammenfassung

In diesem Versuch wird die Leistung einer Ultrafiltrationsmembran anhand der Permeabilität und des *Cut-Offs* charakterisiert. Anschließend wird der Einfluss von verschiedenen Prozessparametern auf den Rückhalt und den Filtratfluss gemessen, wodurch Rückschlüsse auf die Konzentrationspolarisation getroffen werden können.

Einleitung und Theoretische Grundlagen

Membranprozesse sind wichtiger Bestandteil industrieller und medizinischer Verfahrensabläufe. Trennverfahren mit Membranen verlaufen besonders energiesparend, weil keine Phasenübergänge der zu trennenden Stoffe erforderlich sind, sondern weil die Trennung aufgrund von Druck- oder Konzentrationsgradienten erfolgt. Die eigentliche Trennwirkung beruht auf den Eigenschaften einer Transport-selektiven Barriere, in der Ultrafiltration (UF) oder der Dialyse aufgrund von Größenausschluss, in der Umkehrosmose (RO) aufgrund von Unterschieden in Bezug auf Löslichkeit und Diffusivität in der Membran.

Aufgrund der Trennselektivität entstehen an der Membran jedoch Konzentrationsunterschiede in der laminaren Grenzschicht, welche die Trennleistung stark beeinflussen können. Die Ursache ist der Trennvorgang selbst: Wird ein Gemisch getrennt, reichert sich eine Komponente/Fraktion auf der Feed-/Retentatseite der Membran an. Die Akkumulation der Komponente im Bereich der Membranoberfläche (im Vergleich zum Volumen des Feeds/Retentats) wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet. Der Fluss und die Selektivität der Membran nehmen deutlich ab. Ein Ziel der Prozessoptimierung ist daher die Verminderung des Einflusses von laminaren Grenzschichten durch stark turbulente Überströmung der Membran (*Crossflow*/Querstromfiltration). Dennoch lässt sich die Konzentrationspolarisation dadurch in der Regel nicht vollständig eliminieren.
Um die Konzentrationspolarisation quantitativ zu beschreiben, wird häufig das Film-Modell verwendet. Dieses geht von einer dünnen Grenzschicht von unvermischter Flüssigkeit von der Dicke δ aus, die sich zwischen Membranoberfläche und der gut gemischten Lösung bildet. Diese Schicht entspricht der Prandtl-Schicht beim Stoffübergang, und in ihr bilden sich die Konzentrationsgradienten, welche die Stärke der Konzentrationspolarisation bestimmen. Obwohl durch dieses Modell die Hydrodynamik von Fluiden in Membran-Modulen stark vereinfacht wird und nur die Grenzschichtdicke als Parameter verwendet wird, können damit die meisten experimentell gefundenen Ergebnisse beschrieben werden. Man beschreibt den Konzentrationsgradienten als Funktion der im Unterschuss vorhandenen Substanz. Bei der Ultrafiltration passiert das Wasser die Membran, wogegen der größte Teil des Soluts (z.B. Proteine oder Viren) zurückgehalten wird. Dadurch ist die Solut-Konzentration c_{iP} im Permeat niedriger. Der Fluss J_v von Lösung durch die Membran führt zu einer Anreicherung von Solut vor der Membran; im stationären Zustand stellt sich die Grenzflächenkonzentration c_{i0} ein, deren Wert durch das Verhältnis von konvektivem

Transport zur Membran und Rückdiffusion von Solut in das Volumen des Feeds/Retentats mit der Konzentration c_{iB} bestimmt wird, d.h. es resultiert ein stabiler Konzentrationsgradient (s. Abb. 1a).
Dagegen ist bei der Pervaporation von Wasser aus einem Wasser-Ethanol-Gemisch die Wasserkonzentration c_{i0} nahe der Membran niedriger als in der Feedlösung mit einer Wasserkonzentration von c_{iB}: Das Wasser permeiert bevorzugt durch die hydrophile Membran, wogegen das Ethanol zurückgehalten wird (s. Abb. 1b).

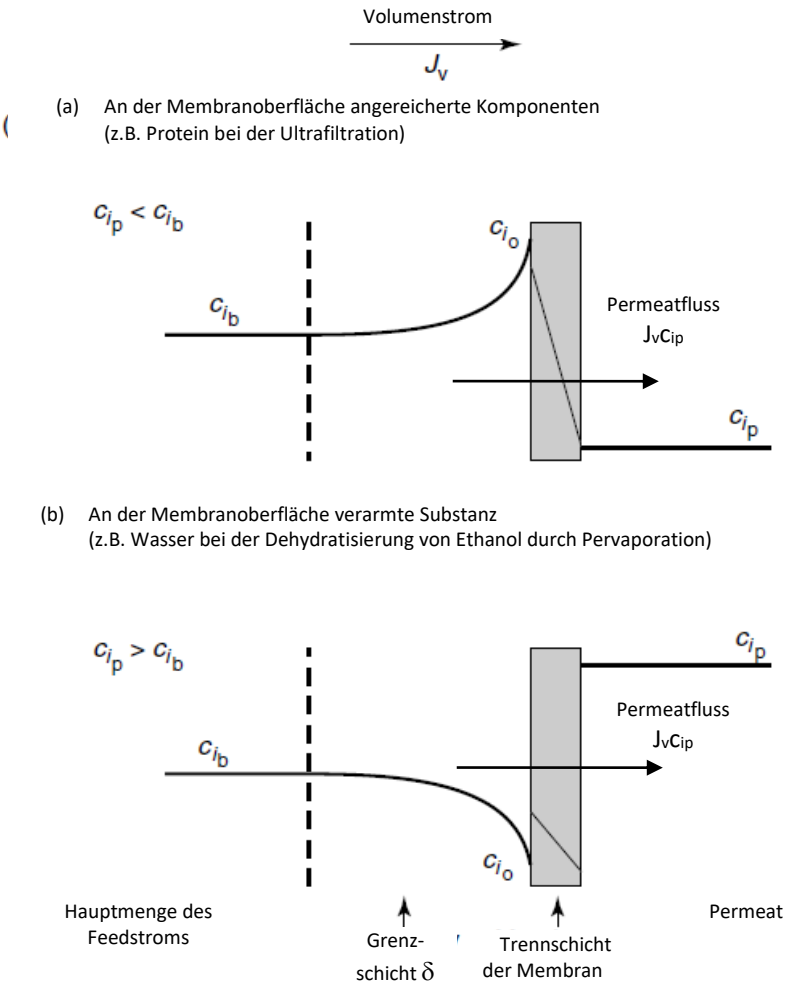


Abb.1: Konzentrationsgradient als ein Resultat von Permeation durch eine selektive Membran. Die Konzentrationspolarisation wird üblicherweise als Gradient der im Unterschuss vorhandenen Komponenten beschrieben [1].

