

Membranverfahren zur Auftrennung von gasförmigen und flüssigen Stoffgemischen

Dr. Ines Bettermann, CUT Membrane Technology, Erkrath, Bettermann@cut-membrane.com

Dr. Daniela Katarzynski, GE Healthcare, Dassel, Daniela.Katarzynski@ge.com

Prof. Claudia Staudt, Universität Düsseldorf, staudt@uni-duesseldorf.de

Als Membranen werden dünne semipermeable Schichten bezeichnet. Biologische Membranen kommen zum Beispiel als Zellmembranen vor, die nicht nur Schutz vor äußeren Einwirkungen bieten, sondern auch die Versorgung der Zellen mit Nährstoffen und den Abtransport von Schadstoffen und Stoffwechselprodukten regulieren. Die ersten Versuche zur Stofftrennung mit natürlichen Membranen wurden bereits 1748 von Abt Nollet durchgeführt, der das Phänomen der Osmose entdeckte. Das Prinzip der Stofftrennung durch Membranen kann unter Verwendung geeigneter synthetischer Membranen auf technische Prozesse, beispielsweise zur Aufbereitung von Erdgas und Biogas, zur Entwässerung von Bioethanol aber auch zur Reduktion von Emissionen aus Abluftströmen eingesetzt werden.

Stofftrennung mit Membranen

Die Auftrennung von gasförmigen und flüssigen Gemischen gehört zu den zentralen Problemen der chemischen Industrie. Häufig fallen bei der Produktion von Grundchemikalien, wie beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen, Propylen oder auch Benzol Kosten für Reinigungs- bzw. Trennprozesse an, die über die Hälfte der Produktkosten ausmachen [1]. Bislang werden industrielle Reinigungsprozesse überwiegend mit konventionellen Verfahren wie zum Beispiel Destillation, Rektifikation, Kristallisation oder Ad- bzw. Absorption durchgeführt. Solche Verfahren erfordern teilweise einen großen apparativen Aufwand und sehr hohe Energiekosten. Alternative Trennverfahren, z.B. Membrantrennprozesse, gewinnen immer mehr an Bedeutung, da sie häufig energiesparender und damit günstiger als konventionelle thermische Trennverfahren sind. Membrantrennverfahren lassen sich mit konventionellen Verfahrensweisen kombinieren (Hybridprozesse) oder können diese in vielen Fällen vollständig ersetzen [2-4]. Membranbasierende Trennverfahren bestehen aus kompakten, leicht zu transportierenden Einheiten, die im Regelfall einfach und wartungsarm zu bedienen sind.

In Abbildung 1 ist das Prinzip der Stofftrennung mit Membranen dargestellt. Das aufzutrennende Stoffgemisch (Feed), welches gasförmig, dampfförmig oder flüssig sein kann, wird dabei über eine semipermeable Membran geleitet und dabei in zwei Teilströme aufgetrennt. Das Permeat, das auf der Membranrückseite anfällt, enthält überwiegend die bevorzugt permeierende Komponente, während das so genannte Retentat nur noch eine geringe Menge dieser Komponente enthält, d.h. abgereichert wurde.

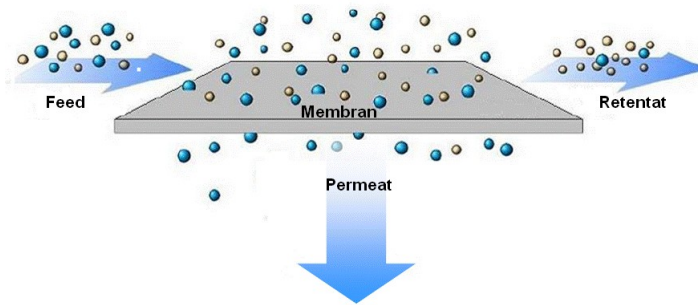


Abbildung 1: Stofftrennung mit Membranen

Obwohl die Auftrennung gasförmiger und flüssiger Stoffgemische mit Membranen schon lange erforscht wird, konnten industrielle Anwendungen, wie z.B. die Abtrennung von Wasserstoff bei der Ammoniaksynthese oder die Entwässerung von Lösemitteln erst in den 80er Jahren realisiert werden. Der Grund dafür waren fehlende Technologien, mit denen synthetische Polymere kostengünstig zu Membranen bzw. Modulen verarbeitet werden konnten [5].

Membrantypen im Vergleich

Grundsätzlich können alle Materialien als Membranen eingesetzt werden, die in hinreichend dünnen Schichten hergestellt werden können [6]. Bekannte Membranmaterialien sind Glas, Keramik, Metall, Polymere und seit einigen Jahren auch Hybridmaterialien [7-10], die z.B. aus anorganischen Nanopartikeln, die in eine organische Polymermatrix eingebracht sind, bestehen. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen *porösen* und so genannten *Lösungs-Diffusions-Membranen*. Poröse Membranen haben Porendurchmesser, die größer als 1 nm sind. Sie können sowohl aus anorganischen Stoffen wie Glas, Metall, Keramik und Zeolithen als auch aus Polymeren hergestellt werden. Bei der Trennung von Stoffgemischen arbeiten sie nach dem Größenausschlussprinzip, das heißt die Komponenten des Stoffgemischs werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Molekülgrößen getrennt: die Moleküle mit einem größeren Durchmesser als die Porendurchmesser der Membran werden zurückgehalten, während die Moleküle mit einem kleineren Durchmesser durch die Membran permeieren können (siehe Abbildung 2).

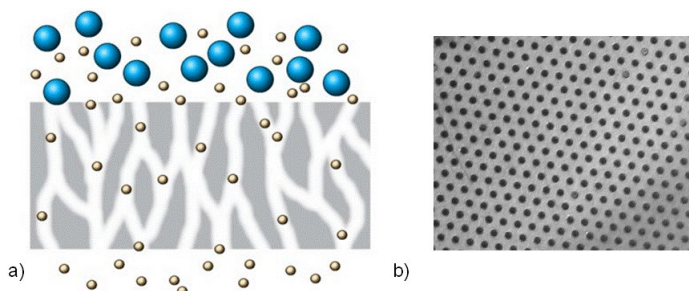


Abbildung 2: Darstellung des Stofftransports durch eine poröse Membran (a) und einer mikroporösen Membran (b)

Lösungs-Diffusions-Membranen besitzen keine durchgängigen Poren, sondern ausschließlich Hohlräume, die wesentlich kleiner als 1 nm sind. Solche Membranen werden überwiegend aus Polymeren hergestellt. Die Trennung eines Stoffgemischs bei diesem Membrantyp beruht auf dem Lösungs-Diffusions-Modell, das ursprünglich 1866 von Graham [11] entwickelt wurde, um die Gaspermeation und die Permeation von flüssigen Stoffen durch Kautschukfilme zu beschreiben. Der transmembrane Stofftransport in solchen Membranen lässt sich in 3 Schritte unterteilen, die in Abbildung 3 dargestellt sind.

