

## **Umbau und Betrieb einer Anlage zur Membrantrennung von Gas/Dampfgemischen unter Anwendung von Massenspektrometrie und Gaschromatographie**

(Vom Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften, Studiengang Chemieingenieurwesen, der Fachhochschule Lübeck als Diplomarbeit angenommen)

**Autorin:**  
*J. Söhler*

**wissen  
sCHAFFT  
nutzen**

**GKSS 2009/5**



**Umbau und Betrieb einer Anlage  
zur Membrantrennung von Gas/Dampfgemischen  
unter Anwendung von Massenspektrometrie und  
Gaschromatographie**

(Vom Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften, Studiengang Chemieingenieurwesen, der Fachhochschule Lübeck als Diplomarbeit angenommen)

**Autorin:**

***J. Söhler***

(Institut für Polymerforschung)

Die Berichte der GKSS werden kostenlos abgegeben.  
The delivery of the GKSS reports is free of charge.

*Anforderungen/Requests:*

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH  
Bibliothek/Library  
Postfach 11 60  
21494 Geesthacht  
Germany  
Fax.: +49 4152 87-1717

Als Manuskript vervielfältigt.  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

ISSN 0344-9629

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH · Telefon (04152) 87-0  
Max-Planck-Straße 1 · 21502 Geesthacht / Postfach 11 60 · 21494 Geesthacht

## Umbau und Betrieb einer Anlage zur Membrantrennung von Gas/Dampfgemischen unter Anwendung von Massenspektrometrie und Gaschromatographie

*(Vom Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften, Studiengang Chemieingenieurwesen, der Fachhochschule Lübeck als Diplomarbeit angenommen)*

Judith Söhler

*83 Seiten mit 39 Abbildungen und 12 Tabellen*

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Gas/Dampftrennung mittels Membranen mit intrinsischer Mikroporosität untersucht. Diese Membranen besitzen eine hohe Selektivität und Permeabilität und zeigen bei leicht kondensierbaren Dämpfen im Gemisch eine Umkehrung der Selektivität.

An der vorhandenen Pilotanlage mit Massenspektrometer wurden einige Umbauten für den zusätzlichen Anschluss eines Gaschromatographen vorgenommen. Im Laufe der Arbeit konnte die Anlage so optimiert werden, dass nun eine Messung mit Massenspektrometer und Gaschromatograph und dadurch eine Absicherung der Selektivitätsbestimmung möglich ist.

Es wurden Filme und Kompositmembranen aus diversen PIM1 Copolymeren mit verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol, Ethanol und Pentan) gemessen.

Dabei konnte bei allen untersuchten Membranen eine inverse Selektivität und eine gute Trennleistung festgestellt werden.

### Conversion and operation of an experimental plant for membrane separation of gas/vapor mixtures using mass spectrometry and gas chromatography as detectors

#### Abstract

In this work the gas/vapour separation applying membranes with intrinsic microporosity are studied. Those membranes may have a high selectivity accompanied by a high permeability and hence highly interesting for technical applications. In gas/vapour mixtures the easily condensable vapours may result in a so called inverse selectivity in respect to pure gas measurements. The transport of the faster permanent gas is blocked by the condensed vapour inside the micropores of the membrane material.

An already available experimental plant fitted with a mass spectrometer (MS) as detector was modified and a gas chromatograph (GC) was additionally attached. The experimental plant was optimised to allow for simultaneously measurement with MS and GC and to improve the data by the two independent detectors.

Thick membrane films of about 100  $\mu\text{m}$  and thin film composite membranes of PIM-1 and PIM1 copolymers were measured with gas/vapour mixtures of methanol, ethanol, or pentane with the permanent gas argon.

With all membranes, either thick film or thin film composites, an inverse selectivity was detected at a high selectivity.



## **Danksagung**

Die vorliegende Diplomarbeit entstand im Institut für Polymerforschung der GKSS Forschungszentrum GmbH in Geesthacht.

Für die gute Betreuung seitens der Fachhochschule Lübeck bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Manfred Spiekermann.

Herrn Dr. Detlev Fritsch danke ich für die Bereitstellung des Themas sowie die lehrreiche Betreuung und Unterstützung.

Für die angenehme Zusammenarbeit und die tatkräftige Hilfe danke ich Frau Dr. Gisela Bengtson, Frau Silke Dargel, Frau Petra Merten, Frau Dr. Kathleen Heinrich, Herrn Berthold Wendland, Herrn Dipl. Ing. Jan Wind, Herrn Dipl. Ing. Kristian Buhr, Herrn Dipl. Ing. Holger Pingel sowie allen anderen MitarbeiterInnen der GKSS.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen engsten Freunden, die mir jederzeit hilfreich und unterstützend zur Seite standen.



## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Symbole .....</b>	<b>III</b>
<b>Indizes und Abkürzungen.....</b>	<b>IV</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>VII</b>
<b>1. Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
2.1 Geschichte der Membrantechnik .....	4
2.2 Membranen.....	5
2.2.1 Charakterisierung von Membranen .....	6
2.2.1.1 Kompositmembranen.....	7
2.2.1.2 Leistungsfähigkeit einer Membran.....	7
2.2.2 Membranverfahren .....	9
2.2.2.1 Pervaporation, Dampfpermeation und Gaspermeation .....	10
2.2.2.2 Stofftransport durch Membranen .....	11
2.2.2.2.1 Gastransport in porösen Membranen.....	12
2.2.2.2.2 Gastransport in mikroporösen Membranen .....	13
2.2.2.2.3 Gastransport in dichten Membranen .....	13
2.2.2.2.4 Gastransport in glas- und gummiartigen Polymeren .....	15
2.3 Polymere.....	15
2.3.1 Polymere mit intrinsischer Mikroporosität.....	16
2.3.2 Eigenschaften und Strukturformeln der verwendeten Polymere.....	18
2.4 Verwendete Analyseverfahren .....	21
2.4.1 Massenspektrometrie .....	22
2.4.2 Gaschromatographie.....	24
<b>3. Experimenteller Teil.....</b>	<b>28</b>
3.1 Anlage zur Membrantrennung.....	28
3.1.1 Umbau der Anlage.....	30

3.1.2 Time-Lag-Methode.....	31
3.2 Technische Daten .....	33
3.2.1 Massenspektrometrie .....	33
3.2.2 Gaschromatographie.....	34
3.3 Durchgeführte Messungen.....	35
3.3.1 Membranmessungen mit Methanol .....	36
3.3.1.1 Durchführung .....	36
3.3.1.2 Ergebnisse und Diskussion.....	38
3.3.2 Membranmessung mit Ethanol.....	42
3.3.2.1 Durchführung .....	42
3.3.2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	44
3.3.3 Feed-Messungen.....	46
3.3.3.1 Durchführung .....	46
3.3.3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	49
3.3.4 Membranmessung mit Pentan .....	50
3.3.4.1 Durchführung .....	50
3.3.4.2 Ergebnisse und Diskussion.....	50
3.3.5 Messung von Kompositmembranen mit Pentan.....	53
3.3.5.1 Durchführung .....	53
3.3.5.2 Ergebnisse und Diskussion.....	53
3.3.6 Feed-Messungen mit GC.....	55
3.3.6.1 Durchführung .....	55
3.3.6.2 Ergebnisse und Diskussion.....	56
3.3.7 Messungen von Kompositmembranen mit MS und GC.....	59
3.3.7.1 Durchführung .....	59
3.3.7.2 Ergebnisse und Diskussion.....	59
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>63</b>
<b>5. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>66</b>
<b>6. Anhang.....</b>	<b>69</b>

## Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Trennfaktor, Selektivität	-
$\delta$	Membrandicke	cm
$\varepsilon$	Anteil der freien Porenfläche	-
$\eta$	Viskosität	Pa s
$\theta$	Time-Lag	s
$\varphi$	Druckverhältnis	-
$\Theta$	Stufenschnitt	-
$c$	Konzentration	mol l <sup>-1</sup>
$d$	Porendurchmesser	cm
$n$	Stoffmenge	mol
$p$	Druck	bar
$p'$	Partialdruck	bar
$\Delta p$	Druckdifferenz	bar (10 <sup>5</sup> Pa)
$r$	Porenradius	cm
$t$	Zeit	s
$x$	Konzentration im Feed	mol l <sup>-1</sup>
$y$	Konzentration im Permeat	mol l <sup>-1</sup>
A, B, C	Stoffkonstanten	-
D	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
F	Membranfläche	m <sup>2</sup>
H <sub>c</sub>	Henry-Koeffizient	mol l <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup>
J <sub>V</sub>	Volumenfluss	m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
M	Molare Masse	g mol <sup>-1</sup>
P	Permeabilität	m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
S	Löslichkeitskoeffizient	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> bar <sup>-1</sup>
V	Volumen	m <sup>3</sup>
T	Temperatur	K

### Indizes

Zeichen	Bedeutung
i	Komponente i
j	Komponente j
F	Feed
H	Hochdruckseite
N	Niederdruckseite
P	Permeat
V	Volumen

### Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Ar	Argon
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
LDM	Lösungsdiffusionsmodell
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometer
PIM	Polymere mit intrinsischer Mikroporosität
THF	Tetrahydrofuran
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1:</b> schematische Darstellung des Membranprozesses	9
<b>Abb. 2:</b> schematische Darstellung des viskosen Flusses (Hagen-Poiseuille) und Knudsen-Fluss	12
<b>Abb. 3:</b> schematische Darstellung des LDM	13
<b>Abb. 4:</b> Strukturmodell eines PIM	17
<b>Abb. 5:</b> Robeson-Plot für das Gaspaar O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	18
<b>Abb. 6:</b> Reaktionsgleichung zur Darstellung von PIM-1	19
<b>Abb. 7:</b> 3D-Modell von PIM-1	19
<b>Abb. 8:</b> Strukturformel von PIM1-CO1	20
<b>Abb. 9:</b> Strukturformel von PIM1-CO2	20
<b>Abb. 10:</b> Strukturformel von PIM1-CO4	21
<b>Abb. 11:</b> Strukturformel von PIM1-CO6	21
<b>Abb. 12:</b> Aufbau eines Massenspektrometers	22
<b>Abb. 13:</b> Quadrupol-Massenfilter	23
<b>Abb. 14:</b> Aufbau eines Gaschromatographen	25
<b>Abb. 15:</b> Wärmeleitfähigkeitszelle	26
<b>Abb. 16:</b> Flammenionisationsdetektor	27
<b>Abb. 17:</b> Darstellung der Membrantrennanlage	28
<b>Abb. 18:</b> Darstellung der Anlage nach den Veränderungen ( <b>rot</b> )	31
<b>Abb. 19:</b> schematisches Zeitverzögerungsdiagramm (time-lag)	32
<b>Abb. 20:</b> Dampfdruckkurve von Methanol (10°C bis 30°C)	37
<b>Abb. 21:</b> Verlauf der Messwerte einer Membranmessung (PIM1-CO1-20) mit Methanol	38
<b>Abb. 22:</b> Time-Lag-Diagramm Methanol (PIM1-CO1-20)	40
<b>Abb. 23:</b> Time-Lag-Diagramm Argon (PIM1-CO1-20)	40
<b>Abb. 24:</b> Dampfdruckkurve von Ethanol (10°C bis 30°C)	43
<b>Abb. 25:</b> Verlauf der Messwerte einer Membranmessung (PIM1-CO1-50) mit Ethanol	44
<b>Abb. 26:</b> Time-Lag-Diagramm Ethanol (PIM1-CO1-50)	45