Betrachtet man die Ultrafiltration in Abbildung 1a, so kann man den Solutstrom als Produkt des Permeatflusses J_v [$cm^3\ cm^{-2}\ s^{-1}$] und der Solutkonzentration im Permeat c_{ip} beschreiben. Für verdünnte Flüssigkeiten kann man die Dichte der Feedlösung und des Permeats als annähernd gleich bezeichnen, was dazu führt, dass sich der Volumenfluss des Permeats nur ca. 1 bis 2 % von dem Volumenfluss des Feedstroms unterscheidet. Im stationären Zustand

entspricht deshalb der netto Solutstrom dem konvektiven Solutfluss $J_v c_i$ zur Membran hin, minus dem diffusiven Solutstrom von der Membran weg, der durch das Fick'sche Gesetz beschrieben wird. Der Soluttransport in der Grenzschicht lässt sich also folgendermaßen ausdrücken:

$$J_v c_i - \frac{D_i dc_i}{dx} = J_v c_{iP} \qquad \text{(Gl. 1)}$$

D_i = Diffusionskoeffizient des Soluts

x = Koordinate senkrecht zur Membran

J_v = Volumenfluss in der Grenzschicht, erzeugt durch den Permeatfluss durch die Membran, [m³/m²s]

Die Integration über die Dicke der Grenzschicht ergibt die Polarisationsgleichung:

$$\frac{c_{i0} - c_{iP}}{c_{iB} - c_{iP}} = \exp\left(\frac{J_v \delta}{D_i}\right) \qquad \text{(Gl. 2)}$$

c_{i0} = Konzentration des Soluts in der Feedlösung an der Membranoberfläche

c_{iP} = Konzentration des Soluts in der Permeatlösung

c_{iB} = Konzentration des Soluts in der Feedlösung im gut gemischten, turbulenten Bereich (von *engl. Bulk*)

δ = Dicke der Grenzschicht

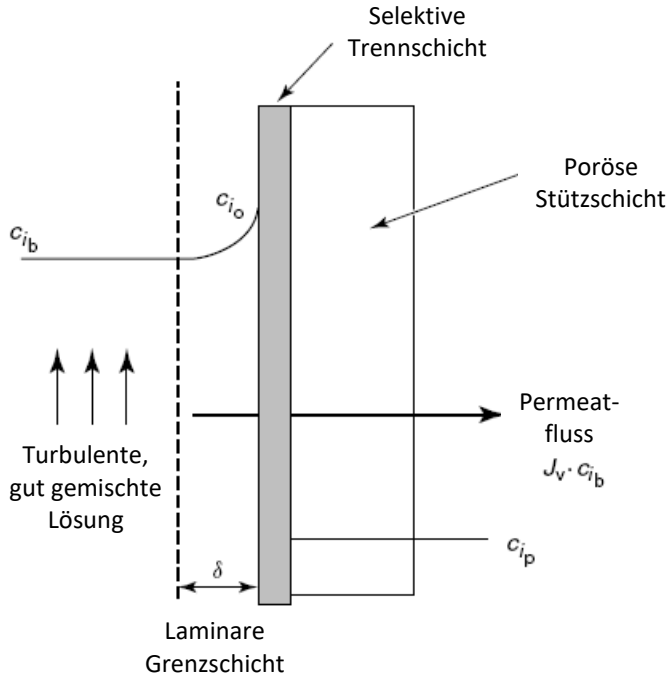


Abb. 2: Solutkonzentrationsgradienten an einer Ultrafiltrationsmembran. Die Basis für das Film-Modell ist die Stoffbilanz-Gleichung für den Fluss des Lösungsmittels durch die Grenzschicht [1]

Der Konzentrationsunterschied zwischen Permeat und Feedlösung im turbulenten Bereich, c_{iP}/c_{iB}, kann auch durch den Anreicherungsfaktor E (von *engl. Enrichment*) ersetzt werden.

Ebenso kann der Konzentrationsunterschied zwischen Permeat und der Feedlösung an der Membranoberfläche c_{iP}/c_{i0} als Anreicherung E_0 beschrieben werden, die allein aufgrund der Barrierewirkung der Membran zustande kommt. Gleichung (Gl. 2) wird dann zu:

$$\frac{1/E_0 - 1}{1/E - 1} = \exp\left(\frac{J_v \delta}{D_i}\right) \qquad \text{(Gl. 3)}$$

Typische Anreicherungsfaktoren (E und E_0) für die Umkehrosmose liegen bei Werten kleiner als 1, typischerweise um 0.01, weil die Membran Wasser permeieren lässt und Salz zurückhält. Für andere Prozesse, wie die Ultrafiltration hängt der Anreicherungsfaktor von der Art des Soluts ab. Typische Werte für die Abtrennung von Proteinen liegen bei 0.01, können aber auch wesentlich höher liegen.

Das Ausmaß der Konzentrationspolarisation wird beschrieben durch den Konzentrationsunterschied der Komponente i im Feed an der Membranoberfläche und im turbulenten Feed, c_{i0}/c_{iB}. Dieses Verhältnis wird als Konzentrations-Polarisations-Modul bezeichnet und entspricht E/E_0:

$$\frac{c_{i0}}{c_{iB}} = \frac{\exp\left(J_v \delta / D_i\right)}{1 + E_0\left[\exp\left(J_v \delta / D_i\right) - 1\right]} \qquad \text{(Gl. 4)}$$

Das Verhältnis zwischen konvektivem und diffusivem Transport in der Grenzschicht der Membran wird hier durch den Term $J_v\delta/D_i$ ausgedrückt. Diese dimensionslose Kennzahl wird als Peclet-Zahl für den Stoffübergang bezeichnet.

Die Bestimmung der Peclet-Zahl kann experimentell erfolgen. Dazu schreibt man zunächst Gleichung (Gl. 3) um:

$$\ln\left(1/E - 1\right) = -\frac{J_v \delta}{D_i} + \ln\left(1/E_0 - 1\right) \qquad \text{(Gl. 5)}$$

Die beiden anderen Terme neben der Peclet-Zahl sind entweder bestimmt durch die intrinsischen Membraneigenschaften (Trennselektivität, die unabhängig von den Prozessbedingungen ist, wenn kein Membran-Fouling auftritt) oder beschreiben direkt den beobachteten (gemessenen) Trenneffekt unter bestimmten Prozessbedingungen.

Kann man Membran-Fouling vernachlässigen, können Variationen des Flusses durch die Membran (über eine Variation des transmembranen Druckes) bei konstanter Überströmung der Membran oder Variationen der Überströmung der Membran bei konstantem transmembranem Fluss erfolgen, um jeweils die Peclet-Zahl zu ermitteln. Weiterhin kann mit bekannten oder abgeschätzten Werten für D_i der zurückgehaltenen Komponente auch die Grenzschichtdicke abgeschätzt werden.