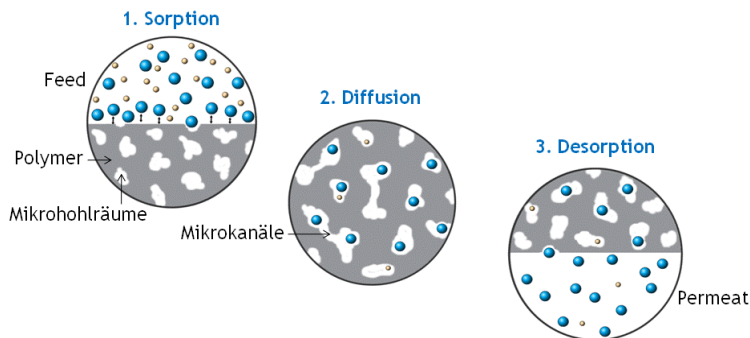


Abbildung 3: Stofftransport durch eine Lösungs-Diffusions-Membran

In einem ersten Schritt sorbieren die einzelnen Komponenten der Feedmischung an der Membranoberfläche. Die Sorption ist dabei abhängig von der Wechselwirkung zwischen den aufzutrennenden Komponenten und dem Polymer und kann durch funktionelle Gruppen oder Modifikationen am Polymer gesteuert werden. Die stärker sorbierende Komponente gelangt bevorzugt in die Mikro Hohlräume des Polymers. Diese Mikro Hohlräume, die auch als freies Volumen bezeichnet werden, sind wesentlich kleiner als 1 nm und stellen den Raum im Inneren der Polymerphase dar, der nicht durch die Atome der Polymerkette besetzt ist. In einem zweiten Schritt diffundieren die Komponenten von einem Mikrohohlraum zum nächsten auf dem Weg zwischen Feed- und Permeatseite. Die Mikrokanäle, die sich hierfür bilden müssen, entstehen durch die thermische Fluktuation der Polymerketten. Im letzten Schritt des Lösungs-Diffusions-Mechanismus desorbieren die Komponenten dann an der Membranoberfläche und werden als Permeat abgeführt.

Die Triebkraft für den transmembranen Stofftransport ist die Differenz des chemischen Potentials der Komponenten zwischen Feed- und Permeatseite. Diese kann zum Beispiel durch einen Druck-, Temperatur- oder Konzentrationsgradienten realisiert werden.

Als Maß für die Permeation der Moleküle durch die Membran dient die Permeabilität, welche sich aus dem Produkt des Löslichkeitskoeffizienten S_i und des Diffusionskoeffizienten D_i einer Komponente i ergibt. (Gl. 1)

$$P_i = S_i \cdot D_i$$

Gl. 1

Der Löslichkeitskoeffizient ist dabei abhängig von der Wechselwirkung der permeierenden Komponenten mit dem Membranmaterial, deren Kondensierbarkeit und dem freien Volumen des Membranmaterials. Der Diffusionskoeffizient beschreibt die Beweglichkeit der aufzutrennenden Komponenten in der Membran und wird daher von der Molekülgröße und -form des permeierenden Stoffes, dem freien Volumen in der Membran und der Kettenbeweglichkeit des Polymers beeinflusst [12].

Aus den Permeabilitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten i und j , die durch Reinstoffmessungen ermittelt werden, kann für binäre Mischungen die ideale Selektivität α_{ideal} berechnet werden (**Gl. 2**).

$$\alpha_{ideal} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i}{S_j} \cdot \frac{D_i}{D_j} = \alpha_{i,j}^{Sorption} \cdot \alpha_{i,j}^{Diffusion} \quad \text{Gl. 2}$$

Dabei ist i die bevorzugt permeierende Komponente, $\alpha_{i,j}^{Sorption}$ die Löslichkeits- bzw. Sorptionsselektivität und $\alpha_{i,j}^{Diffusion}$ die Diffusionsselektivität.

Da die Trennleistung einer Membran oft stark von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten beziehungsweise dem Membranpolymer abhängt, weicht die ideale Selektivität α_{ideal} häufig von der gefundenen, realen Selektivität α_{real} , die in Trennexperimenten mit Mischungen ermittelt werden, ab. Die reale Selektivität einer Membran in einem binären System wird, wie in **Gl. 3** angegeben, definiert.

$$\alpha_{real} = \frac{w_i^P / w_j^P}{w_i^F / w_j^F} \quad \text{Gl. 3}$$

Dabei ist i wiederum die bevorzugt permeierende Komponente, w_i^P bzw. w_j^P der Gewichtsbruch der Komponenten i beziehungsweise j im Permeat und w_i^F und w_j^F der Gewichtsbruch der Komponenten i beziehungsweise j im Feed.

Analog zur idealen Selektivität α_{ideal} ist auch die reale Selektivität α_{real} ein Produkt aus der Sorptions- und Diffusionsselektivität. In welchem Maße die Sorptions- und Diffusionsselektivität zur realen Selektivität α_{real} beitragen, ist von vielen Faktoren (spezifische Charakteristik der Feed-Komponenten und des Membranmaterials, Betriebsparameter) abhängig und muss für jedes System separat betrachtet werden.

Der transmembrane Fluss durch eine Lösungs-Diffusions-Membran kann mit Hilfe des 1. Fick'schen Gesetzes beschrieben werden. Nach Integration wird für den Fluss eine auf die Membrandicke normierte Größe erhalten (**Gl. 4**), die es erlaubt, verschiedene Membranmaterialien miteinander zu vergleichen.

$$J_i = \frac{D_i}{\delta_M} (c_{iF}^M - c_{iP}^M) \quad \text{Gl. 4}$$

Dabei ist δ_M die Dicke der Membran, c_{iF}^M die Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i am feedseitigen Membranrand und c_{iP}^M die Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i am permeatseitigen Membranrand. Der Fluss wird in der Pervaporation, einem Verfahren zur Auftrennung von flüssigen Mischungen, in $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ angegeben, in der Gaspermeation in barrer ($= 10^{-10} \text{ cm}^2 (\text{STP})\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm Hg}^{-1}$).

Anwendungen von Membrantrennverfahren

Membranverfahren sind in vielen Bereichen des täglichen Lebens aber auch in industriellen Prozessen präsent. Poröse Membranen sind in der medizinischen Dialyse, der Aufkonzentrierung von Eiweiß konkurrenzlos [13]. In anderen Gebieten wie der Wasseraufbereitung, der Meerwasserentsalzung und bei der Aufkonzentrierung von Lösungen und Suspensionen in der Getränkeindustrie haben Membranverfahren eine führende Rolle eingenommen. Hauptanwendungen der porösen Membranen in der chemischen Produktion sind die Entsalzung und Aufkonzentrierung von Farbstofflösungen zur Herstellung leicht löslicher granulierter Farbstoffe und salzfreier Farbstofflösungen [14].

Die Hauptanwendungsgebiete der Lösungs-Diffusions-Membranen liegen in den Bereichen der Gaspermeation und Pervaporation. In Abbildung 4 sind diese beiden Prozesse schematisch dargestellt.