<b>Abb. 27:</b> Time-Lag-Diagramm Argon (PIM1-CO1-50)	45
<b>Abb. 28:</b> Dampfdruckkurve Pentan (-20 bis 0°C)	47
<b>Abb. 29:</b> Dampfdruckkurve Pentan (-20 bis 30°C)	48
<b>Abb. 30:</b> Verlauf der Messwerte einer Membranmessung mit Pentan (PIM1)	50
<b>Abb. 31:</b> Time-Lag-Diagramm Pentan (PIM1)	51
<b>Abb. 32:</b> Time-Lag-Diagramm Argon (PIM1)	52
<b>Abb. 33:</b> Verlauf der Messwerte bei einer Kompositmembranmessung mit Pentan bei -5°C (PIM1-CO1-50)	54
<b>Abb. 34:</b> Gaschromatogramm der Feed-Messung bei -15°C	56
<b>Abb. 35:</b> Gaschromatogramm der Feed-Messung bei -5°C	57
<b>Abb. 36:</b> Gaschromatogramm der Feed-Messung bei 5°C	57
<b>Abb. 37:</b> Gaschromatogramm der Feed-Messung bei 15°C	58
<b>Abb. 38:</b> Verlauf der Messwerte im Massenspektrometer (PIM1) bei zwei verschiedenen Permeatdrücken von 6mbar und 60mbar	60
<b>Abb. 39:</b> Gaschromatogramm der Messung einer Kompositmembran PIM1 mit Pentan bei -5°C	61

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Membranverfahren	7
<b>Tabelle 2:</b> Daten des Massenspektrometers	33
<b>Tabelle 3:</b> Masse-Ladungs-Verhältnisse der gemessenen Verbindungen	34
<b>Tabelle 4:</b> Daten des Gaschromatographen	35
<b>Tabelle 5:</b> Ergebnisse der Methanolfmessung	41
<b>Tabelle 6:</b> Ergebnisse der Ethanolmessung	46
<b>Tabelle 7:</b> Feed-Konzentrationsverhältnisse Pentan/Argon	49
<b>Tabelle 8:</b> Ergebnisse der Pentanmessung	52
<b>Tabelle 9:</b> Selektivitäten der Kompositmembran PIM1-CO1-50 bei verschiedenen Temperaturen	55
<b>Tabelle 10:</b> Feed-Verhältnisse Pentan/Argon bei verschiedenen Temperaturen (GC)	58
<b>Tabelle 11:</b> Selektivitäten der Kompositmembran PIM1	61
<b>Tabelle 12:</b> Selektivitäten der Kompositmembran PIM1-PEI-20	62



### **1. Einleitung und Aufgabenstellung**

Membranverfahren sind in der heutigen Zeit von großem Interesse und werden in den verschiedensten Industriezweigen, wie z.B. in der Textilindustrie, der pharmazeutischen Industrie und der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie eingesetzt. Auch in der Chemie sowie in Umwelt- und Medizintechnik sind sie ein wichtiger Bestandteil geworden und werden daher stetig weiter entwickelt. Praktische Anwendungsbeispiele sind unter anderem die Reinigung von Blut (Dialyse), die Meerwasserentsalzung, Abwasserreinigungen und die Luftzerlegung (*Melin 2007*).

Besonders poröse Membranen werden als Filter in vielen Bereichen der Industrie und der Forschung eingesetzt. Aufgrund ihrer guten Trennwirkung und der gezielt herstellbaren Porengrößen können diese Membranen zur Abtrennung von festen Partikeln, flüssigen Tropfen oder Mikroorganismen aus Flüssigkeiten und Gasen genutzt werden. Sie stellen technisch effiziente und damit umweltschonendere sowie preisgünstige Alternativen zu bekannten Trennverfahren, wie z.B. Adsorption, Destillation, Sedimentation und Zentrifugation, dar. Eine weitere Anwendung poröser Membranen ist die Herstellung von Trägermaterialien, für z.B. katalytisch aktive Stoffe oder lebende Zellen.

Darüber hinaus kann die Membrantrennung sowohl kontinuierlich, bei geringem Energieeinsatz und unter milden Bedingungen durchgeführt als auch leicht mit anderen Prozessen verbunden werden. Allerdings besitzen die meisten Membranen eine kurze Lebensdauer und der Fluss oder die Selektivität ist gering (s. Kap. 2.3). Daher ist die Entwicklung und Erforschung von Membranen mit hoher und stabiler Trennleistung von großem wirtschaftlichem Interesse (*Mulder 1996*).

Inzwischen ist die Gastrennung mit Membranen ein stark wachsender Markt und Prognosen für das Jahr 2010 gehen von einem weltweiten Marktvolumen von ca. 340 Mio. USD aus (im Jahr 2000: ca. 155 Mio. USD).

In dem Institut für Polymerforschung der GKSS Forschungszentrum GmbH werden am Standort Geesthacht Membranen und Verfahren z.B. für umwelt- und ressourcenschonende Anwendungen in der chemischen Prozesstechnik und für die Brennstoffzellentechnik entwickelt. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Herstellung von Membranen für die Nanofiltration und katalytisch reaktiver Membranen sowie deren Untersuchung für die

technische Anwendung in Membranreaktoren. Am Standort Teltow konzentriert sich die Forschung auf die Biomaterialentwicklung für die Regenerative Medizin (GKSS 2009).

In der vorliegenden Arbeit wird die Gas/Dampftrennung mittels Membranen mit intrinsischer Mikroporosität untersucht. Ziel der Arbeit ist es, die Trennung von verschiedenen Gas/Dampfgemischen mit einer vorhandenen Pilotanlage durchzuführen und zu optimieren sowie an die Anlage, zusätzlich zum Massenspektrometer, einen Gaschromatographen anzuschließen und in Betrieb zu nehmen.

Bisher wurde mit Membranen mit intrinsischer Mikroporosität hauptsächlich die Trennung von Gasgemischen untersucht, wobei eine hohe Selektivität wie auch Permeabilität festgestellt werden konnte. Ursache dafür ist ein großer Anteil an freiem Volumen. Diese besondere Eigenschaft, auf die in Kapitel 2.3.1 näher eingegangen wird, konnte bisher nur bei sehr wenigen Membranmaterialien festgestellt werden, wie z.B. bei Poly(trimethylsilyl)propin (PTMSP).

In dieser Arbeit soll herausgefunden werden, ob bei Membranen mit intrinsischer Mikroporosität dieselben Eigenschaften auch bei der Trennung von Gas/Dampfgemischen festgestellt werden können und ob sie für derartige Trennungen geeignet sind. Durch den Kontakt mit Lösungsmitteldämpfen können die Trennleistung und die Stabilität der Membranen beeinträchtigt werden. Darüber hinaus zeigen diese Membranen bei Gas/Dampfgemischen mit leicht kondensierbaren Dämpfen eine Umkehrung der Selektivität. Bei Untersuchung der reinen Komponenten des Gemisches diffundieren Gase schneller durch die Membran als Dämpfe. Im Gemisch ist ein umgekehrtes Verhalten zu beobachten. Die Dämpfe kondensieren in dem vorhandenen freien Volumen und behindern dadurch die Diffusion von Gasen. Diese inverse Selektivität soll mit verschiedenen Lösungsmitteldämpfen bei unterschiedlichen Polymeren untersucht werden.

Die Arbeit gliedert sich in sechs Kapitel. In Kapitel 2 werden die Grundlagen, die dem Verständnis der Arbeit dienen, erläutert. Das sind zum einen Membranen, Membranverfahren und Polymere, zum anderen die verwendeten Analyseverfahren Massenspektrometrie und Gaschromatographie. Kapitel 3 umfasst den praktischen Teil dieser Arbeit. Dazu zählt die Beschreibung der Anlage zur Membrantrennung und deren

Umbau. Die durchgeführten Messungen sowie die erhaltenen Ergebnisse und deren Diskussion sind ebenfalls Bestandteil des Kapitels. Die Zusammenfassung der Arbeit erfolgt in Kapitel 4. Dort wird verdeutlicht, was erreicht wurde, welche Aspekte offen geblieben sind und welche weiteren Untersuchungen durchgeführt werden könnten.

Kapitel 5 beinhaltet das Literaturverzeichnis und Kapitel 6 den Anhang.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu den Membranen und Membranprozessen sowie die Eigenschaften von ausgewählten Polymeren beschrieben, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit beitragen. Des Weiteren wird auf die Grundlagen der Massenspektrometrie und Gaschromatographie als analytische Methoden eingegangen.

### 2.1 Geschichte der Membrantechnik

Die Geschichte der Membrantechnik geht zurück auf das Jahr 1748 als Abbé Nollet<sup>1</sup> die Permeation von Wasser durch eine natürliche semipermeable Membran entdeckte und dafür das Wort Osmose einführte. In den darauf folgenden Jahrzehnten wurde dieses Prinzip für die Entwicklung von physikalischen und chemischen Theorien genutzt, fand aber noch keine wirtschaftliche Anwendung. (*Baker 2004*).

Graham<sup>2</sup> berichtete 1861 zum ersten Mal über Dialyse-Experimente, bei denen er synthetische Membranen verwendete. 1866 entwickelte er das bis heute gültige Lösungs-Diffusions-Modell (LDM), das in Kapitel 2.2.2.2.3 näher beschrieben wird.

3 Jahre zuvor stellte er seine Definition des Trennfaktors  $\alpha$  auf, in der sich die Flüsse  $J_V$  reziprok zur Wurzel der molaren Masse  $M$  verhalten.

$$\alpha_{i,j} = \frac{J_{V,i}}{J_{V,j}} = \frac{\sqrt{M_j}}{\sqrt{M_i}} \quad (1)$$

Diese Gleichung beschreibt die freie molekulare Gasdiffusion in porösen Membranen, die im Jahre 1909 von Knudsen<sup>3</sup> entdeckt wurde und seither als Knudsenfluss bezeichnet wird (s. Kap. 2.2.2.2.1) (*Staudé 1992*).