Theorie

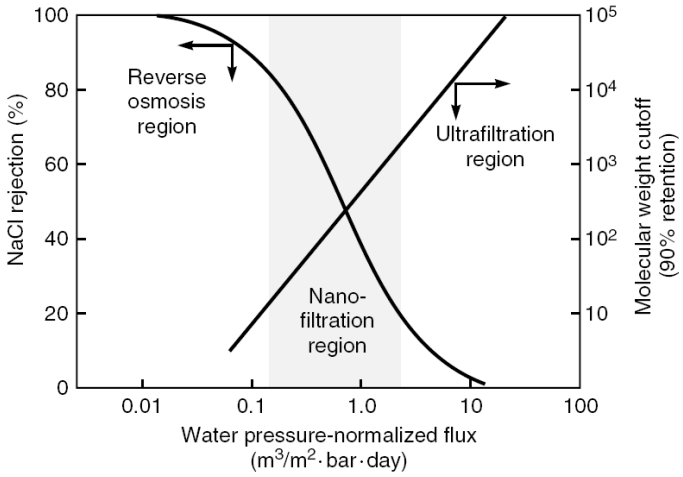
- Membranverfahren (Prinzipien der Nano-, Ultra- und Mikrofioltration)
- Membranen (Aufbau, Herstellung, Eigenschaften, Unterteilung)
- Ultrafiltration (Prinzip, Aufbau, Mechanismus, Vergleich zu anderen Membranverfahren)
- *Pore Flow* Modell, Modell für den Fluss durch kleine Poren/Kapillaren
- Konzentrationspolarisation
- Peclet-Zahl
- Membrancharakterisierungmethoden (Permeabilität, *molecular weight Cut-Off*, Siebkurve)
- Durchführung
- Auswertung
- Referenzanalytik: Gelpermeations-Chromatographie (GPC),
- Referenzanalytik: Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoff-Gehaltes (TOC)

Ziel des Versuchs

In diesem Versuch soll ein Ultrafiltrationsprozess untersucht werden. Die UF ist ein Trennverfahren, das auf Größenausschluss und damit auf Siebeffekten basiert. Im Vergleich zu Nanofiltration oder Umkehrosmose, welche für die Abtrennung von niedermolekularen Substanzen oder Salzen geeignet sind, können mit der UF makromolekulare Substanzen aufkonzentriert, fraktioniert oder von niedermolekularen Substanzen oder Salzen getrennt werden.

Membrancharakterisierung

Um eine Information über den *Cut-off* der Membran zu erhalten, wird im ersten Teil des Versuchs eine Membrancharakterisierung durch Trennkurvenanalyse durchgeführt. Dazu wird eine Lösung aus Dextranen mit verschiedenen Molekülgrößen durch die Membran filtriert. Der Vergleich zwischen der Ausgangslösung (Feed), dem Retentat und dem Permeat durch eine Gelpermeations-Chromatographie (GPC) liefert die gewünschte Information.



Untersuchung der Konzentrationspolarisation

– Einfluss auf Filtratfluss und Rückhalt

Im zweiten Teil des Versuchs soll am Beispiel der UF einer Dextran-Lösung der Einfluss von verschiedenen Parametern auf die Konzentrationspolarisation, die den Trennprozess stark beeinflussen kann, untersucht werden. Man unterscheidet vier Größen, die Einfluss auf den Trennvorgang haben:

- intrinsische Membraneigenschaften
- Fluss durch die Membran
- tangentiale Strömung
- Art der zu trennenden Substanzen

Da die Membraneigenschaften und die Art der zu trennenden Substanzen vorgegeben sind, bleiben in diesem Versuch zwei Variablen: der Fluss durch die Membran und die tangentiale Strömung über die Membran. Diese können in einer Anlage für die Querstrom-Ultrafiltration variiert werden. Der Einfluss auf die Trennleistung (Rückhalt, Trennselektivität) wird durch Messungen des gesamten organischen Kohlenstoff-Gehaltes (TOC) untersucht.

Aufgabenstellung

Bestimmen Sie folgende Größen:

1. Wasserpermeabilität der UF-Membran
2. Cut-off der UF-Membran + Siebkurve
3. Filtratfluss und Rückhalt ($R = (1-c_p/c_f)*100$, [%]) für Dextran in UF-Versuchen mit variiertem Filtratfluss und variierter Überströmung
4. Wasserpermeabilität der UF-Membran nach UF von Dextran-Lösungen (Ausmaß des Membranfoulings)
5. Konzentrationspolarisations-Modul bei verschiedenen Prozessbedingungen. Der Diffusionskoeffizient von Dextran 70 kDa wird durch leichte Literatur-Recherche gefunden.
6. Peclet-Zahl und die Dicke der laminaren Grenzschicht bei verschiedenen Prozessbedingungen

Versuchsaufbau

Das Fließschema des Versuches ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt