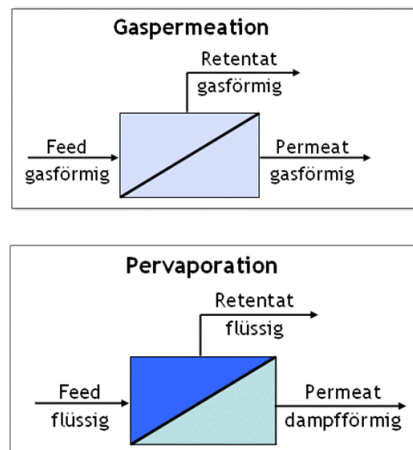


Abbildung 4: Die Membrantrennprozesse Gaspermeation und Pervaporation im Vergleich

Bei der Pervaporation kommt es, im Gegensatz zu den anderen Membrantrennverfahren, bei der Permeation durch die Membran zu einem Phasenübergang der Komponenten von flüssig nach dampfförmig. Die dabei benötigte Verdampfungsenthalpie muss dem System von außen zugeführt werden. Die Triebkraft für die Permeation der Stoffe durch die Membran ist die Differenz der chemischen Potentiale zwischen der Feedseite und der Permeatseite. In der Gastrennung wird dies durch eine Partialdruckdifferenz realisiert, die bis zu 100 bar betragen kann. In der Pervaporation wird auf der Feedseite meist bei Normaldruck gearbeitet, während auf der

Permeatseite ein Unterdruck herrscht und das dampfförmige Permeat durch Kühlung auskondensiert wird. Lösungs-Diffusions-Membranen werden in der chemischen Industrie vielfach im Bereich der Gas- und Dämpferpermeation zur Sauerstoff- bzw. Stickstoffanreicherung aus der Luft und zur Rückgewinnung von Lösemitteln und Monomeren aus Abluftströmen aber auch zur Aufbereitung von Erdgasströmen eingesetzt. Pervaporationsprozesse werden bei der Entwässerung von Lösemitteln beziehungsweise bei der Abtrennung niedermolekularer Komponenten aus Gleichgewichtsreaktionen eingesetzt, jedoch nimmt die Pervaporation nach wie vor trotz ihres hohen Trennpotentials und intensiver Forschung mit nur 3,6 % einen Nischenplatz ein [14]. In Tabelle 1 sind verschiedene etablierte Anwendungen von Membranverfahren zusammengestellt.

Membranverfahren	Membran-typ	Triebkraft	Anwendung
Mikrofiltration	porös	Δp	Klärung und Konzentrierung in der Getränkeindustrie (Säfte, Bier, Wein, Milch); Partikelabtrennung aus Prozesswässern; Rückhalt von Biomasse aus Fermentationsbrühen; Entfernung von Metallhydroxiden in der Abwasserbehandlung
Ultrafiltration	porös	Δp	Sterilfiltration von Trink- und Getränkewasser; Rückgewinnung von Filterrückspülwasser; Trennung von Öl/Wasser-Emulsionen; Rückgewinnung von Elektrotauchlacken; Abtrennung von Biomasse in der Biotechnologie; Abwasserbehandlung
Nanofiltration	Lösungs-Diffusion	Δp	Enthärtung von Betriebs-, Produkt- oder Trinkwasser; Abtrennung organischer Verunreinigungen (Pestizide, Insektizide) in der Trinkwasseraufbereitung; Filtration von Säuren und Laugen; Entsalzung von organischen Wertstoffen (Pharmazeutische Industrie)
Umkehrosiose	Lösungs-Diffusion	Δp	Meer- und Brackwasserentsalzung; Enthärtung von Trinkwasser
Dialyse, Diffusionsdialyse	porös, Lösungs-Diffusion	Δc $\Delta c, \Delta p$	Hämodialyse, Säuren- und Laugenrückgewinnung
Elektrodialyse	Lösungs-Diffusion, Ionenaustauscher	$\Delta \phi$	Trinkwassergewinnung aus Meer- und Brackwasser; Stickstoffentfernung aus Trinkwasser (Nitrat, Ammonium); Aufbereitung von Spülwasser und Aktivbädern in der Galvanik
Gaspermeation	Lösungs-Diffusion	Δf	Trennung von O_2/N_2 ; Abtrennung von CO_2 und H_2S aus Erdgas; H_2 -Rückgewinnung bei der NH_3 -Synthese, Trennung von C_2H_4 und C_3H_6 von N_2 bei Polymerisationen
Dampfpermeation	Lösungs-Diffusion	Δf	Trennung von Lösemitteldampf/Luft (z.B. bei Benzindampfrückgewinnung, Be- und Umfüllen verschiedener Lösemittel)
Pervaporation	Lösungs-Diffusion, porös	Δf	Entwässerung von org. Lösemitteln; Prozesswasseraufbereitung; Aromaten/Aliphaten-Trennung; Azeotropspaltung; Entfernung niedermolekularer Komponenten bei Veresterungsreaktionen
Pertraktion	Lösungs-Diffusion	Δf	Trennung flüssiger Gemische
Flüssigmembrantechnik	Lösungs-Diffusion	Δc	Abtrennung von Ionen und Gasen aus flüssigen Mischungen (Schwermetallentfernung); Gastrennung; Trennung flüssiger Mischungen
Wirkstoffabgabe	porös und Lösungs-Diffusion	Δc	Kontrollierte Abgabe von Wirkstoffen und Pharmazeutika (Nikotinpflaster, Pflaster gegen Reisekrankheit, Insulin-Abgabe, Glaukom-Depot)
Elektrochemische Systeme	porös und Lösungs-Diffusion	Δc	Chloralkali-Elektrolyse; Brennstoffzellen, Redox-Energiespeicher

Δp : Druckdifferenz, $\Delta \phi$: Differenz des el. Potentials, Δc : Konzentrationsdifferenz, Δf : Fugazitätsdifferenz

Tabelle 1: Kommerziell eingesetzte Membranverfahren im Überblick [15-18]

Herstellung von Lösungs-Diffusions-Membranen

In kommerziellen Prozessen werden heutzutage überwiegend Membranen aus Polymeren eingesetzt, da diese im Vergleich zu keramischen Materialien kostengünstiger und einfacher zu verarbeiten sind. Polymermembranen bestehen aus einer möglichst dünnen Schicht, die aber mechanisch stabil sein muss und keine Defekte aufweisen darf. Im Allgemeinen werden Polymermembranen mit Schichtdicken zwischen 1 und 150 Mikrometer für Stofftrennungen eingesetzt. In Abbildung 5 ist links eine ca. 30 µm dicke Polymermembran in Form eines freitragenden Filmes zu sehen a). Diese kann problemlos gehandhabt werden und benötigt keine Träger- oder Stützschrift zur mechanischen Stabilisierung.

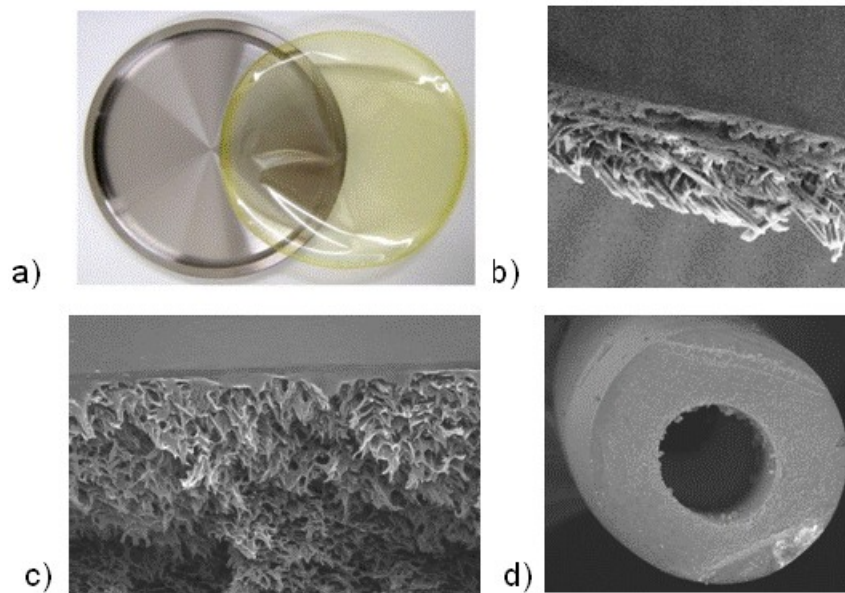


Abbildung 5: Polymermembranen in Form von freitragenden Filmen a), einer Composite Membranen b), einer asymmetrischen Membran c) und einer Hohlfasermembran d)