Seit den 1930er Jahren waren die ersten mikroporösen Kolloidmembranen aus Nitrocellulose mit klassifizierten Porengrößen kommerziell erhältlich. Die Herstellung wurde 1907 von Bechhold erdacht und in den folgenden Jahren durch mehrere Entwickler stetig verbessert. Darüber hinaus erweiterte sich die Technik auf verschiedene andere Polymere, wie z.B. Celluloseacetat. Aus diesen Polymeren hergestellte Membranen

---

<sup>1</sup> Jean-Antoine Nollet (1700 – 1770)

<sup>2</sup> Thomas Graham (1805 – 1869)

<sup>3</sup> Martin Hans Christian Knudsen (1871 – 1949)

wurden erstmalig in der Nachkriegszeit wegen des Trinkwassermangels zur Wasseraufbereitung genutzt (*Baker 2004*).

Die ersten asymmetrischen Membranen mit hoher Flussdichte wurden in den 1960er Jahren entwickelt, deren Trennwirkung auf dem LDM beruht. Dadurch konnte eine Basis für einen wirtschaftlichen Einsatz in der Technik geschaffen werden, da bis dahin nur Membranen mit schlechten Selektivitäten und niedrigen Flüssen hergestellt werden konnten.

Der Firma Permea, einem Unternehmen des Monsanto-Konzerns, gelang 1980 die erste kommerziell erfolgreiche Anwendung der Gasseparation mit der Wasserstoff-Rückgewinnung aus Spülgasen mit Hilfe einer beschichteten Polysulfon-Membran. In den folgenden Jahren entwickelten diverse Firmen Celluloseacetat-Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Erdgas und auch die Stickstoffanreicherung konnte in den 1990er Jahren erfolgreich durchgeführt werden (*Melin 2007*).

Im Jahre 2004 erschienen die ersten Publikationen über Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM), die seit einigen Jahren in der GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH synthetisiert und erforscht werden und eingehend in Kapitel 2.3.1 thematisiert werden.

### 2.2 Membranen

Eine Membran<sup>4</sup> ist meist ein flächiges Gebilde, das für mindestens eine Komponente eines Gases oder einer Flüssigkeit durchlässig ist, während sie andere Komponenten zurückhält und dadurch den Stofftransport regelt. Das ist auf Unterschiede der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften zwischen der Membran und der permeierenden Komponente zurückzuführen. Membranen sind somit eine selektive Barriere zwischen zwei verschiedenen Phasen und stellen dabei eine eigene Phase dar (*Mulder 1996*).

In der Natur spielen Membranen eine besonders wichtige Rolle, da fast alle pflanzlichen, tierischen oder menschlichen Zellen von Membranen umschlossen sind. Dadurch werden die Zellen einerseits geschützt und andererseits sind die Membranen für Stoffe, die für den Metabolismus erforderlich sind, permeabel, während andere Stoffe, wie z.B. Schadstoffe,

---

<sup>4</sup> lat. Membrana: Häutchen

nicht in die Zelle eindringen können. Es erfolgt dabei ein selektiver Stoffaustausch. Die Haut ist ebenfalls eine Membran, die dafür sorgt, dass beispielsweise Sauerstoff aufgenommen oder Schweiß zur Wärmeregulierung abgesondert wird (*Melin 2007*).

Da biologische Membranen in Selektivität und Fluss den synthetischen weit überlegen sind, werden diese als Maßstab für die Entwicklung von Membranen angesehen.

### 2.2.1 Charakterisierung von Membranen

Grundsätzlich kann man Membranen in biologische oder synthetische Membranen einteilen. Synthetische Membranen lassen sich weiterhin nach folgenden Kriterien unterscheiden:

- Aggregatzustand (fest/flüssig)
- Material (organisch/anorganisch)
- Struktur (symmetrisch/asymmetrisch)
- Zusammensetzung (homogen/heterogen)
- Polarität (neutral/geladen)
- Charakter (hydrophil/hydrophob)
- Zustand des Polymers (glasartig/gummiartig)

Darüber hinaus findet eine Unterscheidung zwischen porösen oder dichten Membranen, sowie nach der Molekülgröße oder Molmasse der größten noch durchgelassenen Komponenten statt. Je nach Porendurchmesser unterscheidet man Mikro- und Ultrafiltration (poröse Membranen) und Nanofiltration (dichte und poröse Membranen) (*Melin 2007*).

Poröse Membranen besitzen Meso- ( $2 < d < 50\text{nm}$ ) und Makroporen ( $d > 50\text{nm}$ ), während bei dichten Membranen Mikroporen mit einem Durchmesser  $d \leq 2\text{nm}$  vorhanden sind.

Die Symmetrie einer Membran bezieht sich auf den Membranquerschnitt. Asymmetrische Membranen haben verschiedene Ober- und Unterseiten bezogen auf ihre Porosität bzw. Dichtigkeit, sowie unterschiedliche Porenradien. Dabei stellt die dichtere Seite die für die Stofftrennung effektivere Seite dar (*Staupe 1992*).

Eine weitere Unterscheidung erfolgt nach dem Trennprinzip/Mechanismus. Die gängigsten Verfahren und ihre Merkmale sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Membranverfahren	Triebkraft	Aggregatzustand	Anwendung	Membrantyp
Umkehrosmose	transmembraner Druck	flüssig/flüssig	Meerwasseraufbereitung	dicht
Dialyse	Konzentrationsgefälle	flüssig/flüssig	Blutreinigung	porös
Elektrodialyse	elektrisches Feld	flüssig/flüssig	Abtrennung von Ionen	dicht
Pervaporation	Partialdruckdifferenz	flüssig/gasförmig	Abtrennung flüchtiger Stoffe	dicht
Gaspermeation	Partialdruckdifferenz	gasförmig/gasförmig	Gastrennung	dicht

**Tabelle 1:** Membranverfahren

### 2.2.1.1 Kompositmembranen

Eine so genannte Kompositmembran, auch Mehrschichtmembran genannt, ist eine heterogene, aus mehreren Schichten verschiedener Polymere zusammengesetzte Membran. Dadurch wird einerseits die mechanische Stabilität der Membran deutlich verstärkt und andererseits können die Eigenschaften der verschiedenen Polymerschichten zur Trennung ausgenutzt werden, was die Selektivität erhöht. Zusätzlich besitzen diese Membranen eine hohe Permeabilität, da sehr dünne Schichten aufeinander aufgetragen werden können. (Staude 1992). Jedoch können bei sehr dünnen Schichten vermehrt Fehlstellen (pin-holes) in der Trennschicht auftreten, wodurch die Selektivität wiederum vermindert wird. Um diese Fehlstellen zu verschließen, werden Kompositmembranen oftmals mit einer wenig selektiven, aber gut permeablen Schicht (z.B. Silikon) überzogen (Melin 2007).

Die bei den Untersuchungen verwendeten Kompositmembranen bestehen nur aus zwei Schichten. Die Trägerschicht besteht aus Polyacrylnitril (PAN) und besitzt keine trennenden Eigenschaften, dient also nur der Stabilisierung. Die für die Trennung aktive Schicht besteht aus PIM-1, PIM1-CO1 (s. Kap. 2.3.2) oder PIM1-PEI (s. Kap. 3.3.7).

### 2.2.1.2 Leistungsfähigkeit einer Membran

Die Leistung von Polymermembranen für die Gastrennung wird größtenteils durch das freie Volumen bestimmt und ist durch zwei Parameter gekennzeichnet: die Permeabilität bezogen auf ein einzelnes Gas und die Selektivität eines Gases im Vergleich zu einem anderen. Die Selektivität beschreibt somit die Fähigkeit einer Membran Stoffe voneinander zu trennen.

Für eine leistungsstarke Polymermembran sind eine hohe Selektivität sowie eine hohe Permeabilität wünschenswert (McKeown 2005). Eine hohe Selektivität ist erforderlich, um

möglichst reine Produkte zu erhalten, während eine hohe Permeabilität dazu dient, die Membranfläche und folglich auch die Kosten möglichst gering zu halten. (Budd 2005). Leider haben Membranen mit einer hohen Selektivität meist eine niedrige Permeabilität und umgekehrt (s. Kap. 2.3.1). Die Permeabilität ( $P_i$ ) ist nach dem LDM das Produkt aus Löslichkeitskoeffizient ( $S_i$ ) und Diffusionskoeffizient ( $D_i$ ):

$$P_i = S_i D_i \quad (2)$$

Der Diffusionskoeffizient gibt an, wie schnell Moleküle durch die Membran transportiert werden können. Mit größerem Moleküldurchmesser sinkt der Diffusionskoeffizient, allerdings haben große Moleküle, die das Polymer zum Quellen bringen auch große Diffusionskoeffizienten (Mulder 1996).

Der ideale Trennfaktor  $\alpha$ , der auch als Selektivität bezeichnet wird, ist der Quotient der Flüsse ( $J_V$ ) bzw. der Permeabilitäten der beiden Komponenten  $i$  und  $j$  eines binären Gemisches.

$$\alpha_{i,j} = \frac{J_{V,i}}{J_{V,j}} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3)$$

Mit Gleichung (2) ergibt sich folgende Beziehung:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i D_i}{S_j D_j} \quad (4)$$

Die Selektivität einer Membran hängt somit von der Löslichkeit und der Diffusion der permeierenden Komponenten ab.

In der vorliegenden Arbeit wird die Selektivität aus dem Feed-Konzentrationsverhältnis und dem Permeat-Konzentrationsverhältnis der Komponenten berechnet:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (5)$$

Dabei sind  $y_i$  und  $y_j$  die Konzentrationen der Komponenten  $i$  und  $j$  im Permeat und  $x_i$  und  $x_j$  die Konzentrationen der Komponenten im Feed. Die Selektivität wird definitionsgemäß so berechnet, dass sie  $> 1$  ist, d.h. dass die besser permeierende Komponente für  $i$  eingesetzt wird (Mulder 1996).

### 2.2.2 Membranverfahren

Membranverfahren sind dadurch charakterisiert, dass ein Volumenstrom, der die Membran überströmt (Feed), in zwei Ströme verschiedener Konzentration aufgeteilt wird: das Permeat, das durch die Membran permeiert und das Retentat, das von der Membran zurückgehalten wird. Dabei kann je nach Trennaufgabe einer von beiden den Produktstrom darstellen (Mulder 1996).