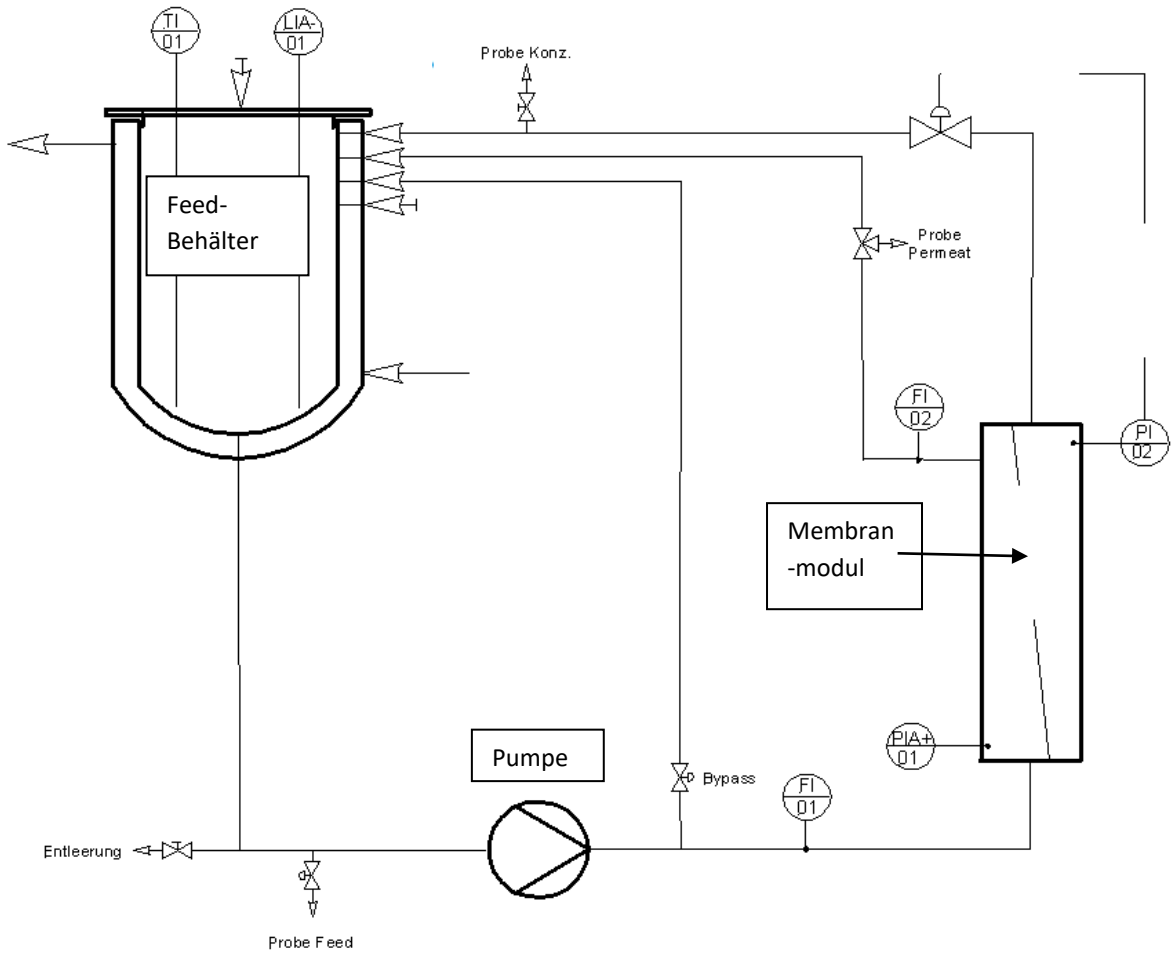


Abb. 3: Fließschema der Versuchsanlage**.**

Aus dem Feedvorratsbehälter heraus wird der Feed durch eine Pumpe gefördert. Bei geöffnetem Bypass wird der Feed an dem Membranmodul vorbei zurück in den Vorratsbehälter geführt. Dies ist notwendig um beim Anfahren und Abstellen der Anlage die Pumpe und die Membran vor Beschädigung zu schützen. Bei geschlossenen Bypass wir der Feed in das Membranmodul geleitet. Das Membranmodul ist eine Überströmungszelle. Der Feed wird über die Membran geführt und tritt auf der anderen Seite des Moduls als Konzentrat/Retenat aus dem Modul aus. Das Konzentrat wird zurück in den Vorratsbehälter geführt. Der Teil des Feeds der durch die Membran permeiert wird als Permeat an der Oberseite des Membranmoduls gesammelt. Der Strom des Permeats wird durch den Fühler FI02 gemessen und anschließend zurück in den Vorratsbehälter zurückgeführt.

Der Volumenstrom des Feeds wird durch den Fühler FI01 aufgezeichnet. Der Druck vor und nach dem Membranmodul wird durch die Fühler PI01 und PI02 gemessen.

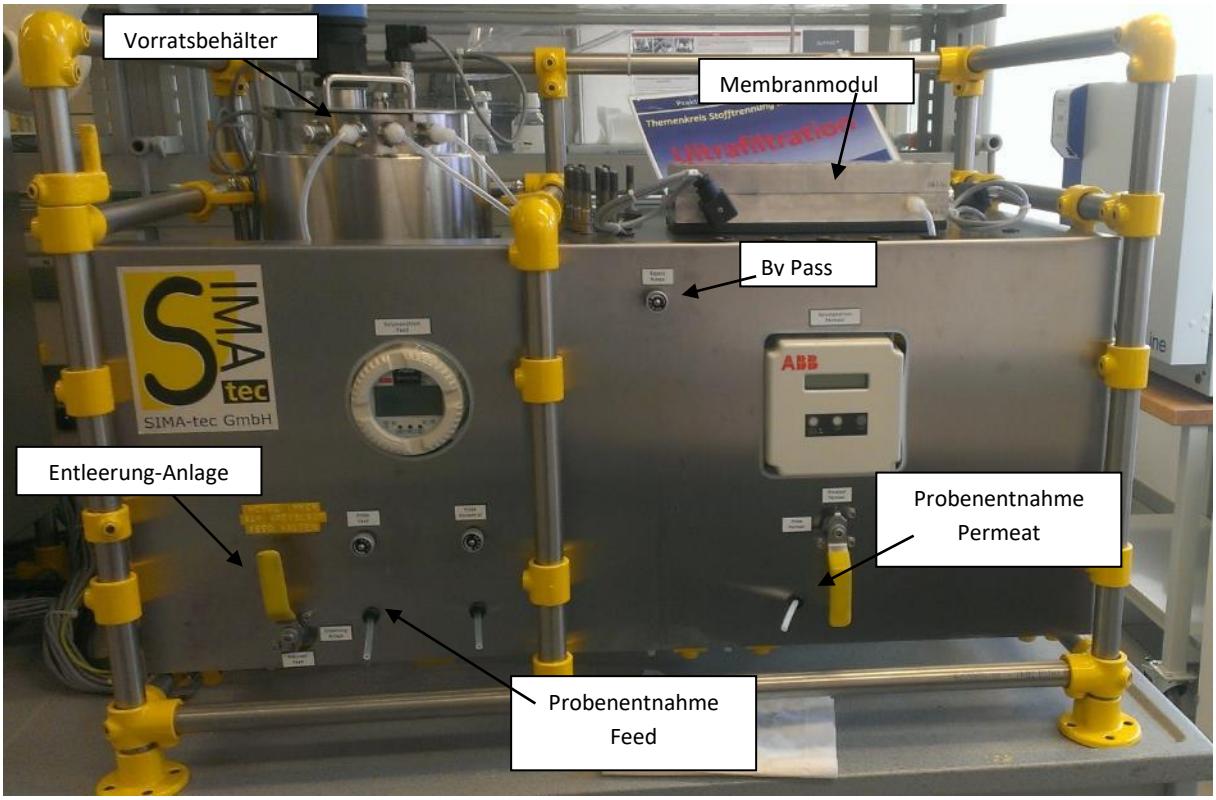


Abb. 4: Ansicht der Versuchsanlage. Wichtige Elemente sind beschriftet.

In der obigen Abbildung sind die wesentlichen, sichtbaren Bestandteile der Anlage eingezeichnet, sowie die Ausgänge für die Probenentnahme und die beiden wichtigen Bedienungseinrichtungen „Entleerung-Anlage“ und „*By Pass*“.