Werden jedoch Membranen mit viel geringeren Schichtdicken, zum Beispiel 1-5 Mikrometer hergestellt, ist eine Stützschrift notwendig, um die mechanische Stabilität zu gewährleisten. Solche Stützschriften können aus Vliesstoffen oder porösen Unterstrukturen bestehen (siehe Abbildung 5 b)). Häufig werden aber auch so genannte asymmetrische Membranen eingesetzt (siehe Abbildung 5 c)), bei denen die aktive Schicht und der Träger aus demselben Material bestehen, in diesem Fall einem aromatischen Polyimid. Die aktive dünne Schicht ist frei von durchgehenden Poren und nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus selektiv, während die Unterstruktur grob porös und für Gase mit wenig Widerstand passierbar ist. Asymmetrische Membranen werden durch so genannte Phasen-Inversionsverfahren hergestellt. Dabei wird das Polymer in einer geringen Menge einer empirisch bestimmten Mischung aus leicht flüchtigen Lösungsmitteln gelöst und auf ein geeignetes Substrat appliziert. Nachdem ein Teil des Lösungsmittels der hochviskosen Lösung verdampft ist, wird die noch flüssige Polymerschicht in

ein Nichtlösungsmittel getaucht, wobei ein Austausch der Lösungsmittel erfolgt und eine polymerreiche sowie eine polymerarme Phase entsteht. Somit wird eine poröse Unterstruktur erzeugt, die die sehr dünne porenfreie Membranschicht mechanisch stützt, für die Permeation von Stoffen aber nur einen geringen Widerstand aufweist. Eine weitere in der Gastrennung häufig eingesetzte Form von Membranen ist die so genannte Hohlfaser (siehe Abbildung 5 d)). Hier werden in einem Verfahren, das ähnlich des Spinnens von Nylonfasern abläuft, Hohlfäden hergestellt, die dann in ein Membranmodul eingebracht den entscheidenden Vorteil aufweisen, dass hier eine extrem hohe Fläche in einem relativ kleinen Volumen untergebracht werden kann und somit auch große Stoffströme, die beispielsweise bei der Erdgasaufbereitung anfallen, bewältigt werden können.

Kommerziell eingesetzte Membranpolymere

Polymere, die heutzutage überwiegend als Membranen eingesetzt werden, beschränken sich auf wenige Polymerklassen. Einige Beispiele mit Herstellern sind in Abbildung 6 gezeigt. Bei Polyvinylalkohol (PVA) handelt es sich um ein hydrophiles Membranpolymer, das für die Entwässerung von Lösungsmitteln wie Ethanol, *i*-Propanol, niedermolekularen Ketonen aber auch zur Entfernung von Wasser aus Gleichgewichtsreaktionen und zur Aufbereitung von Bioethanol eingesetzt wird. Polydimethylsiloxane sind organophile Membranpolymere und können beispielsweise bei der Verminderung von Emissionen durch Lösemitteldämpfe oder als lösungsmittelbeständige Nanofiltrationsmembranen eingesetzt werden. Polyimide wie das Matrimid, P84, Upilex oder Torlon werden von verschiedenen Firmen produziert und zu Membranen verarbeitet. Sie zählen zu den Hochleistungspolymeren und zeichnen sich durch eine außergewöhnliche Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit aus. Sie werden zur Auftrennung von gasförmigen, dampfförmigen und flüssigen Mischungen, wie beispielsweise in der Sauerstoff- bzw. Stickstoffanreicherung aus Luft, der Erdgas- und Biogasaufbereitung aber auch in der Entwässerung von Lösemitteln eingesetzt.

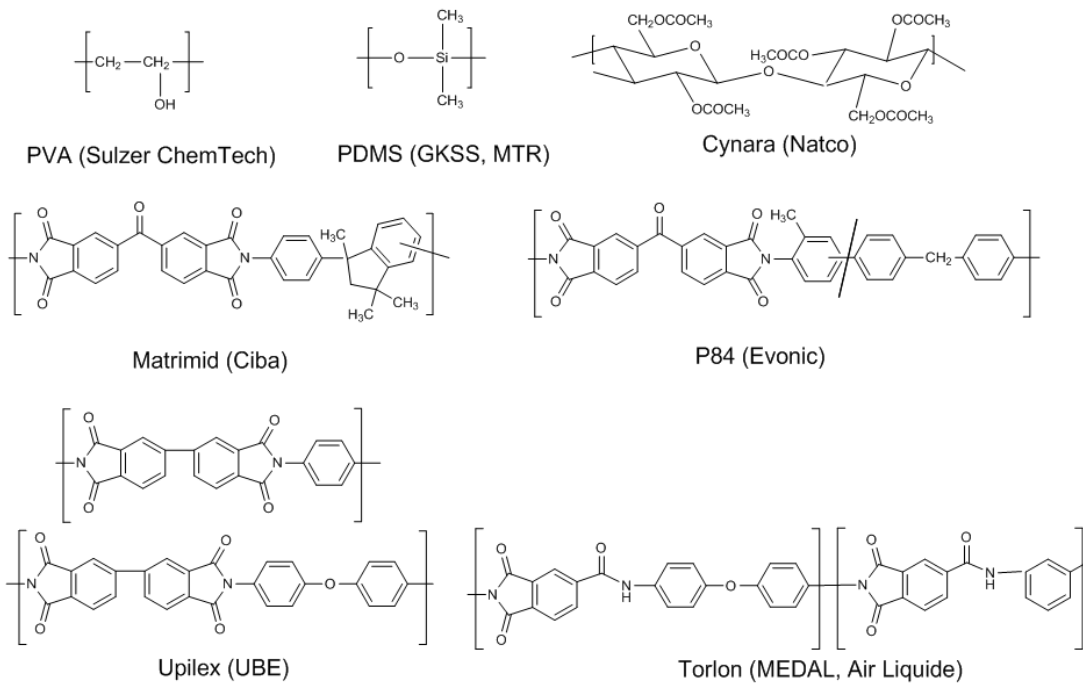


Abbildung 6: Kommerziell eingesetzte Membranpolymere

Sowohl bei der Pervaporation als auch bei der Gastrennung mittels Polyimidmembranen oder anderen Membranmaterialien kann das Phänomen der Quellung auftreten. Dabei tritt die Quellung vor allem dann auf, wenn eine hohe Wechselwirkung zwischen den Feedkomponenten und dem Membranmaterial eines Stoffgemisches im Membranmaterial vorhanden ist. Weitere Faktoren, die die Quellung begünstigen, sind ein großes freies Volumen und eine hohe Kettenbeweglichkeit. Starke Quellungseffekte mit kommerziellen Polymeren werden in der Gaspermeation beispielsweise bei CO₂ Partialdrücken oberhalb 15 bar [19-21], bei Anwesenheit geringer Mengen höherer Kohlenwasserstoffe (> C₃) [19], und bei Ethylenoxid [22] mit den meisten Polyimiden beobachtet. In der Pervaporation tritt Quellung z.B. bei hohen Wasserkonzentrationen mit PVA [23] oder Celluloseacetat aber auch bei hohen Konzentrationen an aromatischen Komponenten [24] in der Feedmischung für die meisten Polymere auf.