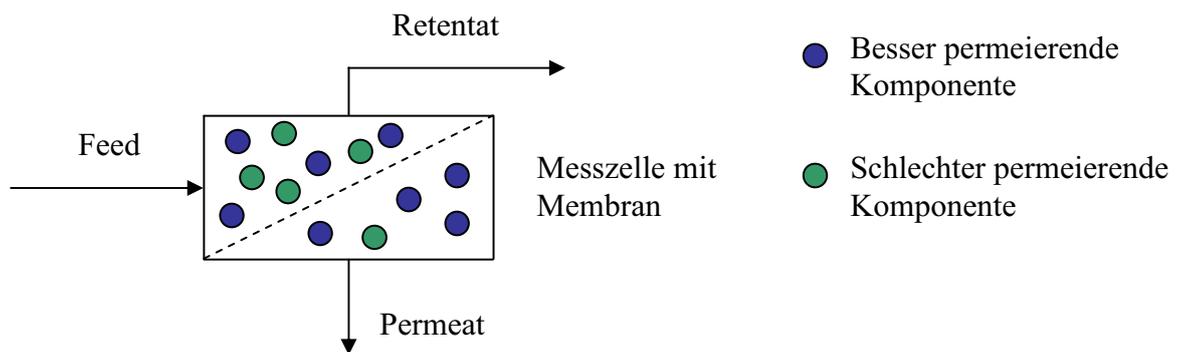


Abb. 1: schematische Darstellung des Membranprozesses

Somit nimmt die Konzentration des besser permeierenden Stoffes im Feed beim Überströmen der Membran kontinuierlich ab. Allerdings wird für die Aufstellung der Rohstoffbilanzen vorausgesetzt, dass auf der Hochdruckseite überall die gleiche Konzentration wie am Ausgang der Messzelle vorliegt (Staudé 1992). Das ist bei der Gastrennung nur dann gegeben, wenn die Membran ausreichend stark überströmt wird, da dann der Konzentrationsunterschied, der längs der Verfahrensstrecke auftritt, vernachlässigbar klein ist. Das bedeutet, dass der Volumenstrom der durch die Membran permeiert im Vergleich zum vorbei strömenden Volumenstrom sehr klein sein muss. Das Verhältnis dieser beiden Volumenströme wird durch den so genannten Stufenschnitt  $\Theta$  ausgedrückt und ist definiert nach (Baker 2004):

$$\Theta = \frac{\text{Permeatfluss}}{\text{Feedfluss}} \quad (6)$$

Eine Trennung durch eine Membran wird dadurch erreicht, dass eine Komponente des Feed-Gemisches besser bzw. schneller als andere Komponenten durch die Membran transportiert werden kann. Damit ein Stofftransport aber überhaupt stattfinden kann, muss eine treibende Kraft vorhanden sein, die auf die Komponenten im Feed wirkt. Diese treibende Kraft wird durch eine chemische Potentialdifferenz hervorgerufen. Das kann z.B. eine Druck bzw. Partialdruckdifferenz, Konzentrationsunterschiede oder eine elektrische Potentialdifferenz sein (s. Tabelle 1, Kap. 2.2.1). Im Fall der Pervaporation und Gaspermeation ist die treibende Kraft eine Partialdruckdifferenz (*Melin 2007*). Das bedeutet, dass der Partialdruck der Komponente  $i$  auf der Feedseite größer sein muss als der Partialdruck der Komponente auf der Permeatseite der Membran.

$$n_F p_F > n_P p_P \quad (7)$$

Stellt man diese Gleichung nach dem Druckverhältnis  $\varphi$  um, ergibt sich

$$\frac{n_P}{n_F} \leq \frac{p_F}{p_P} = \varphi \quad (8)$$

und es wird ersichtlich, dass die erzielte Trennung niemals größer sein kann als das Druckverhältnis (*Baker 2004*).

In vielen Fällen, z.B. bei der Diffusion nach Hagen-Poiseuille und der Knudsen-Diffusion (s. Kap. 2.2.2.2.1), ist die Permeation proportional zu der treibenden Kraft. Allerdings wird die Transportgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Löslichkeit und Beweglichkeit der Komponenten in dem Polymer bestimmt und nicht durch die Triebkraft (*Mulder 1996*).

### 2.2.2.1 Pervaporation, Dampfpermeation und Gaspermeation

Die Pervaporation ist ein Trennungsprozess, bei dem das Feed der Membran flüssig zugeführt wird. Auf der Permeatseite wird der Dampf- und damit der Partialdruck der permeierenden Substanz gering gehalten, indem ein Vakuum angelegt wird. Dadurch wird die für den Transport erforderliche Triebkraft erzeugt. Alternativ könnte auch ein

Inertgasstrom eingesetzt werden um den Partialdruck der permeierenden Komponenten gering zu halten. Das Permeat verdampft ins Vakuum und wird anschließend wieder kondensiert und gesammelt (*Budd 2004a, McKeown 2006, Staude 1992*).

Bei der Dampfpermeation sowie bei der Gaspermeation ist das Ausgangsgemisch gasförmig. Dadurch entfällt der Phasenwechsel der permeierenden Komponente und im Vergleich zur Pervaporation stellt es einen für die Membran schonenderen Prozess dar.

Pervaporation und Dampfpermeation sind für die Industrie besonders interessant, da sie energetisch günstig sind und dort eingesetzt werden können, wo andere Verfahren sehr aufwendig sind, beispielsweise zur Trennung von Azeotropen (*Melin 2007*).

Bei der Permeation von Gasen und Dämpfen durch die Membran muss berücksichtigt werden, dass das Volumen druck- und temperaturabhängig ist. Die Permeabilität von Permanentgasen ist druckunabhängig, nimmt aber mit steigender Temperatur zu. Bei organischen Komponenten zeigt sich eine mit der Kondensierbarkeit zunehmende Druckabhängigkeit der Permeabilität, die mit steigender Temperatur sinkt.

Bei Gas/Dampfgemischen müssen zusätzlich die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten untereinander und zwischen Komponente und Membranpolymer berücksichtigt werden (*Nitsche 1998*). Inertgase zeigen wenig Wechselwirkungen mit dem Polymer. Bei Lösemitteldämpfen oder aggressiven Gasen beginnt dieses zu quellen oder zeigt teilweise chemische Reaktionen. Das durch die Diffusion von niedermolekularen organischen Substanzen hervorgerufene Quellen des Polymers beeinflusst sowohl die Selektivität als auch die Permeation. Allerdings findet die Quellung nicht gleichmäßig statt, da an der Permeatseite die Verdampfung ins Vakuum stattfindet. Dadurch wird an der Feedseite eine stärkere Quellung zu beobachten sein (*Staude 1992*).

### **2.2.2.2 Stofftransport durch Membranen**

Die Art des Stofftransports in Membranen ist abhängig von deren Struktur und wird unterschieden nach Transport durch poröse, mikroporöse und dichte Membranen. In der Praxis werden hauptsächlich dichte Membranen für die Gas- und Dampftrennung eingesetzt (*Melin 2007*).

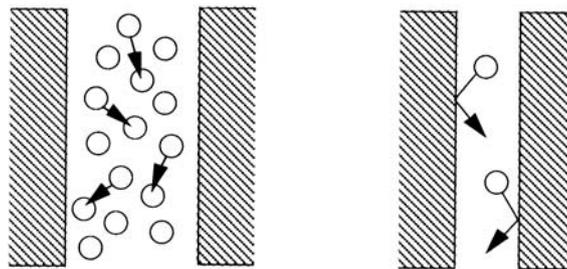
In den folgenden Kapiteln wird nur auf den Transport von gasförmigen Komponenten eingegangen, da nur diese für die vorliegende Arbeit relevant sind.

### 2.2.2.2.1 Gastransport in porösen Membranen

Poröse Membranen haben Poren  $> 2\text{nm}$  und werden für die Mikro- und Ultrafiltration verwendet. Je nach Porengröße stellen sich unterschiedliche Transportmechanismen für Gase und Dämpfe in den Poren ein. Ist der Porendurchmesser deutlich größer als die mittlere freie Weglänge der permeierenden Komponenten, liegt viskoser Fluss nach Hagen-Poiseuille vor, der durch Gleichung (9) beschrieben werden kann. Hierbei kollidieren die Moleküle öfter miteinander als mit der Porenwand. Dadurch nehmen die Moleküle in einem Gasgemisch eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit an, so dass in den Membranporen kaum Trennung stattfindet.

$$J_V = \frac{V}{Ft} = \frac{r^2 \varepsilon \Delta p}{8\eta\delta} \quad (9)$$

Der Volumenfluss ( $J_V$ ) setzt sich demnach aus dem Volumen ( $V$ ) pro Membranfläche ( $F$ ) und Zeit ( $t$ ) zusammen. Dabei ist  $r$  der Porenradius,  $\varepsilon$  der Anteil der freien Porenfläche und  $\Delta p$  die über die Membran wirkende Druckdifferenz. Ebenfalls werden die Viskosität ( $\eta$ ) und die Membrandicke ( $\delta$ ) in die Gleichung miteinbezogen. Eine schwache Trennung wird nur durch unterschiedliche Viskositäten hervorgerufen.



**Abb. 2:** schematische Darstellung des viskosen Flusses (Hagen-Poiseuille) (*links*) und Knudsen-Fluss (*rechts*)

Knudsen-Diffusion tritt hingegen in engeren Poren auf, in denen der Porendurchmesser zwar kleiner als die mittlere freie Weglänge, aber immer noch deutlich größer als der Moleküldurchmesser ist (*Melin 2007*). Dabei treffen die Moleküle häufiger auf die Porenwand als auf andere Moleküle, d.h. das weniger Wechselwirkungen zwischen den

Molekülen vorliegen. Dadurch behalten sie ihre massenspezifische Geschwindigkeit bei und es tritt eine Trennwirkung ein (s. Gl. (1), Kap.1). Allerdings lassen sich Gase mit ähnlicher Molmasse nur schwer mit porösen Membranen trennen. (*Mulder 1996*).

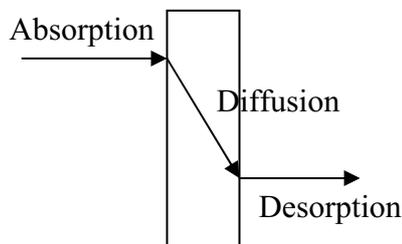
### 2.2.2.2.2 Gastransport in mikroporösen Membranen

In mikroporösen Materialien liegen die Porendurchmesser im Bereich der Molekülabmessungen. Hierbei stellt der Molsiebeffekt einen wichtigen Trennmechanismus dar, der durch die unterschiedliche Diffusion von verschiedenen Molekülen zustande kommt. Dabei sind die engsten Passagen der Poren nicht für alle Moleküle durchgängig. Molsiebeffekte treten aber nur bei kristallinen Polymeren auf, da bei amorphen Polymeren oftmals keine ausreichend engen Poren vorhanden sind.

Darüber hinaus kann in Mikroporen mehrschichtige Oberflächenadsorption und -diffusion oder Kapillarkondensation auftreten. In den engen Poren können kondensierbare Gase und Dämpfe sehr leicht kondensieren. Das führt zu einer höheren Selektivität gegenüber Permanentgasen. Kommt es zu einem vollständigen Porenverschluss, kann der Transport von Permanentgasen sehr stark zurückgehalten werden (*Melin 2007*).