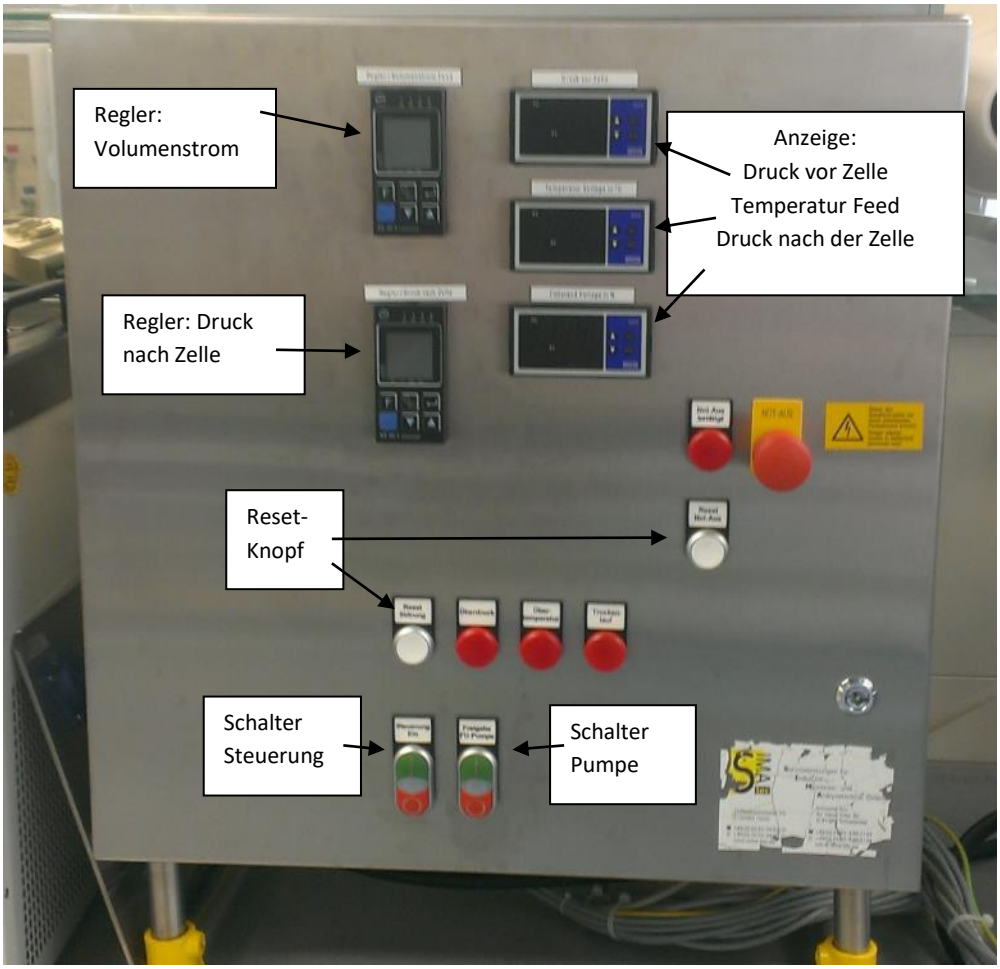


Abb. 5: Ansicht der Steuerungseinheit**.**

In der Abbildung 5 sind die übrigen Bedienungseinrichtungen der Anlage zu sehen. Die beiden Regler steuern die Aktivität der Pumpe. Diese müssen beim Anfahren der Pumpe ausgestellt sein, sonst kann es zu einer Überlastung der Pumpe kommen!

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdauer beträgt ca. 6 bis 7 Stunden

Vorbereiten der Membranen
Die Membran wird vom Betreuer vorbereitet und in die Anlage eingebaut

Herstellung der Lösungen
Lösung 1 (KH_2PO_4-Lösung):
2 L wässrige 0.5 mM KH_2PO_4-Lösung **(Berechnen sie die Einwaagen vor dem Versuchstag!)**
Lösung 2 (Dextran-Lösung):
2 L wässrige 0.01 mol/L NaN_3-Lösung mit 1 g/L Dextran in verschiedenen Molmassen: 1 bis 200 kDa.
Muss nur nach Aufforderung angesetzt werden, da diese wieder verwendet werden kann.
Lösung 3 (Dextran-Lösung):
2 L wässrige 0.5 mM KH_2PO_4-Lösung mit 0.1 g/L Dextran 70T
Lösung 4 (Reinigungslösung):
2 L wässrige 0.1 mol/L NaOH **(Berechnen sie die Einwaagen vor dem Versuchstag!)**
Zum Ansetzen der Lösungen stehen 2L Messkolben zur Verfügung

Vorbereiten der UF-Anlage
1. *Einbauen der Membran:* In die Halterung der Membranzelle wird ein Abstandshalter (aus weißem Plastik) und darauf das Verwirbelungsgitter gelegt. Die vorbereitete Membran mit der aktiven Trennschicht nach unten auf das Verwirbelungsgitter legen. Darauf das quergesägte, und darüber das längsgesägte Edelstahlblech (Sammelplatten) einlegen. Den Edelstahldeckel vorsichtig aufsetzen. Die Schrauben erst von Hand und im zweiten Schritt mit dem Drehmomentschlüssel in der Reihenfolge von 1 – 16 festziehen. Dieser Vorgang muss dreimal durchgeführt werden: zunächst werden alle Schrauben mit 10 Nm, dann mit 20 Nm und zuletzt mit 25 Nm festgezogen. Den Drehmomentschlüssel nach Gebrauch wieder auf 0 Nm zurückstellen, um das Gasdruckventil zu entlasten. Die Plastischläuche an der Hinterseite der Membranzelle von Hand festdrehen (keinen Schraubenschlüssel benutzen).
2. *Auffüllen des Vorratsbehälters (Lösung 1):* Es muss darauf geachtet werden, dass der Hebel links unten auf „Kreislauf, Feed“ steht, damit die Anlage nicht sofort wieder leerläuft. Die Pumpe darf nicht trockenlaufen, deshalb stellt sich die Anlage bei einem Füllstand unterhalb von 5 % automatisch ab. Alle Probenentnahmeschrauben schließen und den Permeat-Hebel auf „Kreislauf, Permeat“ stellen.
3. *Anstellen der Anlage:* Zunächst den Hauptschalter an der linken Seite der Anlage auf „on“ stellen. Danach Steuerung und Pumpe auf „ein“ stellen. Die Pumpe mit **geöffnetem Bypass**-Ventil 15 min warmlaufen lassen. Dabei müssen der Volumenstrom-Regler und der Druckregler auf „Off“ stehen. Dies ist beim Einschalten üblicherweise der Fall.

4. *Den Computer verbinden und einschalten:* Kennwort: **tc2;530!** Das Programm DASY-Lab starten und unter „Datei öffnen“ die Datei „LSta5_Uni_Essen_V02_02peeva“ auswählen. In der Task-Leiste den grünen Startpfeil drücken. Dann die Datei benennen: Gruppe_XX_SS_13_JJMMTT (XX durch Gruppennummer und JJMMTT durch Datum der Versuchsdurchführung ersetzen) und bestätigen. Ab jetzt beginnt die Aufzeichnung der Pumpenoperationen.

Kompaktieren der Membran

Zunächst wird die Membran kompaktiert, um sie zu stabilisieren. Weil im eigentlichen Versuch nur mit relativ niedrigen Drücken gearbeitet wird, kann der Kompaktierungsvorgang bei 3.0 bar durchgeführt werden. Die Anlagenwerte werden folgendermaßen eingestellt:

1. *Grenzwerte einstellen:* Die Limits für den Druck werden auf 0.1 für den oberen und auf -0.1 für den unteren Grenzwert eingestellt. Dazu wird die Enter-Taste im unteren Bedienfeld (Druckregler) für 3 s gedrückt (in Zeile 2 erscheint „PArA“), die Enter-Taste wird erneut gedrückt (in Zeile 3 erscheint „Control“). Mit der Pfeiltaste wird im Menü nach unten gescrollt. Nach fünfmaligem Drücken erscheint in Zeile 3 „Limits“. Enter drücken, es erscheint „Limit Lo“. Mit den Pfeiltasten den unteren Grenzwert einstellen. Enter drücken, es erscheint „Limit Hi“. Mit den Pfeiltasten den oberen Grenzwert einstellen. Die Enter-Taste noch viermal hintereinander drücken, um den Programmiermodus zu verlassen und wieder in den Reglermodus zu gelangen. Jetzt sofort das Bypass-Ventil schließen, weil die Pumpe im nächsten Schritt anfängt zu arbeiten und ohne eine reale Druckerhöhung immer schneller läuft. Wodurch die Anlage beschädigt werden kann. Es stellt sich ein konstanter Druck von 0.05 bar mit einem Volumenstrom von 13.7 L/h ein.
2. *Gewünschten Druck einstellen:* In der ersten Zeile des Druckreglers wird der gemessene Druck angezeigt, in der zweiten Zeile der Solldruck. Auf die Enter-Taste drücken, damit in der zweiten Zeile eine vierstellige Zahl mit zwei Nachkommastellen erscheint. Durch Drücken der Pfeiltasten wird der erste Solldruck (1.5 bar) eingestellt und durch Drücken der Enter-Taste bestätigt.
3. *Gewünschten Volumenstrom einstellen:* Auf die gleiche Weise wird der Volumenstrom (20 L/h) mit Hilfe des Volumenstromreglers geregelt.
4. *Druck erhöhen:* Nach Erreichen eines Drucks von 1.5 bar kann der Solldruck auf 2.5 bar eingestellt werden und danach auf den gewünschten Endwert von 3.0 bar.
5. *Kompaktieren:* Diesen Druck und Volumenstrom für 30 min beibehalten.