Bei der Quellung reichert sich die bevorzugt permeierende Komponente in den Mikrohohlräumen an und erweitert deren Struktur (Abbildung 7). Die Packungsdichte sinkt und das freie Volumen wird vergrößert, so dass sorbierte, niedermolekulare Komponenten in gequollenen Membranen häufig höhere Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen und sich eine geringere Diffusionsselektivität ergibt. Als Folge davon verursacht die Quellung demnach verminderte Gesamtselektivitäten. Da die sorbierten Komponenten als Weichmacher fungieren und damit die intermolekularen Wechselwirkungen herabsetzen, wirkt sich die Quellung neben der Verringerung der Trennleistung auch auf die Kettenbeweglichkeit des Polymers aus. Die mechanische Belastbarkeit und Lebensdauer der Membran kann dadurch stark herabgesetzt werden und unter Umständen zur vollständigen Auflösung der Membran führen.

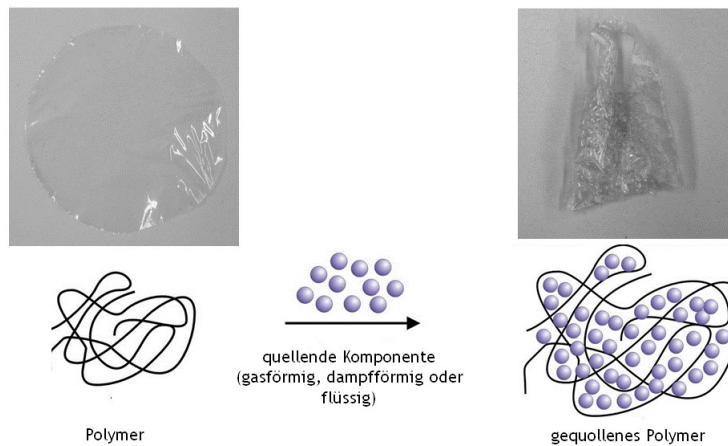


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Quellungsvorganges

Verschiedene Ansätze in der Literatur haben gezeigt, dass die Quellung durch eine Vernetzung des Polymers vermindert werden kann [24-30]. Die Vernetzung vermindert die Kettenbeweglichkeit und stabilisiert die Polymerstruktur. Die Aufweitung der Polymersegmente durch die sorbierten Komponenten kann somit eingeschränkt werden.

Neue Einsatzgebiete in der Gaspermeation und Pervaporation

Neue Einsatzmöglichkeiten von Membranen in der Gastrennung ergeben sich beispielsweise bei der Aufbereitung von Biogas. Hier wäre eine gleichzeitige Abtrennung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid wünschenswert, so dass hier der konventionelle, apparativ aufwändige Prozess der Glykol- bzw. Aminwäsche vereinfacht werden könnte. Weiterhin wäre die Auftrennung von Olefin/Paraffin Mischungen oder 1-Buten/i-Buten Mischungen besonders interessant, da hier der konventionelle Prozess der Tieftemperaturdestillation mit über 100 theoretischen Böden einen besonders hohen Energieaufwand erfordert.

Auch könnten durch Membranen in verschiedenen Prozessen wertvolle Ausgangsmaterialien, wie z.B. Phenol aus Prozesswasserströmen zurückgewonnen werden. In den bereits etablierten Anwendungen der Ethylen- und Propylenrückgewinnung hat sich gezeigt, dass in diesen Fällen Membraneinheiten besonders attraktiv sind, da die Amortisierung der Anlagen in wenigen Jahren erfolgen kann.

Die Auftrennung aromatisch/aliphatischer Gemische ist von besonderem Interesse, weil bestimmte aromatische Bestandteile, wie z.B. Benzol, schwefelhaltige Aromaten aber auch mehrkernige Aromaten, die in Kraftstoffen wie Benzin, Diesel oder Kerosin vorkommen, toxisch sind und/oder für die Emission von Nanopartikeln verantwortlich sind. Deshalb werden in diesem Bereich neue Technologien benötigt, die eine wirtschaftliche Abtrennung dieser Komponenten ermöglichen. Problematisch ist hier, dass für die Permeation größerer organischer Komponenten wie beispielsweise substituierter Benzothiophene hohe Betriebstemperaturen zwischen 100°C und

150°C notwendig sind, was in Kombination mit den aggressiven Gemischen eine große Herausforderung an die eingesetzten Polymermaterialien darstellt. Die Entwicklung neuer Membranmaterialien auf Basis von Hochleistungspolymeren oder Hybridmaterialien mit hoher Temperaturresistenz und chemischer Beständigkeit ist daher die zentrale Aufgabenstellung für die Forschung an Universitäten, Fachhochschulen und anderen Forschungseinrichtungen.

Neue Membranmaterialien

Bei der Entwicklung neuer Membranmaterialien für die Gastrennung und die Pervaporation sind vor allen Dingen eine hohe Temperatur- und eine herausragende Chemikalienbeständigkeit notwendig. Dies kann beispielsweise durch eine Vernetzung erreicht werden. Hierzu sind allerdings geeignete funktionelle Gruppen am Polymerrückgrad notwendig, an denen polymeranaloge Reaktionen durchgeführt werden können.

Ein möglicher Ansatz vernetzbare Polyimide herzustellen, ist in Abbildung 8 gezeigt. In der Polymerisationsreaktion werden Monomere eingesetzt, die funktionelle Gruppen aufweisen, die in der Polymerkette immer noch vorhanden sind und weiter modifiziert werden können. Die Anzahl der funktionellen Gruppen kann dabei über das Verhältnis der Diamin/DABA Monomere in der Polykondensationsreaktion gesteuert werden.

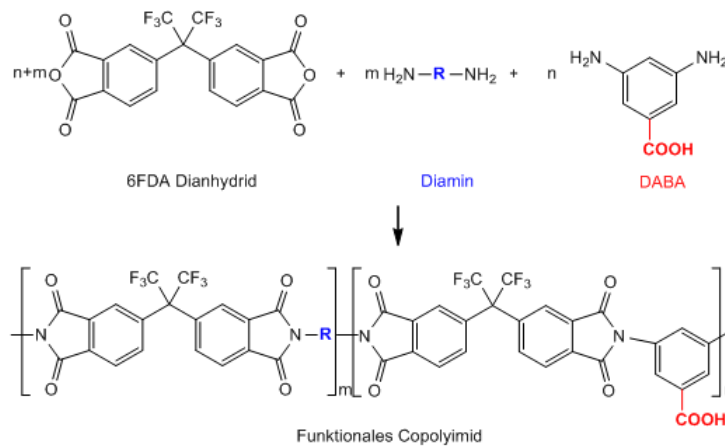


Abbildung 8: Herstellung von Copolyimiden mit vernetzbaren Gruppen am Polymergrundgerüst

Über eine Variation des Restes R können verschiedene, in gängigen Lösemitteln gut lösliche funktionale Copolyimide hergestellt werden, die bei der Membranherstellung durch Zugabe geeigneter Vernetzter, wie z.B. Diole, Diamine, Metallacetonate entsprechend ionisch oder kovalent vernetzt werden können. Derart vernetzte Polymerstrukturen, wie sie in Abbildung 9 schematisch gezeigt sind, weisen eine hervorragende Temperaturbeständigkeit auf. Wird beispielsweise für $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ ein 2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamin verwendet und daraus ein Copolyimid $m:n = 4:1$ hergestellt, das Carboxylgruppen in jeder 5. Einheit enthält, können durch

die Reaktion mit 1,8-Octandiol vernetzte Membranmaterialien hergestellt werden, die eine Glasübergangstemperatur von 422°C aufweisen [31].