### 2.2.2.2.3 Gastransport in dichten Membranen

In dichten Membranen lässt sich der Stofftransport für ein ideales System durch das von Graham 1866 postulierte Lösungsdiffusionsmodell (LDM) erklären, solange kein chemischer Reaktionsschritt stattfindet. Dabei wird die Membran als eine Flüssigkeit angesehen, in der sich die Komponenten lösen und hindurch transportiert werden (*Melin 2007*). Das LDM läuft im Wesentlichen in drei Schritten ab.



**Abb. 3:** schematische Darstellung des LDM

Zunächst wird das Gas auf der Feedseite an die Membranoberfläche adsorbiert und in die Membranphase absorbiert, also gelöst. Anschließend wird das Gas mittels Diffusion durch die Membran transportiert. Dieser Vorgang kann mit dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben werden:

$$J_{V,i} = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (10)$$

Abschließend wird das Gas ins Permeat desorbiert. Bei niedrigen Konzentrationen ( $c_i$ ) gilt für die Absorption und Desorption das Henry-Gesetz (11), da sich in diesem Fall die Gase ideal verhalten (*Staudé 1992*).

$$p_i = H_c c_i \quad (11)$$

$H_c$  ist dabei der Henry-Koeffizient, der dem reziproken Löslichkeitskoeffizienten entspricht und  $c_i$  die Konzentration des Gases in der Membranphase. Aus den Gleichungen (10) und (11) ergibt sich nach weiteren Umformungen die Transportgleichung des Lösungsdiffusionsmodells:

$$J_{V,i} = \frac{D_i S_i}{\delta} (p_{H,i} - p_{N,i}) \quad (12)$$

Es ist ersichtlich, dass der Stoffstrom sich direkt proportional zur Partialdruckdifferenz ( $p_{H,i}$  und  $p_{N,i}$ ) und umgekehrt proportional zur Membrandicke ( $\delta$ ) verhält.

Bei höheren Konzentrationen kommen zwei andere Modelle zum Einsatz. Das erste ist die Flory-Huggins-Polymertheorie, bei der Abweichungen vom linearen Verlauf durch Quellung des Polymers durch die gelösten Komponenten auftreten und in Folge dessen die Löslichkeit mit der Konzentration zunimmt.

Das zweite ist das Doppelsorptionsmodell, das 1968 von Vieth formuliert wurde. Es kombiniert die Sorption nach Henry mit dem nicht-linearen Sorptionsprozess nach Langmuir und berücksichtigt somit die Oberflächenadsorption in Mikrohohlräumen (*Melin 2007*).

Die Permeabilität ist temperatur- und druckabhängig. Daher ist noch das Modell des freien Volumens nach Fujita zu nennen, welches diese Abhängigkeiten berücksichtigt. Hierbei

geht man davon aus, dass die Beweglichkeit der Gasmoleküle sowie der Polymersegmente von dem Anteil an freiem Volumen abhängt. Je mehr freies Volumen vorhanden ist, umso schneller können die Gasmoleküle durch die Membran diffundieren (*Staude 1992*).

### **2.2.2.2.4 Gastransport in glas- und gummiartigen Polymeren**

Auch bei glas- und gummiartigen Polymeren, die in Kapitel 2.3 näher beschrieben werden, treten Unterschiede im Stofftransport auf. In gummiartigen Polymeren gilt meist das einfache Lösungsdiffusionsmodell. In glasartigen Polymeren kommen verschiedene Sorptions- und Transportmechanismen in der dichten Matrix zum Tragen. Zusätzlich zum LDM kommt noch das Doppelsorptionmodell hinzu, das wie bereits beschrieben (s. Kap. 2.2.2.2.3), die Immobilisierung der Gasmoleküle berücksichtigt (*Budd 2004a, Melin 2007*).

## **2.3 Polymere**

Ein Polymer<sup>5</sup> ist ein organisches Makromolekül, das sich aus vielen Grundbausteinen, den Monomeren zusammensetzt. Mit steigendem Polymerisationsgrad<sup>6</sup> sowie mit der Kettenverzweigung und den vorhandenen funktionellen Gruppen verändern sich die Eigenschaften des Polymers.

Bekannte Polymere, die im täglichen Leben als Kunststoffe weit verbreitet sind, sind z.B. Polyethylen PE (Monomer: Ethen) und Polyvinylchlorid PVC (Monomer: Vinylchlorid). Auch in der Natur sind Polymere ein wichtiger Bestandteil, so z.B. Cellulose oder Stärke (*Mulder 1996*).

Es existiert eine Vielzahl an Polymeren zur Herstellung von Membranen, wobei die jeweiligen Struktureigenschaften, wie z.B. die Beständigkeit oder die Permeabilität sehr unterschiedlich sein können. Dadurch gibt es weitreichende Anwendungsmöglichkeiten und es muss je nach angestrebter Trennung ein geeignetes Polymer gesucht werden (*Melin 2007*).

Ist ein Polymer nur aus einem einzigen Monomer aufgebaut, so spricht man von einem Homopolymer. In Heteropolymeren, auch Copolymere genannt, sind die sich

---

<sup>5</sup> Polymer: altgriech. *polý*: viel; *méros*: Teil

<sup>6</sup> Polymerisationsgrad: beschreibt die Anzahl der Monomereinheiten in einem Polymermolekül

wiederholenden Einheiten verschieden. Durch Unterschiede in der Reihenfolge der Segmente sind diverse Strukturen möglich (z.B. Block- oder Pfropfpolymere).

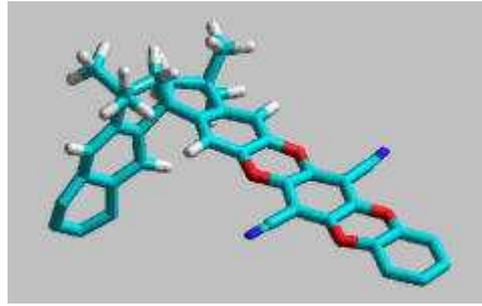
Wichtig für die chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften ist bei amorphen Polymeren die so genannte Glasatemperatur, bei der das Polymer vom glasartigen in den gummiartigen Zustand wechselt. Im glasartigen Zustand ist die Beweglichkeit der Polymerketten extrem eingeschränkt, während im gummiartigen Zustand eine hohe Kettenbeweglichkeit und eine freie Rotation entlang der Hauptkette gegeben sind. Der Anteil des freien Volumens in glasartigen Polymeren ist eher gering und bleibt auch bei einer Temperaturerhöhung nahezu konstant. Im Gegensatz dazu existiert in gummiartigen Polymeren ein größerer Anteil an freiem Volumen, der mit steigender Temperatur weiter ansteigt. (*Mulder 1996*)

Für Gastrennungen werden meist glasartige Polymere mehr beachtet, da sie Mobilitätsselektivität zeigen, d.h. das kleinere Moleküle schneller diffundieren als große. Daher besitzen sie eine größere Selektivität (*McKeown 2006*). Im Gegensatz dazu haben gummiartige Polymere höhere Permeabilitäten, da die Löslichkeitsselektivität dominiert, was bedeutet dass die größeren Moleküle bevorzugt transportiert werden. (*Budd 2005*).

### **2.3.1 Polymere mit intrinsischer Mikroporosität**

Die in dieser Arbeit untersuchten Membranen bestehen aus Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität, kurz PIM genannt. Dabei handelt es sich um Feststoffe mit untereinander verbundenen Poren, die kleiner als 2 nm sind. Dadurch besitzen sie eine große und zugängliche Oberfläche von typischerweise 300 – 1500 m<sup>2</sup>/g.

Allgemein sind die Makromoleküle in einem Polymer so zueinander dreh- und biegsam, dass sie sich möglichst dicht aneinander lagern können, d.h. dass sie normalerweise keine porösen Feststoffe bilden (*Budd 2004b, Budd 2004c*). Die hier untersuchten Polymere haben eine sehr starre und verdrehte Struktur, wodurch eine optimale Anordnung und Zusammenlagerung verhindert wird. Darüber hinaus sind die Makromoleküle entlang des Polymerrückgrates nicht frei drehbar. Das unterstützt einerseits die ineffiziente Anordnung und verhindert andererseits, dass sie diese wieder ändern können. Dadurch entsteht ein unflexibles, verdrehtes Polymermolekül.



**Abb. 4:** Strukturmodell eines PIM

Während der Filmbildung wird eine große Menge an freiem Volumen in der festen Phase eingeschlossen. Dieses freie Volumen beschreibt den Raum, der nicht mit Polymersegmenten besetzt ist. Als Folge dessen verhält sich das Polymer wie ein mikroporöses Material (*Budd 2005, de Miranda 2007*).

Die große Menge an freiem Volumen ist verantwortlich für die meisten Eigenschaften dieser Materialien, z.B. steuert es die mechanische Flexibilität und den Diffusionskoeffizienten (*de Miranda 2007*).

Solche Polymere sind amorph und zeigen in DSC<sup>7</sup>-Messungen unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur (<350°C) keine Glas- oder Schmelztemperatur, d.h. sie existieren nur im glasartigen Zustand (*McKeown 2006*). Dieses Ergebnis verdeutlicht die extrem starre Struktur der PIMs, die dadurch bedingt ist, dass keine freie Rotation oder Kettenbeweglichkeit stattfindet, wie es im gummiartigen Zustand der Fall wäre.

Die Löslichkeit und dadurch die Permeabilität von Gasen in PIM ist besonders hoch im Vergleich zu anderen Polymeren, da sie aufgrund ihrer Mikroporosität eine große Kapazität zur Gasaufnahme besitzen, während die hohe Selektivität erhalten bleibt (*Budd 2005, McKeown 2005*).

Allgemein haben Membranen mit einer hohen Selektivität meist eine niedrige Permeabilität und umgekehrt (*de Miranda 2007*). Im Jahre 1991 fand Robeson, durch die doppelt logarithmische Auftragung dieser beiden Parameter von vielen verschiedenen Membranen, einen linearen Zusammenhang heraus, der die obere Leistungsgrenze von bekannten Polymeren darstellt. Der Robeson-Plot mit der so genannten Robeson-Grenze ist in Abbildung 5 ersichtlich (*Robeson 1991*).