Flussmessung mit Wasser

1. *Wasserfluss messen:* Die Permeabilität der Membran wird zunächst für Wasser (Lösung 1) bestimmt. Nach dem Kompaktieren werden Druck und Volumenstrom auf den gewünschten Wert (siehe Tabelle) reduziert und 10 bis 15 min gewartet, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat.

2. *Anlage abstellen:* Um die Membran zu schonen, wird zunächst der Druck auf 0.01 bar und der Volumenstrom auf 0 L/h (=off) eingestellt. Dadurch wird der Druck langsam gesenkt. Nach Erreichen von ca. 0.1 bar kann auch der Druck auf 0.00 bar (=off) gestellt werden. Der **Bypass kann nun geöffnet** werden. Es stellt sich ein konstanter Druck von 0.05 bar mit einem Volumenstrom von 13.7 L/h ein. Nun kann die Pumpe auf „off" gestellt werden.
3. *Lösung ablassen:* Bei abgestellter Pumpe wird das Ventil „Kreislauf, Feed" geöffnet und die Lösung 1 dem Abwasser zugeführt.

Membrancharakterisierung mit Dextran

Verfahrensablauf siehe Tabelle

1. *Probennahme:* Für die *Membrancharakterisierung* werden nach Erreichen des stationären bestimmten Betriebszustandes ca. 5 mL Permeat und Feed in jeweils ein kleines Schnappdeckelgläs gefüllt. Diese werden für die GPC beschriftet (Gruppennummer nicht vergessen).

Waschvorgang

Verfahrensablauf siehe Tabelle

Messung der Konzentrations-Polarisation mit Dextran

Verfahrensablauf siehe Tabelle

1. *Probennahme:* Die Probennahme für die *Dextran-Messung* erfolgt in TOC-Probengefäß, die mit ca. 15 mL Probe befüllt werden. Feed-Proben werden nur zu Anfang und am Ende der Versuchsreihe abgenommen. Die Kohlenstoffgehalte der Proben werden über das TOC-Gerät kontrolliert.

Messung des Wasserflusses und Waschvorgang

Verfahrensablauf siehe Tabelle

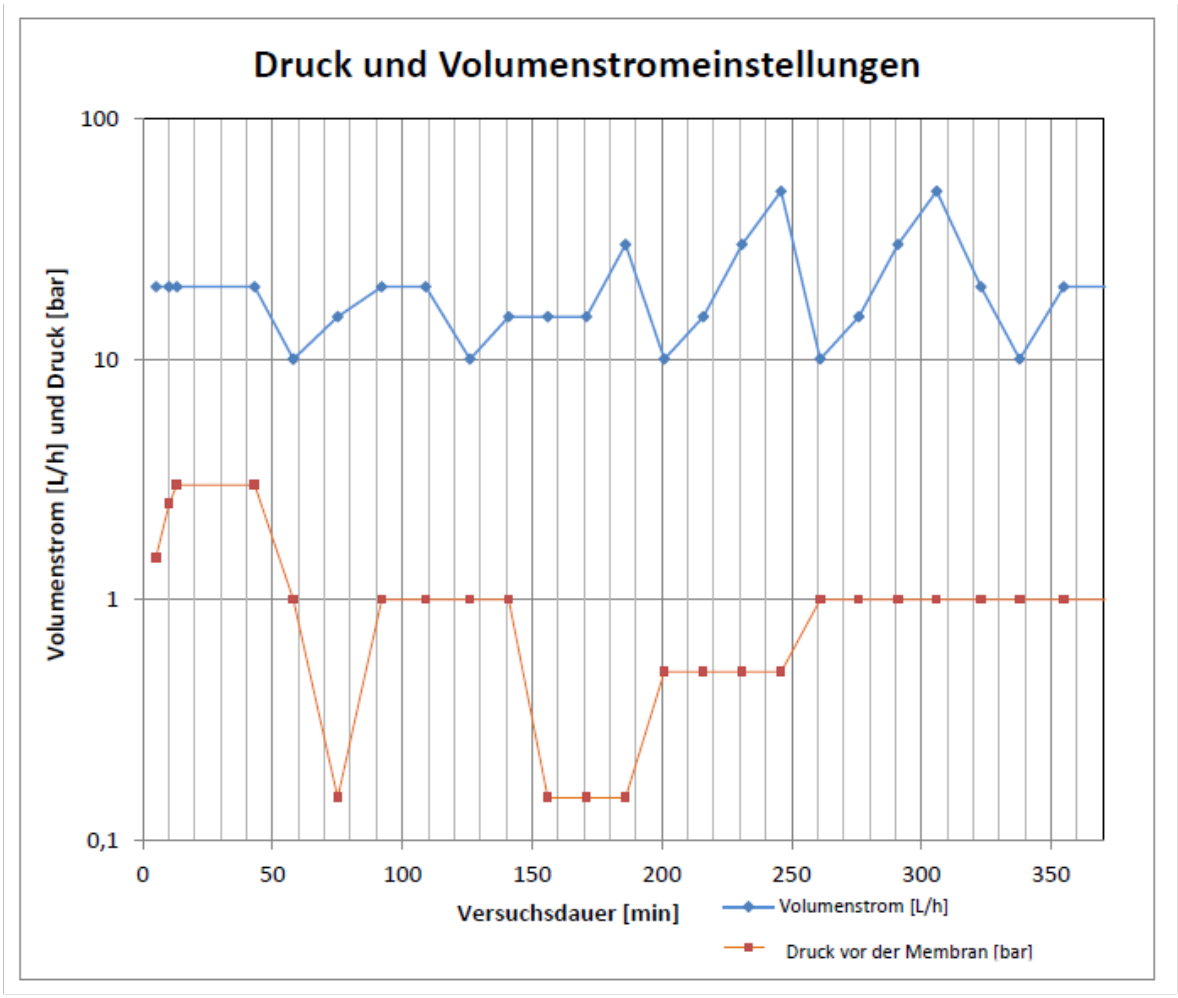
Hinweis: Die Zeiten der farbig unterlegten Schritte **müssen** eingehalten werden. Die übrigen Zeiten sind nur als Richtlinie zur Erreichung der Einstellung gedacht und müssen nicht genau befolgt werden.