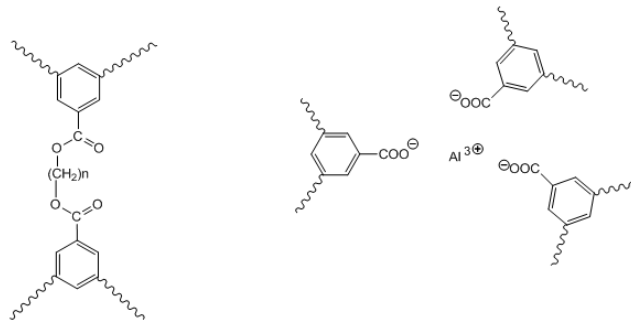


Abbildung 9: Schematische Darstellung kovalenter (links) und ionischer Vernetzung (rechts) von Carboxylgruppen tragenden Copolymeren

Ferner können diese Polymere in Aromaten/Aliphaten-Mischungen bis 150°C Feedtemperatur zur Abtrennung von aromatischen, mehrkernigen aromatischen und schwefelhaltigen aromatischen Verbindungen eingesetzt werden [31,32]. Die Vernetzung Carboxylgruppen tragender Copolymere ist dabei nicht auf Copolyimide beschränkt, sondern kann z.B. auch an Acrylsäurecopolymeren durchgeführt werden. Auch hier wurde eine Verbesserung der Trenneigenschaften durch verminderte Quellung festgestellt [33,34]. Eine andere Möglichkeit der Vernetzung von besonders stabilen Polymeren, die bereits als Membranen eingesetzt werden, ist eine Nachbehandlung mit Diaminen und einem Quellungsagens. Bei diesem Ansatz werden die Imidbindungen des Polymergerüsts zum Teil in Amidsäuren überführt, wobei gleichzeitig eine Vernetzung stattfindet. Eine derartige Modifizierung wurde für verschiedene, zum Teil kommerziell eingesetzte Polyimide publiziert [35-39]. Die daraus hergestellten Membranmaterialien sind aufgrund der Vernetzung wesentlich stabiler und eignen sich nicht nur für den Einsatz mit aggressiven gasförmigen und flüssigen Mischungen sondern auch in der organophilen Nanofiltration [40].

Neben einer hohen Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit ist es aber auch besonders wichtig, neue Materialien zu entwickeln, die sowohl eine hohe Selektivität als auch eine hohe Permeabilität aufweisen, da diese Parameter die Wirtschaftlichkeit des Prozesses bestimmen. Eine Korrelation der Selektivität und Permeabilität verschiedener Membranmaterialien wurde erstmals von Robeson im Jahr 1991 veröffentlicht. Abbildung 10 zeigt die so genannte Robeson Upper Bond aus dem Jahr 1991 und 2008 für die CO₂/CH₄-Trennung, die in der Erdgasaufbereitung, aber auch zukünftig in der Biogasaufbereitung eine wichtige Rolle spielt bzw. spielen wird [41]. Hierbei wird die ideale Selektivität eines Membranmaterials gegen die Permeabilität aufgetragen. Gummiartige Polymere, die im Allgemeinen eine hohe Permeabilität bei niedriger Selektivität aufweisen, sind im unteren rechten Bereich, glasartige Polymere, die aufgrund der wesentlich geringeren Kettenbeweglichkeit niedrigere Permeabilitäten gepaart mit hohen Selektivitäten aufweisen, im linken oberen Bereich zu finden. Die in Abbildung 6 gezeigten kommerziellen Polymere, die zur Erdgasaufbereitung eingesetzt werden, zeigen dabei Werte für die ideale Selektivität und Permeabilität, die deutlich

unterhalb der Robeson Upper Bond von 2008 und 1991 liegen. Ebenfalls aus Abbildung 10 ersichtlich ist, dass es nur sehr wenige Materialien gibt, deren Trenneigenschaften jenseits der Upper Bond von 2008 liegen. Diese sollen nachfolgend diskutiert werden.

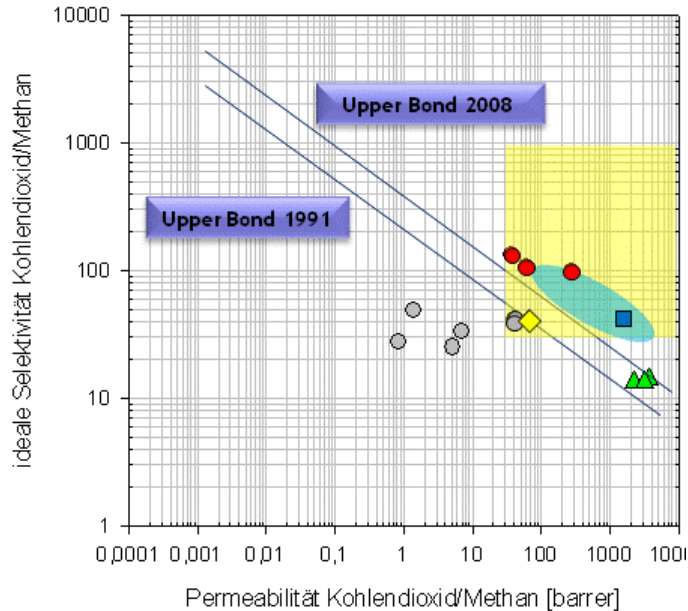


Abbildung 10: Upper Bond Diagramm für die CO₂/CH₄-Trennung, kommerzielle Polymere, die in Abb. 6 abgebildet sind (○), Polymere, die bei thermischer Behandlung zu Heterocyclen umlagern (■) sowie blaugrüner Bereich, PIMs (▲), Polymerblends vernetzt und carbonisiert (●) sowie Mixed Matrix Membranen (◆) und postulierte Trenneigenschaften für vernetzte Mixed Matrix Membranen (hellgelber Bereich)

Ein Ansatz, der zu Materialien führt, die deutlich oberhalb der Upper Bond von 2008 liegen, ist die thermische Nachbehandlung von Polyimiden, die geeignete Seitengruppen aufweisen (siehe Abbildung 11), d.h. X = SH, OH. Derartige Strukturen können bei einer Temperung zwischen 350 und 450°C umlagern, so dass extrem starre, heterocyclische aromatische Ringsysteme entstehen. Während der Temperung/Umlagerung verschmelzen freie Volumen Hohlräume des Polymers und es entstehen Materialien, die eine für Polymere ungewöhnlich hohe Ordnung aufweisen. Die daraus resultierende enge Porengrößenverteilung, die durch die Temperungsdauer, Heizrate etc. gesteuert werden kann, liefert neben extrem hohen Selektivitäten auch sehr hohe Permeabilitäten. Die Materialien liegen für die CO₂/CH₄-Trennung wie Abbildung 10 zeigt, deutlich oberhalb der Upper Bond von 2008 [42], während die Trenneigenschaften der ungetemperten Membranen deutlich unterhalb der Upper Bond liegen.