---

<sup>7</sup> DSC: Differential Scanning Calorimetry

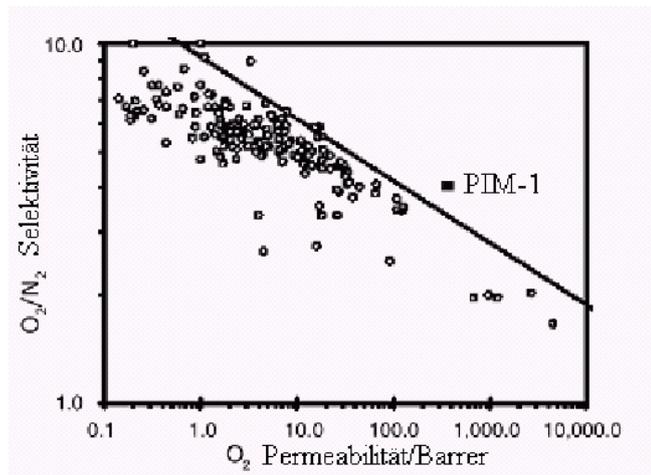


Abb. 5: Robeson-Plot für das Gaspaar  $O_2/N_2$

Aus der Abbildung wird deutlich, dass PIM-1 oberhalb dieser Grenze liegt und dadurch höhere Selektivitäten bei vergleichbarer Permeabilität vorweisen.

Diese mikroporösen Materialien werden für chemoselektive Adsorptionen, Trennungen und heterogene Katalysen sowie zur Wasserstoffspeicherung eingesetzt. Sie sind besonders gut geeignet für die Gastrennung und Pervaporation aufgrund dieser dargestellten einzigartigen Eigenschaften (McKeown 2005, McKeown 2007). Die Abtrennung von phenolischen Verbindungen<sup>8</sup> aus wässrigen Lösungen konnte bereits erfolgreich mit derartigen Membranen durchgeführt werden (Budd 2004a, McKeown 2006).

### 2.3.2 Eigenschaften und Strukturformeln der verwendeten Polymere

In der vorliegenden Arbeit werden nur Membranen aus dem Polymer PIM-1 untersucht, teilweise als homogene Filme, teilweise mit Copolymeren.

PIM-1 entsteht bei einer Polykondensationsreaktion zwischen 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan und Tetrafluorterephthalonitril unter der Bildung von Dibenzodioxaneinheiten (s. Abb. 6) (Budd 2008).

---

<sup>8</sup> Häufiger Bestandteil in industriellen Abwässern

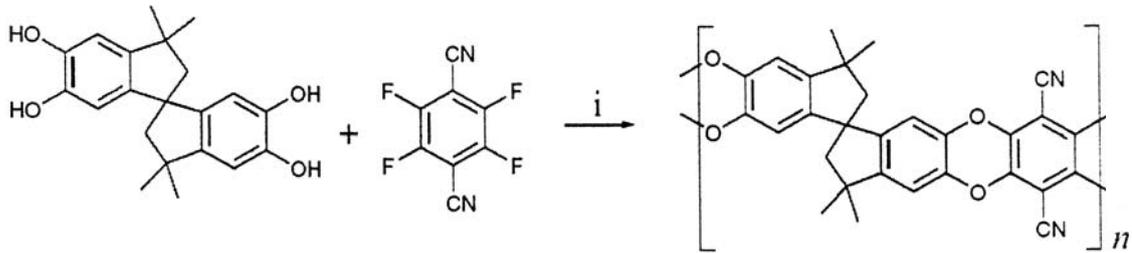


Abb. 6: Reaktionsgleichung zur Darstellung von PIM-1

Bei PIM-1 resultiert die starre Struktur aus den spirocyclischen Ringstrukturen<sup>9</sup>, an denen eine Verdrehung des Moleküls vorliegt. In Abbildung 7 ist die räumliche Struktur von PIM-1 dargestellt.

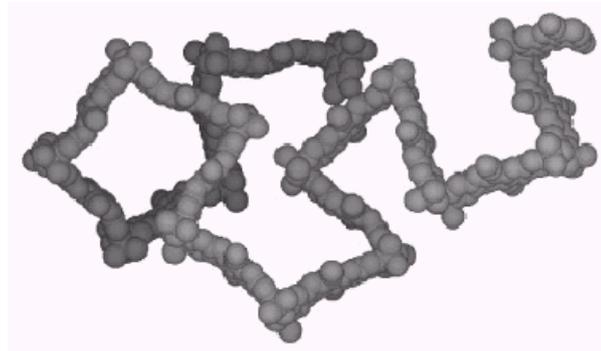
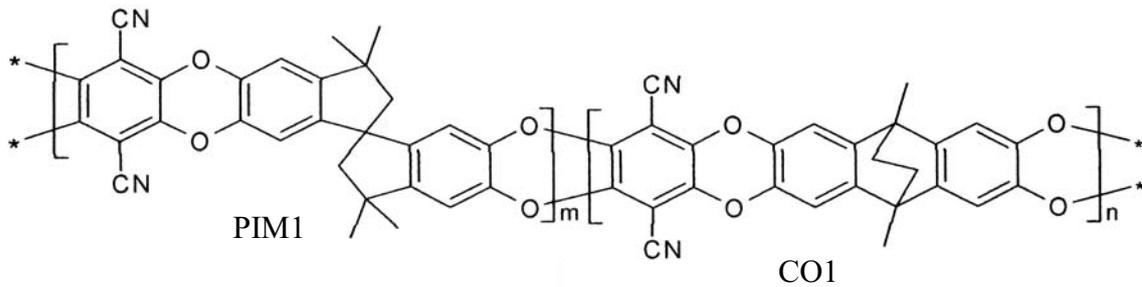


Abb. 7: 3D-Modell von PIM-1

PIM-1 ist in fester Form entweder ein gelbes Pulver oder bildet einen gelben, klaren Film (*Budd 2004a*). Es ist löslich in protischen Lösemitteln, wie z.B. Tetrahydrofuran (THF), Dichlormethan und Chloroform und ist im gelösten Zustand fluoreszierend. Aus diesen Lösungen wird es zu robusten und flexiblen Filmen gegossen (*Heuchel 2008*), die dann als organophile und äußerst selektive Membranen mit sehr guter chemischer, thermischer und mechanischer Stabilität eingesetzt werden (*Budd 2004b, Budd 2004c*). BET-Analysen ergaben Oberflächen zwischen 700-900 m<sup>2</sup>/g und aus Mikroporenanalysen resultierten Porengrößen zwischen 0,4 – 0,8 nm (*Budd 2004a, McKeown 2006*).

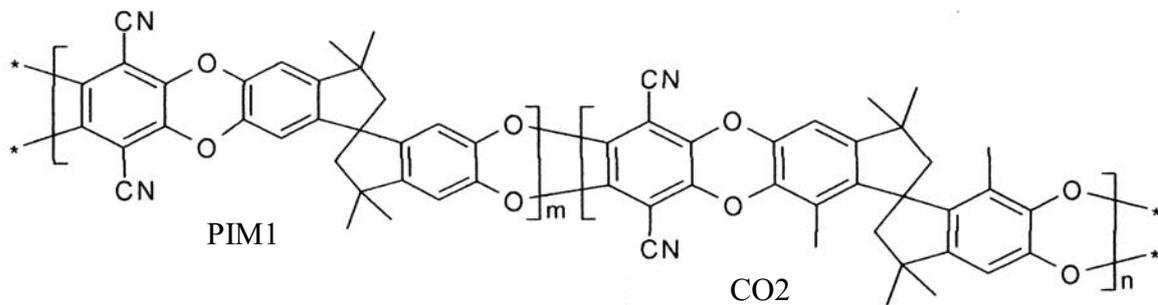
<sup>9</sup> Spirozentrum: einzelnes tetraedrisches Kohlenstoffatom, das in zwei Ringe eingebunden ist

In dieser Arbeit wurden Membranen aus 4 verschiedenen Copolymeren (PIM1-CO1, PIM1-CO2, PIM1-CO4 und PIM1-CO6) untersucht, deren Strukturen im folgenden Abschnitt aufgezeigt werden:



**Abb. 8:** Strukturformel von PIM1-CO1

Das Copolymer CO1 enthält anstelle des Spirobisindans eine Anthraceneinheit, die noch unbeweglicher ist und dadurch die Starrheit der Struktur weiter erhöhen soll.



**Abb. 9:** Strukturformel von PIM1-CO2

PIM1-CO2 besitzt einen Comonomeranteil mit zusätzlichen Methylgruppen am Spirobisindan. Damit soll eine Kompaktierung des Membranmaterials vermindert werden, welches bei PIM-1 als Homopolymer stattfinden kann.

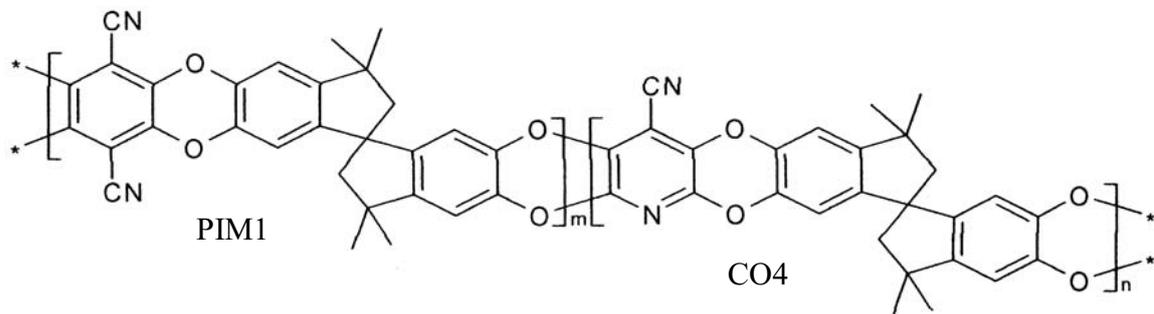


Abb. 10: Strukturformel von PIM1-CO4

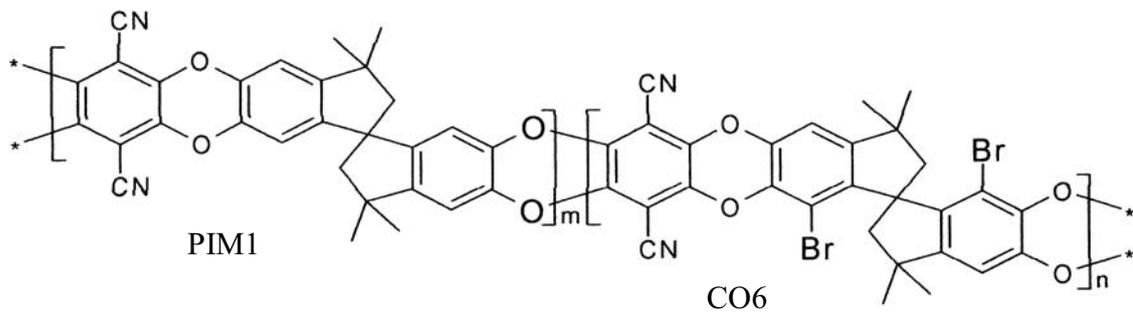


Abb. 11: Strukturformel von PIM1-CO6

PIM1-CO4 und PIM1-CO6 bieten die Möglichkeit, nachträglich Modifizierungsreaktionen vorzunehmen. Am Pyridin-Stickstoffatom könnten bei CO4 Methylierungsreaktionen durchgeführt und an den Bromatomen am Spirobisindan von CO6 z.B. durch Suzuki-Kupplung Alkylketten eingeführt werden. Diese nachfolgenden Reaktionen dienen der weiteren Stabilisierung des Membranmaterials (Heinrich 2009).