	Volumen-strom [L/h]	Druck nach der Membran [bar]	Zeit zur Einstellung [min]	Versuchs-Dauer [min]
Kompaktieren				
Lösung 1 einfüllen				0
Druck und Volumenstrom einstellen	20	1,5	5	5
Druck erhöhen	20	3	5	10
Kompaktieren	20	3	30	40
Wasserfluss messen				
Druck reduzieren	20	1	15	55
Wasserfluss messen	20	1	0	
Anlage abstellen (**Bypass Auf!!**)	0	0	5	60
Lösung 1 ablassen				
Membrancharakterisierung				
Lösung 2 einfüllen				
Trennkurve	15	0,25	15	75
Probe nehmen				
Anlage abstellen (**Bypass Auf!!**)	0	0	2	77
Lösung 2 ablassen, Lösung dabei wieder auffangen				
Waschvorgang				
Frische Lösung 1 einfüllen				
Waschen	20	1	15	92
Anlage abstellen (**Bypass Auf!!**)	0	0	2	94
Lösung 1 ablassen				

Frische Lösung 1 einfüllen				
Waschen	20	1	15	109
Anlage abstellen (**Bypass Auf!!**)	0	0	2	111
Lösung 1 ablassen				
Messung der Konzentrations-Polarisation				
Lösung 3 zugeben und Anlage mit vorgegebenen Parametern hochfahren	15	0,15	15	130
Probe nehmen				
Volumenstrom erhöhen	30	0,15	15	145
Probe nehmen				
Druck und Volumenstrom ändern	15	0,5	15	160
Probe nehmen				
Volumenstrom erhöhen	30	0,5	15	175
Probe nehmen				
Volumenstrom erhöhen	50	0,5	15	190
Probe nehmen				
Druck erhöhen, Volumenstrom senken				
Volumenstrom erhöhen	15	1	15	205
Probe nehmen				
Volumenstrom erhöhen	30	1	15	220
Probe nehmen				
Volumenstrom erhöhen	50	1	15	235
Probe nehmen				
Anlage abstellen (**Bypass Auf!!**),	0	0	2	
Lösung 3 ablassen				

Wasserfluss messen und Waschen der Anlage				
Lösung 1 einfüllen				
Waschen	20	1	15	250
Wasserfluss messen	20	1		
Anlage abstellen (**Bypass Auf!!**),	0	0	2	270
Lösung 1 ablassen				
Lösung 4 einfüllen				
Waschen	20	1	15	285
Anlage abstellen (**Bypass Auf!!**),	0	0	2	300
Lösung 4 ablassen				
Lösung 1 einfüllen				
Waschen	20	1	15	315
Anlage abstellen	0	0		

Die Abbildung zeigt eine Übersicht über die Druck- und Volumenstromeinstellungen während des Versuchs. An Stellen, an denen der Druck auf 0 bar heruntergeregelt wird, wird eine neue Lösung hinzugegeben. Das aufzunehmende Verfahrensprotokoll sieht ähnlich aus.



Literatur

[1] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[2] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**.

Anhang: Auswertung von GPC-Daten

Die GPC liefert die gesamten Daten in drei Dateien: PrXXVol.txt, PrXXMol.txt, PrXXSiev.txt. Jeweils mit XX als Gruppennummer. Die Vol-Datei enthält die Intensität des Signals gegen das Elutionsvolumen und ist für den Versuch nicht weiter relevant. Die Mol-Datei enthält die Molmassenverteileung und ist wie folgt **aufgebaut**:

- Spalte 1: Molmasse [Da]
- Spalte 2: Intensität Feed [-]
- Spalte 3: Intensität Permeat [-]

Die Siev-Datei enthält die Siebkurve und ist folgendermaßen aufgebaut_

- Spalte 1: Molmasse [Da]
- Spalte 2: integrative Verteilung Feed [-]
- Spalte 3: integrative Verteilung Permeat [-]
- Spalte 3: Rückhalt [-]

Beachtet, dass alle Daten im englischen Format gespeichert sind. Das heißt der Punkt ist das Dezimaltrennzeichen.

2.6. Kinetik nativer und immobilisierter Enzyme

Wissenschaftlicher Betreuerin:

Anna Ziefuß

Telefon: 0201/183-6162; Raum: S07 S06 D23

E-Mail: anna.ziefuss@uni-due.de

Technischer Betreuerin: Anna Ziefuß

E-Mail: anna.ziefuss@uni-due.de

Standort: S07 S01 D04

Zusammenfassung:

In diesem Praktikumsversuch wird untersucht, wie die Kinetik einer enzymatischen Esterspaltung mit dem Modellenzym α-Chymotrypsin durch Anbindung an kolloidale Goldnanopartikel beeinflusst wird. Ziel des Versuchs ist die Bestimmung der Michaelis-Menten-Parameter und die Darstellung des Einflusses von Nanopartikeln auf die Kinetik dieser Reaktion. Dabei sollen grundlegende Kenntnisse zur Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen, der Immobilisierung von Enzymen und der Nanotechnologie erarbeitet und vertieft werden.

Lerninhalt:

Enzyme sind Biokatalysatoren und an fast allen chemischen Umsetzungen im Organismus beteiligt. Sie bestehen aus verschiedenen Aminosäuren und werden seit ihrer ersten Isolierung im 20. Jahrhundert in einer Vielzahl industrieller Prozesse verwendet. Der Einsatz von Enzymen eröffnet neue Reaktionswege, deren Energiebarriere niedriger ist.
Das Substrat p-Nitrophenylacetat unterliegt bei Wasserüberschuss einer spontanen Hydrolyse, die nach einer Reaktion *pseudo-erster Ordnung* abläuft. Die Reaktion kann durch das Enzym Chymotropsin katalysiert werden. Dabei bildet sich ein Enzym-Substrat-Komplex, der anschließend zu einem Produkt und dem Enzym abreagiert.

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \overset{k_3}{\rightleftharpoons} P + E$$

Die Kinetik dieser Reaktion kann durch das *Michaelis-Menten-Modell* beschrieben werden. Im quasi-stationären Zustand kann das Geschwindigkeitsgesetz wie folgt beschrieben werden.

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E_0 - [ES][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0 \text{ mit } [E] = [E_0 - [ES] \quad (1)$$

Durch umformen erhält man die Michaelis Menten-Beziehung:

$$K_M = \frac{k_2+k_3}{k_1} = \frac{[S]([E_0-[ES])}{[ES]} \quad (2)$$

K_M stellt die Michaelis-Menten-Konstante dar. Zu Beginn der Reaktion entspricht die Änderung der Konzentration des Produktes

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 \cdot [ES] = v_0\,, \quad (3)$$

wodurch die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion gegeben ist. Umformulieren von Gleichung 2 und anschließendes Einsetzen von Gleichung 3 ergibt

$$v_0 = k_3 \frac{[E_0][S]}{K_M+[S]} \quad [4]$$

Wird K_M klein, gegenüber der Substratkonzentration ergibt sich

$$v_{max} = k_3[E_0], \quad [5]$$

wodurch die *Michaelis-Menten-Gleichung* aufgestellt werden kann:

$$v_0 = \frac{v_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad [6]$$

Die Auftragung von v_0 gegen die Substratkonzentration ergibt eine Kurve in Form einer rechtwinkligen Hyperbel. Liegt das *Enzym immobilisiert* vor, ändert sich die Form dieser Kurve, wobei v_{max} wieder demselben Wert entspricht.