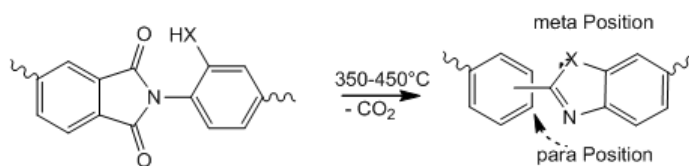


Abbildung 11: Strukturen von Polyimiden, die bei thermischer Behandlung Umlagerungen zu aromatischen Heterocyclen eingehen [42]

Ein weiterer interessanter Ansatz, der zu Membraneigenschaften mit deutlich besseren Trenneigenschaften führt, ist die Herstellung carbonisierter, vernetzter Polymerblends, wobei hier zunächst eine Diaminvernetzung zweier Polyimide bzw. Polybenzimidazole erfolgt und nach der Membranherstellung eine Carbonsierung bei 800°C stattfindet [43]. Der Vorteil dieser Variante ist, dass hier kommerziell verfügbare, kostengünstige Polymere, wie beispielsweise Matrimid, Torlon oder P84 eingesetzt werden können. Auch lassen sich solche Beschichtungen möglicherweise auf anorganischen Strukturen (Tubes) aufbringen und anschließend carbonisieren. Die so erhaltenen Materialien weisen im Vergleich zu den zuvor genannten getemperten Membranen, bei denen eine Umlagerung stattfindet, ähnliche Selektivitäten und Permeabilitäten auf. Mit beiden Materialien können CO₂/CH₄-Selektivitäten zwischen 100 und 200 erreicht werden.

Materialien, die aufgrund ihrer extrem hohen Permeabilität jenseits der Robeson Upper bond von 2008 liegen, sind Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs) [44-46]. Im Gegensatz zu getemperten und carbonisierten Polymeren weisen diese extrem hohe Permeabilitäten mit vergleichsweise geringen Selektivitäten auf. Die hohen Permeabilitäten, z.B. 3700 Barrer für CO₂ für das PIM Polyimid PIM-PI8, dessen Strukturformel in Abbildung 12 gezeigt ist, kommen aufgrund sterischer Hinderung methylsubstituierter Bisindane zustande, die die Packungsdichte der Polymerketten erheblich einschränken. Die Substanzklasse der PIM-PI vereint dabei die hohe Lösungsmittelresistenz der Polyimide mit der Option polymeranaloge Vernetzungsreaktionen mit Diaminen, wie zuvor beschrieben, durchzuführen. Über die Herstellung von Phasen-inversionsmembranen, die den Einsatz dieses Membrantyps nicht nur in der Gastrennung sondern auch in der organophilen Nanofiltration ermöglichen, wurde kürzlich berichtet [47].

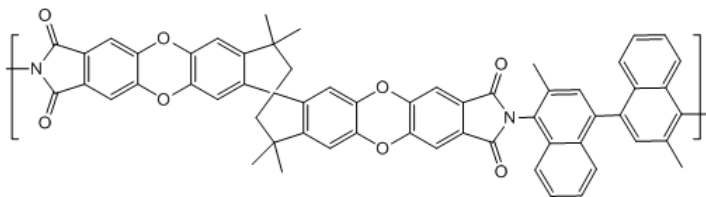


Abbildung 12: Strukturformel des PIM-PI8 [44]

Der Einsatz von Hybridmaterialien, die aus organischen und anorganischen Komponenten bestehen, wird zukünftig eine immer wichtigere Rolle spielen, da die Verarbeitung der polymeren Phase etabliert ist und ein Upscaling der Polymere bzw. die Entwicklung der Membranherstellung (Hohlfaserproduktion, Phaseninversionsprozesse) nicht mehr notwendig ist. Hybridmaterialien werden z.B. in Form von Mixed Matrix Membranen untersucht, bei denen anorganische poröse Partikel in eine Polymermatrix eingebunden sind. Dabei werden die Eigenschaften der hohen Selektivität bei gleichzeitig hoher Permeabilität durch die anorganische (häufig zeolitische) Komponente mit der hervorragenden Verarbeitbarkeit und den vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der Polymere kombiniert [48-51]. Ein zusätzlicher Effekt kann dadurch erzielt

werden, dass die anorganischen porösen Partikel für eine der beiden Komponenten permeabel ist, während die andere Komponente nicht permeieren kann. Die dabei erzielte Verlängerung der Wegstrecke durch das Polymer bewirkt eine Erhöhung der Selektivität bei gleichzeitiger Erhöhung der Permeabilität. Das Prinzip der MMS Membranen ist schematisch in Abbildung 13 dargestellt.

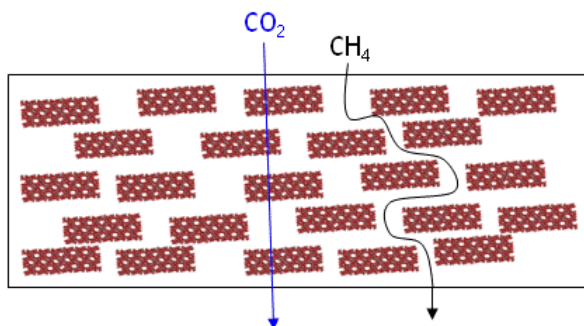


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Mixed Matrix Membran (MMS)

Zusammenfassung

Neben den etablierten Anwendungen bei der Auftrennung gasförmiger und flüssiger Mischungen mit Membranen gibt es zahlreiche neue industriell interessante Anwendungsmöglichkeiten von Membranen. Dies spiegelt sich auch darin wieder, dass der Membranmarkt zwar noch relativ klein ist, aber eine hohe jährliche Wachstumsrate von bis zu 15 % aufweist. Eine Vielzahl von neuen leistungsfähigen Membranmaterialien wird derzeit beforscht, so dass weiteres Anwendungspotential (z.B. Isomerentrennung) zukünftig möglich sein wird. Das Ziel der kommenden Jahre wird sein, die besten Ergebnisse, die im Bereich der Grundlagenforschung entstanden sind, umzusetzen und Membran- bzw. Modulherstellung mit diesen Materialien zu forcieren, um einen zügigen industriellen Einsatz zu ermöglichen.

Literatur

- [1] J.C. Davis, R.J. Valus, R. Eshraghi, A.E. Velikoff, Facilitated Transport Membrane Hybrid Systems for Olefin Purification, *Sep. Sci. Techn.*, 28 (1-3), **1993**, 463
- [2] W.J. Koros, R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *J. Membr. Sci.*, 175 (2), **2000**, 181
- [3] S.P. Nunes and K.V. Peinemann, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [4] H. Strathmann, Membrane separation processes: current relevance and future opportunities, *AIChE Journal*, 47 (5), **2001**, 1077
- [5] Richard W. Baker, Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, **2002**, 1393
- [6] G. Maier, Gas separation with polymer membranes, *Angewandte Chemie, International Edition*, 37 (21), **1998**, 2960
- [7] [P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme](#), Membrane gas separation: A review/state of the art, *Ind. and Eng. Chem. Res.* 48 (10), **2009**, 4638