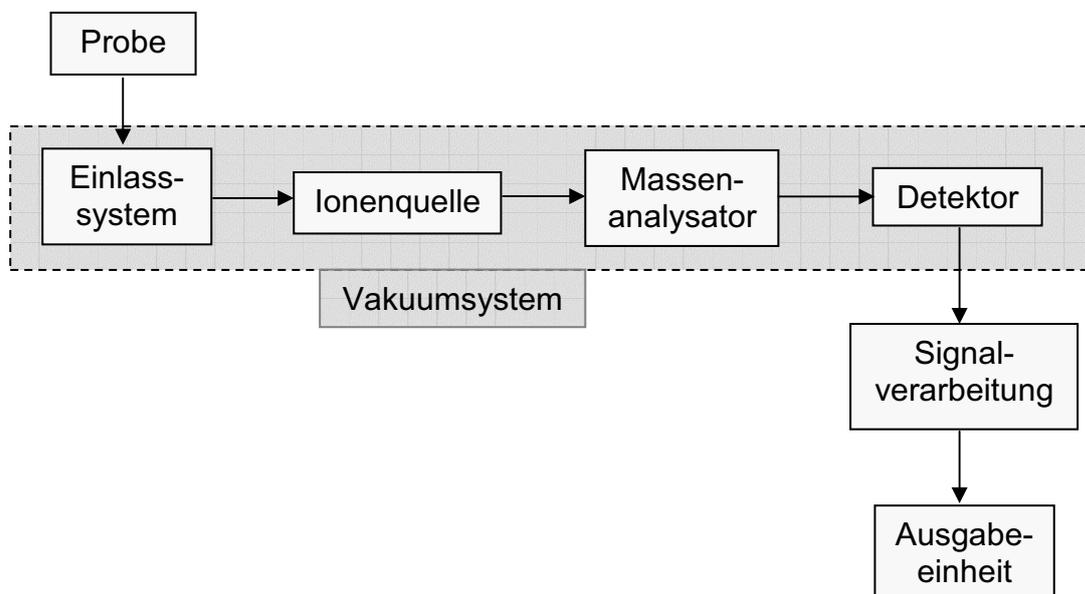
#### 2.4 Verwendete Analyseverfahren

Als Analyseverfahren werden in vorliegender Arbeit zum einen die Massenspektrometrie und zum anderen die Gaschromatographie verwendet.

### 2.4.1 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein physikalisches Analysenverfahren, mit dem die Bestandteile einer Probe qualitativ und quantitativ erfasst werden können. Die Probe wird dabei verdampft und die einzelnen Komponenten im Vakuum ionisiert. Die erzeugten Ionen werden dann z.B. in einem elektrischen Feld nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt.

Ein Massenspektrometer besteht grundsätzlich aus einem Einlasssystem, einer Ionenquelle, einem Massenanalysator, einem Detektor und einer Signalverarbeitung mit einem Ausgabegerät. In Abb. 12 ist eine schematische Darstellung eines Massenspektrometers dargestellt.



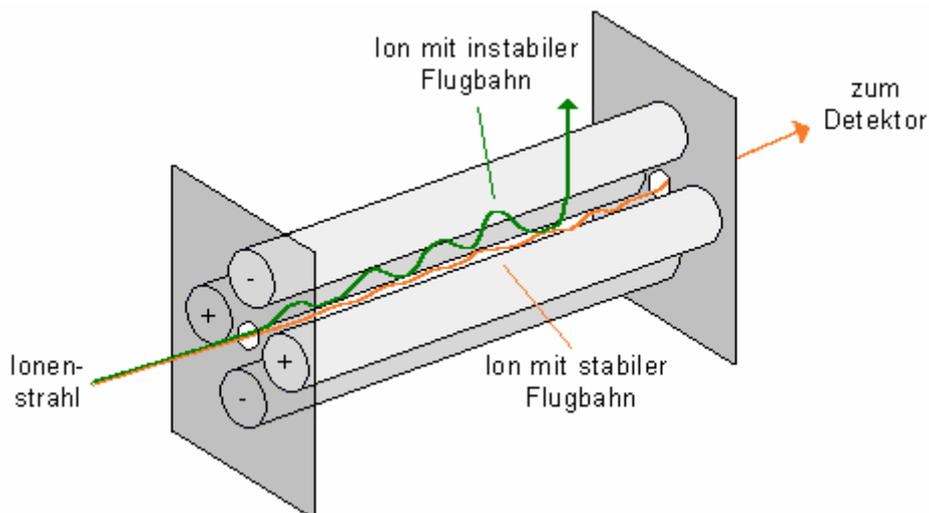
**Abb. 12:** Aufbau eines Massenspektrometers

Das Einlasssystem dient im Allgemeinen dazu, die Probe zu verdampfen und der Ionenquelle in geeigneter Menge zuzuführen. Da in diesem Fall die Probe schon gasförmig vorliegt, wird die Probe direkt zugeführt.

In der Ionenquelle werden die Komponenten der Probe durch Beschuss mit Elektronen (meist 70eV) ionisiert und fragmentiert. Neben der Elektronenstoßionisation, die hier angewendet wird, sind noch weitere Arten der Ionisierung möglich, wie z.B. chemische

Ionisation oder Feldionisation. Das entstehende Fragmentierungsmuster ist abhängig vom Molekülbau und von der jeweiligen Ionisierungsart.

Die gebildeten Ionen werden dann mit Hilfe einer elektrischen Hochspannung zum Massenanalysator hin beschleunigt. In dem verwendeten Massenspektrometer ist das ein Quadrupol-Massenfilter. Dieser besteht aus vier konzentrischen parallel zueinander angeordneten Metallstäben, die als Elektroden dienen. Diese Elektroden sind an eine Gleichspannungsquelle angeschlossen, wobei die jeweils gegenüberliegenden paarweise elektrisch miteinander verbunden sind. Ein Paar ist dabei an einen positiven Pol angeschlossen, das andere Paar an einen negativen Pol. Zusätzlich wird diese Gleichspannung mit einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert, die zwischen den Paaren um  $180^\circ$  phasenverschoben ist. Durch Variation der Spannung und der Frequenz werden Ionen mit gleicher Masse zwischen den Stäben auf bestimmten stabilen Wellenbahnen zum Detektor transportiert, während Ionen mit einer anderen Masse auf die Stabelektroden treffen und dort entladen werden. In Abb. 13 ist ein Quadrupol-Massenfilter dargestellt.



**Abb. 13:** Quadrupol-Massenfilter

Als Detektor dient hierbei eine Kombination aus einem Faraday-Detektor und einem Channeltron-SEM<sup>10</sup>. Beim Faraday-Detektor handelt es sich um einen kleinen Metallbecher, in dem die Ionen gesammelt und entladen werden. Der entstehende Entladungsstrom wird gemessen, verstärkt und als Signal registriert. Im SEM werden die

---

<sup>10</sup> SEM: Secondary Electron Multiplier (Sekundärelektronenvervielfacher SEV)

Ionen auf eine bestimmte Elektrode (Dynode) gelenkt und schlagen dort beim Aufprall Elektronen heraus. Diese Elektronen werden auf weitere Dynoden geleitet und beschleunigt und schlagen dort wiederum Elektronen heraus. Dieser Vorgang setzt sich über mehrere Dynoden fort. Dadurch erzeugt ein Ion bis zu  $10^6$  Elektronen im SEM. Durch diese Detektor-Kombination können wesentlich geringere Ionenströme detektiert werden. Das Massenspektrometer benötigt ein Hochvakuum, da sonst keine dauerhafte Ionisierung und Fokussierung der Ionenstrahlen möglich wäre (*Cammann 2001, Skoog 1996*).

### 2.4.2 Gaschromatographie

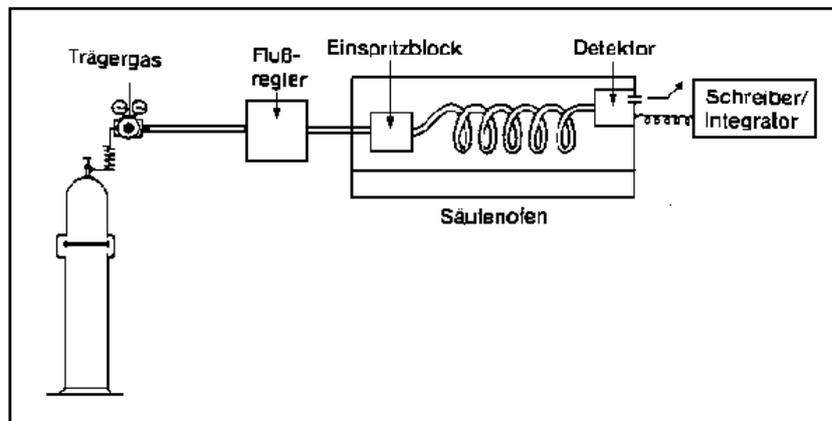
Die Gaschromatographie dient ebenfalls der qualitativen und quantitativen Analyse. Dabei handelt es sich um ein physikalisches Trennverfahren, bei dem die Trennung durch Verteilung der Substanzen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen erfolgt. Eine Phase ist stationär, die andere ist mobil und transportiert die Probe. Die stationäre Phase ist entweder ein Feststoff oder eine dünne Flüssigkeitsschicht, die auf der Innenseite einer Trennsäule aufgebracht ist. Die mobile Phase ist ein Trägergas, wie z.B. Wasserstoff, Helium oder Stickstoff.

Die Trennvorgänge beruhen grundsätzlich auf Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und der stationären Phase. Ist die stationäre Phase ein Feststoff, finden hauptsächlich Adsorptions- und Desorptionsvorgänge der Probenmoleküle an diese Phase statt. Diese Art der Chromatographie zählt zur Adsorptionschromatographie. Ist die stationäre Phase eine Flüssigkeit, dann beruht die Trennung auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Analyten in der stationären und mobilen Phase. Dieser Vorgang folgt bei niedrigen Drücken und Konzentrationen dem Henry-Gesetz (s. Gl. (11)) und wird als Verteilungschromatographie bezeichnet.

Die Wahl der stationären Phase ist demnach von den Eigenschaften der zu trennenden Substanzen abhängig. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Polarität, da davon die auftretenden Wechselwirkungen und die daraus resultierende Trennung abhängen. Bei den Wechselwirkungen zwischen unpolaren Komponenten der Probe und der stationären Phase handelt es sich um van-der-Waals-Kräfte. Bei polaren Verbindungen treten beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf.