Anforderungen Antestat:

- Versuchsziel, Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung, Reaktionsgleichung
- Alle Formeln die zur Auswertung benötigt werden
- Kinetik enzymatischer Reaktionen: Geschwindigkeitgesetzte, Michaelis-Menten-Gleichung verstehen und zugehöriges Diagramm zeichnen und erklären können, Lineweaver-Burk-Auftragung
- Enzymaktivität, Definition, unter welchen Bedingungen wird gemessen?
- Enzyme: Aufbau, Anwendung, Immobilisierung (Vor- und Nachteile)
- Goldnanopartikel: Grundbegriffe der Kolloidchemie, Anwendung von Goldnanopartikeln in der Biotechnologie
- UV-Vis Spektroskopie, Funktionsweise und Besonderheiten bei der UV-Vis-Spektroskopie, Extinktionskoeffizient Substrat und Produkt nachschlagen
- **Tabelle 1 ausgefüllt mitbringen!**

Empfohlene Literatur:

1. Myron L. Bender, Gerald E. Clement, Claude R. Günter, Ferenc J. Kezdy, J. Am. Chem. Soc., 1964, 86 (18), pp 3697–3703
2. L. Faller, J.M. Sturtevant, J. Biol. Chem., 1966, 241 (21), 4825-4834.
3. R. Ulber, K. Soyez, Wiley-VCH Verlag, 2004, 38, 172-180
4. H. Horten, L. Moran, K. Scrimgeour, M. Perry, J. Rawn, Biochemie, Pearson Studium, 2008
5. S. Gu, J. Kaiser, G. Marzun, A. Ott, M. Ballauff, A. Zaccone, S. Barcikowski, P. Wagener, Catal Lett, 2015 (145), 1105-1112

Chemikalien und benötigte Lösungen

Folgende Stammlösungen werden vom Betreuer ausgegeben:
p-Nitrophenylacetat (p-NPA, Stammlösung 20 mM in Ethanol)
Chymotropsin (10 mg/mL)
Natriumphosphat-Puffer (NaPP, bestehend aus Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4, pH 7)

AuNP-Kolloidlösung
Herzustellende Lösungen und Verdünnungen:
Es wird eine Verdünnungsreihe der 20 mM p-Nitrophenylacetat benötigt, die vom Betreuer ausgegeben wird. Endvolumen jeweils 1 mL.

Tabelle 4: p-NPA-Verdünnungsreihe (aus Stammlösung (20 mM) mit Ethanol verdünnen)

Konzentration p-NPA [mM]	Volumen (Stammlösung) [µL]	V (Ethanol) [µL]
20	1000	0
10		
5		
2		
1		
0.5		
0.2		

Durchführung

Die Verfolgung der Reaktion verläuft an einem transportablen UV-Vis-Spektrometer.

1. Spontanhydrolyse von p-Nitrophenylacetat

Baseline: Es werden 2970 µL NaPP in die vom Assistenten ausgehändigte Küvette gefüllt und 30 µL Ethanol dazu pipettiert. Nach guter Durchmischung kann die Baseline gezogen werden.
Messung: Es werden 2970 µL NaPP in die vom Assistenten ausgehändigte Küvette gefüllt und 30 µL p-NPA Lösung (10 mM) dazu pipettiert. Nach guter Durchmischung kann die Messung gestartet werden. Es wird alle 30 sec ein vollständiges UV-Vis Spektrum aufgenommen. Nach 15 Minuten wird die Messung beendet. Die Probe wird aus der Küvette genommen und in ein beschriftetes Glasgefäß überführt und verwahrt. Am Ende des Tages wird diese Probe zur Bestimmung der maximalen Extinktion erneut vermessen.

2. Chymotrypsin-katalysierte Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat (mit nativen Enzym)

Die Reaktion wird insgesamt 7 Mal durchgeführt. Das Substrat liegt dabei jeweils in einer anderen Anfangskonzentration vor (siehe Tabelle 1).
Baseline: 2940 µL NaPP + 30 µL Ethanol + 30 µL α-chymotropsin
Messung: 2940 µL NaPP + 30 µL α-chymotropsin +30 µL der entsprechenden p-NPA Stammlösung. Jede Messung erfolgt 10 Minuten lang, wobei alle 30 sec ein Spektrum aufgenommen wird. Nach jeder Messung wird die Messküvette mit bidestilliertem Wasser ausgespült, getrocknet und neu befüllt.

3. Chymotrypsin-katalysierte Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat (mit immobilisierten Enzym)

Die Reaktion wird insgesamt 7-mal mit einer hohen Konzentration an Goldnanopartikeln durchgeführt und 7-mal mit einer kleineren Konzentration an Goldnanopartikeln durchgeführt. Das Substrat liegt dabei jeweils in einer anderen Anfangskonzentration vor (siehe Tabelle 1).

Baseline: 2000 µL NaPP + 940 µL AuNP + 30 µL Ethanol + 30 µL α-Chymotropsin

Messung: 2000 µL NaPP + 940 µL AuNP + 30 µL α-Chymotropsin + 30 µL der entsprechenden p-NPA Stammlösung Jede Messung erfolgt 10 Minuten lang, wobei alle 30 sec ein Spektrum aufgenommen wird.

Anschließend wird der Versuch mit einer veränderten Konzentration an Goldnanopartikeln wiederholt.

Aufgabenstellung:

Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit (Umgesetzte Stoffmenge pro Zeit) des Substrates in wässriger Lösung. Dazu wird das Lambert-Beersche Gesetz benötigt:

$E_{405} = c \cdot \varepsilon_{405} \cdot d$ (10)

Schichtdicke der Küvette d: 1 cm

Volumen der Küvette V

Molarer Extinktionskoeffizient des Produktes: 18 $mM^{-1}cm^{-1}$

Auftragung der Extinktion bei 405 nm gegen die Zeit (1 Diagramm für die Umsetzung mit dem Nativen Enzym + 1 Diagramm für die Umsetzung mit dem immobilisierten Enzym + ein Diagramm für die spontane Hydrolyse). Warum ist eine extra Baseline in Gegenwart der Goldnanopartikel besonders wichtig? Welchen Einfluss hat dies auf die Genauigkeit der UV-Vis-Messung in der Gegenwart von Nanopartikeln.

Auftragung der Umsatzgeschwindigkeit gegen die Konzentration an p-NPA (1 Diagramm für die Daten mit dem nativen Enzym zusammen mit den Daten für das immobilisierte Enzym)

Es muss eine Korrektur der Daten zur Umsatzgeschwindigkeit vorgenommen werden. Dazu werden die Daten der Spontanhydrolyse von denen der enzymatisch katalysierten Reaktion abgezogen. Wieso ist dies wichtig?

Konzentration n-NPA im Ansatz	Konzentration n-NPA in der Küvette	Steigung der Extinktion-Zeit-Kurve	Umsatzgeschwindigkeit ohne Korrektur	Umsatzgeschwindigkeit mit Korrektur

Durchführung eines Michaelis-Menten Fits der Form

$$v = \frac{v_{max}[p-NPA]}{K_M + [p-NPA]}$$

Auftragung der Daten nach Linewaver-Burk (Doppelt reziproke Auftragung) und lineare Regression der Daten mit anschließender Berechnung von K_m und v_{max}.

	Reaktion mit nativem Enzym		Reaktion mit immobilisiertem Enzym	
	Michaelis-Menten	Linewaver-Burk	Michaelis-Menten	Linewaver-Burk
K_M				
v_{max}				

Vergleichen Sie die Ergebnisse und diskutieren Sie Vor und-Nachteile der jeweiligen Auswertverfahren.

Welchen Einfluss zeigen die Goldnanopartikel auf die Werte K_m und v_{max}. War dieser Einfluss zu erwarten? Der Versuch wird mit zwei verschiedenen Konzentrationen an Goldnanopartikeln durchgeführt. Was ändert sich dadurch? Wie bewerten Sie das Ergebnis? Welche Vor- bzw. Nachteile hat der Einsatz von Goldnanopartikeln für diese Reaktion? Könnten auch andere Nanopartikelmaterialien verwendet werden? Diskussion!