- [8] A.D. Ismail, P.S. Goh, S.M. Sanip, M. Azia, Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane, *Sep. and Purif. Techn.* 70 (1), **2009**, 12
- [9] S.J. Miller, W.J. Koros, D.Q. Vu, Mixed matrix membrane technology: enhancing gas separations with polymer/molecular sieve composites, [Surface Science and Catalysis](#) 170 (B), **2007**, 1590
- [10] D.R. Paul, L. M. Robeson, Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49, **2008**, 3187
- [11] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Philos. Mag.* 32, **1866**, 401
- [12] S. Sridhar and A. A. Khan, Simulation studies for the separation of propylene and propane by ethylcellulose membrane, *J. of Membr. Sci.*, 159, **1999**, 209
- [13] T. Melin, Membrantechnik, *Chem. Ing. Techn.*, 78, **2006**, 1869
- [14] R. Knauf, U. Meyer-Blumenroth, J. Semel, Einsatz von Membrantrennverfahren in der chemischen Industrie, *Chemie Ingenieur Technik*, 70, **1998**, 1265
- [15] T. Peters, M. Kraume, Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren, *Chemie Ingenieur Technik* 77, **2005**, 473
- [16] F. Yan, W. A. Goedel, Polymer Membranes with Two-Dimensionally Arranged Pores Derived from Monolayers of Silica Particles, *Chemistry of Materials*, 16, **2004**, 1622
- [17] S. Shishatskiy, C. Nistor, M. Popa, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, Polyimide asymmetric membranes for hydrogen separation: Influence of formation conditions on gas transport properties, *Advanced Engineering Materials*, 8, **2006**, 390
- [18] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, *J. of Membr. Sci.* 241, **2004**, 1
- [19] Mohammed Al-Juaied, W.J. Koros, Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons, *J. of Membr. Sci.*, 274, **2006**, 227
- [20] G.C. Kapantaidakis, G.C. Koops, G.H. Wessling, S.P. Kaldis, G.P. Sakellaropoulos, CO₂ plasticization of polyethersulfone/polyimide gas-separation membranes, *AIChE Journal*, 49 (7), **2003**, 1702
- [21] J.D. Wind, D.R. Paul, W.J. Koros, Natural gas permeation in polyimide membranes, *J. of Membr. Sci.*, 228 (2), **2004**, 227
- [22] B. Schiewe, C. Staudt-Bickel, A. Vuin and G. Wegner, Membrane-Based Gas Separation of Ethylene/Ethylene Oxide Mixtures for Product Enrichment in Microreactor Technology, *ChemPhysChem*, 2, **2001**, 111
- [23] M.N. Hyder, R.Y.M. Huang, P.Chen, Effect of selective layer thickness on pervaporation of composite poly(vinylalcohol)-poly(sulfone) membranes, *J. of Membr. Sci.*, 318 (1-2), **2008**, 387
- [24] Ren Jizhong, Claudia Staudt-Bickel and Rüdiger N. Lichtenthaler, Separation of aromatics/aliphatics with crosslinked 6FDA-based copolyimides, *Sep. & Purif. Techn.*, 22-23, **2001**, 31
- [25] M. E. Rezac and B. Schoberl, Transport and thermal properties of poly(ether imide)/acetylene-terminated monomer blends, *J. Membr. Sci.*, 156, **1999**, 211
- [26] A. Bos, I. G. M. Punt, M. Wessling and H. Strathmann, Suppression of CO₂-plasticization by semi-interpenetrating polymer network formation, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 36, **1998**, 1547
- [27] M. S. McCaig and D. R. Paul, Effect of UV crosslinking and physical aging on the gas permeability of thin glassy polyarylate films, *Polymer*, 40(26), **1999**, 7209
- [28] C. T. Wright and D. R. Paul, Gas sorption and transport in UV-irradiated polyarylate copolymers based on tetramethyl bisphenol-A and dihydroxybenzophenone, *J. Membr. Sci.*, 124(2), **1997**, 161
- [29] H. Kita, T. Inada, K. Tanaka and K.-i. Okamoto, Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide, *J. Membr. Sci.*, 87, **1994**, 139
- [30] J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Pervaporation properties of ethynyl-containing copolyimide membranes to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures, *Polymer*, 40, **1999**, 3051
- [31] D. Katarzynski, C. Staudt, Temperature dependent separation of naphthalene/n-decane mixtures using 6FDA-DABA-copolyimide membranes, *J. of Membr. Sci.*, 348, **2010**, 84

- [32] I. Bettermann and C. Staudt, Desulphurization of kerosene: pervaporation of benzothiophene/*n*-dodecane mixtures, *J. of Membr. Sci.*, 343, **2009**, 119
- [33] K. Inui, K. Noguchi, T. Miyata, T. Uragami, Pervaporation characteristics of methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer membranes ionically crosslinked with metal ions for a benzene/cyclohexane mixture, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, **1999**, 233
- [34] S. Matsui, D.R. Paul, Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by crosslinked poly(methyl acrylate-co-acrylic acid) membranes, *J. Membr. Sci.*, 195, **2002**, 229
- [35] L. Shao, L. Liu, S.-X. Cheng, Y.-D. Huang, J. Ma, Comparison of diamino cross-linking in different polyimide solutions and membranes by precipitation observation and gas transport, *J. Membr. Sci.*, 312 (1-2), **2008**, 174
- [36] C.E. Powell, X.J. Duthie, S.e. Kentish, G.G. Quiao, G.W. Stevens, Reversible diamine cross-linking of polyimide membranes, *J. Membr. Sci.*, 291 (1-2), **2007**, 199
- [37] L. Shao, T.-S. Chung, S.H. Goh, K.P. Pramoda, Polyimide modification by a linear aliphatic diamine to enhance transport performance and plasticization resistance, *J. Membr. Sci.*, 256 (1-2), **2005**, 46
- [38] Y. Liu, R. Wang, T.-S. Chung, Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 189 (2), 231
- [39] W. Albrecht, B. Seifert, T. Weigel, M. Schossig, A. Holländer, T. Groth, R. Hilke, Amination of poly(ether imide) membranes using di- and multivalent amines, *Macromol. Chem. and Phys.*, 204 (3), **2003**, 510
- [40] K. Vanherck, A. Cano-Odena, G. Koeckelberghs, T. Dedroog, Vankelecom, I., A simplified diamine crosslinking method for PI nanofiltration membranes, *J. of Membr. Sci.*, 353 (1-2), **2010**, 135
- [41] Lloyd M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, 320, **2008**, 390
- [42] Ho Bum Park, Chul Ho Jung, Young Moo Lee, Anita J. Hill, Steven J. Pas, Steven T. Mudie, Elizabeth Van Wagner, Benny D. Freeman, David J. Cookson, Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions, *Science*, 318, **2007**, 254
- [43] Seyed Saeid Hosseini, Tai Shung Chung, Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification, *J. Membr. Sci.*, 328, **2009**, 174
- [44] Bader S. Ghanem, Neil B. McKeown, Peter M. Budd, Nasser M. Al-Harbi, Detlev Fritsch, Kathleen Heinrich, Ludmila Starannikova, Andrei Tokarev and Yuri Yampolskii, Synthesis, Characterization and Gas Permeation Properties of a Novel Group of Polymers with Intrinsic Microporosity: PIM-Polyimides, *Macromolecules*, 42, **2009**, 7881
- [45] Neil B. McKeown and Peter M. Budd, Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membranes separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.*, 35, **2006**, 675
- [46] Peter M. Budd, Neil B. McKeown and Detlev Fritsch, Free volume and intrinsic microporosity in polymers, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1977-1986
- [47] Nanofiltration Developed to Application Readiness, Evonic Industries, *Elements30, Science Newsletter* 30, **2010**
- [48] D. Sieffert, A. Galve, J. Coronas, C. Téllez and C. Staudt, Mixed Matrix Membranen aus Copolyimiden und disaggregiertem Titanosilikat JDF-L1, Membraninfotag, DECHEMA Frankfurt, 24. März 2010
- [49] J. Liu, T.-H. Bae, w. Qiu, S. Husain, S. Nair, C.W. Junes, R.R. Chance, W.J. Koros, Butane isomer transport properties of 6FDA-DAM and MFI-6FDA-DAM mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, 343 (1-2), **2009**, 157
- [50] A.M.W. Hillock, S.J. Miller, W.J. Koros, Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: Effects of sieve surface modification, *J. Membr. Sci.*, 314 (1-2), **2008**, 193
- [51] J.R. Johnson, W.J. Koros, Utilization of nanoplatelets in organic-inorganic hybrid separation materials: Separation advantages and formation challenges, *Journal of the Taiwan Institute of Engineers*, **2009**, 40 (3), 268