Die zu trennenden Substanzen wandern grundsätzlich mit der Geschwindigkeit der mobilen Phase, werden aber durch die auftretenden Wechselwirkungen von der stationären Phase zurückgehalten. Dadurch benötigen sie mehr Zeit, um die Trennsäule wieder zu verlassen. Die Zeit, die eine Substanz zum Passieren der Säule benötigt, wird als Retentionszeit bezeichnet.

Ein Gaschromatograph besteht generell aus einer Trägergasquelle, einem Injektor, einem Säulenofen mit Trennsäule, einem Detektor und einer Ausgabeeinheit. In Abb. 14 ist der Aufbau schematisch dargestellt.



**Abb. 14:** Aufbau eines Gaschromatographen

Bei dem verwendeten Gaschromatographen gelangt die Probe mit Hilfe einer Probenschleife mit einem definierten Volumen von  $250\mu\text{l}$  in den Trägergasstrom und damit in die Trennsäule. Bei den verwendeten Trennsäulen handelt es sich um Kapillarsäulen, deren technische Daten in Kapitel 3.2.2 aufgelistet sind.

Als Detektoren werden ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet.

Der WLD zählt zu den nicht-destruktiven Detektoren und ist konzentrationsabhängig, d.h., das entstehende Signal ist proportional zu der Konzentration des Stoffes. Er spricht auf jede Verbindung an, deren Wärmeleitfähigkeit von der des Trägergases verschieden ist. Als Trägergas kommt entweder Wasserstoff oder Helium zum Einsatz, da deren Wärmeleitfähigkeit 5 – 7mal höher ist als die von anderen Substanzen.

Der WLD besteht aus einem Heizblock, in dem sich eine Messzelle und eine Referenzzelle mit jeweils einem Heizdraht befinden (s. Abb. 15). Durch die Messzelle fließt das Trägergas mit der zu untersuchenden Probe, durch die Referenzzelle nur das reine Trägergas. Es findet also eine Differenzmessung des Messgases zum Trägergas statt. Der Widerstand des Heizdrahts ist temperaturabhängig und die Messung findet über eine Wheatstone-Brücke statt. Gelangt ein Analyt in die Messzelle wird weniger Wärme abgeführt. Dadurch steigen Temperatur und Widerstand an und es wird ein Signal erzeugt.

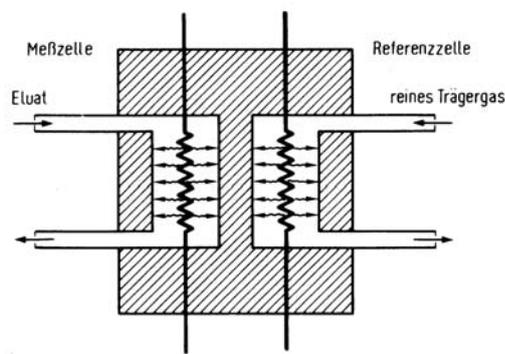
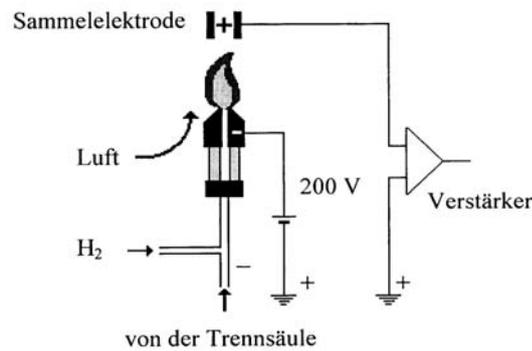


Abb. 15: Wärmeleitfähigkeitszelle

Der FID gehört zu den zerstörenden Detektoren und ist massenstromempfindlich, d.h., das entstehende Signal ist proportional zum Massenstrom.

Das Trägergas mit den zu bestimmenden Substanzen wird mit Wasserstoff und Luft vermischt und in einer Flamme, die sich zwischen zwei Elektroden befindet, verbrannt. Die positiven Ionen werden an der negativ geladenen Düse eingefangen und die korrespondierenden Elektronen an der Sammelelektrode. Dadurch entsteht der Signalstrom, der proportional zu dem Kohlenwasserstoffgehalt der Probe ist. Der FID spricht somit auf alle organischen Stoffe an, die in einer Flamme verbrennt werden können. Permanentgase oder Wasser können damit nicht detektiert werden (*Kolb 2003, Schomburg 1987*).



**Abb. 16:** Flammenionisationsdetektor

Bei dem verwendeten Gaschromatographen sind diese beiden Detektoren in Reihe geschaltet, also gelangt die Probe erst in den WLD und dann in den FID. Für die Bestimmung der Selektivität wird das Konzentrationsverhältnis von Pentan und Argon benötigt. Deshalb können nur die Signale des WLD zur Auswertung herangezogen werden, weil Argon mit dem FID nicht nachgewiesen werden kann. Der FID, der wesentlich empfindlicher ist als der WLD, dient bei der Messung nur zur Kontrolle, da er Signale registrieren kann, deren Konzentration für den WLD zu gering wäre.

### 3. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die verwendete Membrantrennanlage und deren Umbau sowie die durchgeführten Messungen beschrieben. Des Weiteren werden die technischen Daten der Massenspektrometrie und Gaschromatographie dargestellt.

#### 3.1 Anlage zur Membrantrennung

Die im Labor vorhandene Pilotanlage, deren schematischer Aufbau in Abb. 17 dargestellt ist, dient der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (s. Kap. 3.1.2) und der Selektivität von Membranen mit Gas- oder Gas/Dampfgemischen. Die Permeabilität kann mit diesem Aufbau nicht gemessen werden.

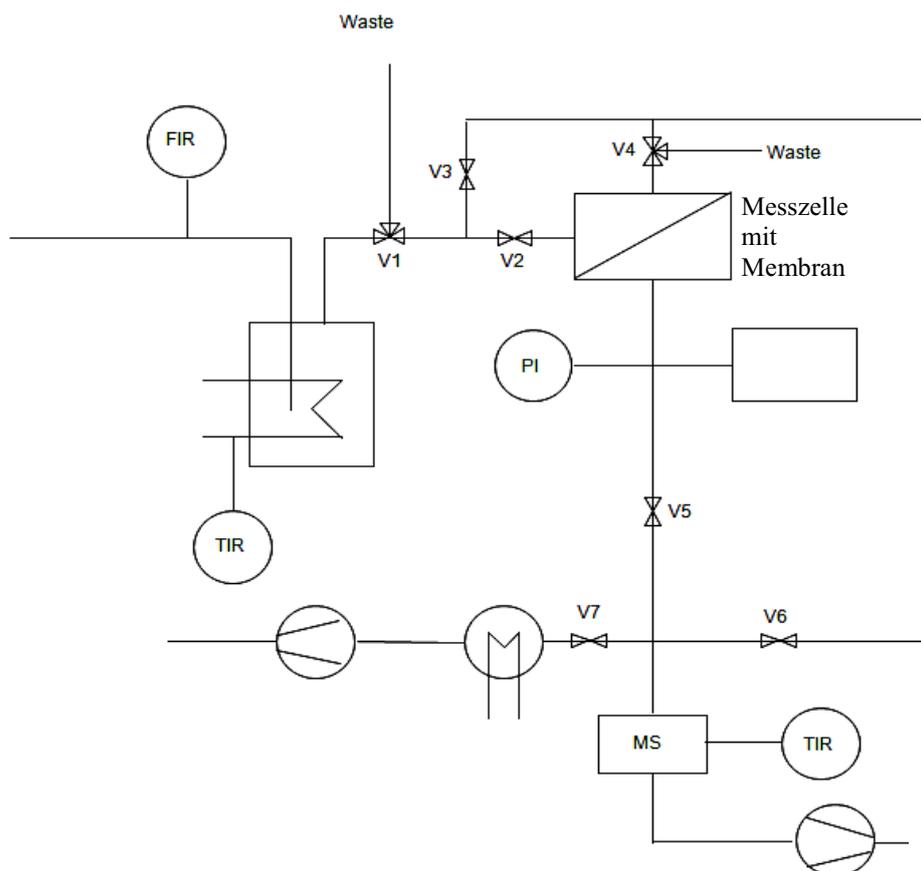


Abb. 17: Darstellung der Membrantrennanlage

V1 und V4 sind 2-Wege-Ventile. Sie können entweder zur Anlage oder zur Atmosphäre geöffnet werden. Die anderen Ventile sind Kugelhahnventile, die entweder offen oder geschlossen sein können.

Zur Erzeugung des Gas/Dampfgemisches wird ein Inertgas, in diesem Fall Argon, durch eine mit einem Lösungsmittel gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Ein definierter Volumenstrom des Inertgases wird über einen Flussregler (FIR) eingestellt.

Das Gas strömt über eine Glasfritte in das Lösungsmittel ein, wodurch eine Sättigung des Gases mit dem Lösungsmittel erreicht wird. Die Gaswaschflasche befindet sich in einem Kryostaten (TIR), mit dem die gewünschte Temperatur eingestellt wird. Mit der Temperatur ändern sich der Partialdruck und damit auch die Zusammensetzung des Gas/Dampfgemisches. Der Partialdruck  $p$  des Lösemittels kann mit Hilfe der Gleichung von Antoine berechnet werden:

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T} \quad (13)$$

Dabei sind A, B und C Stoffkonstanten und T die Temperatur in Kelvin. Der Partialdruck sollte für die Messung zwischen 100 – 200mbar liegen. Um ein Kondensieren in den Rohrleitungen zu vermeiden, muss die Gas/Dampfmischung unter der Raumtemperatur hergestellt werden.

Vor Beginn der Messung muss die Anlage mit der Membran evakuiert werden. Dazu ist das Ventil V1 zur Atmosphäre geöffnet und das Gasgemisch strömt nach außen ab. Alle anderen Ventile (V2, V3, V5, V6 und V7) sind offen und V4 zur Apparatur hin geöffnet. Für die Messung wird Ventil V3 und V6 geschlossen. Ventil V1 wird zur Anlage geöffnet, so dass das Gas/Dampfgemisch über das Ventil V2 zur Membran geleitet wird. Ventil V4 wird zur Atmosphäre geöffnet, so dass das Retentat durch dieses Ventil in die Atmosphäre abgeblasen wird. Die Membran wird permanent überströmt. Von dem Permeat gelangt ein Teil in das Massenspektrometer (MS) und wird dort analysiert. Der Großteil des Permeats wird aber von der Drehschieber-Ölpumpe, die auch die Partialdruckdifferenz (treibende Kraft) erzeugt, in eine Stickstoff-Kühlfalle gesogen, in der das Lösungsmittel abgeschieden wird. Hinter der Messzelle befindet sich ein Drucksensor (PI), mit dem während der

Messung eine Druckerhöhung beobachtet werden kann. Diese Erhöhung des Drucks wird durch den permeierenden Volumenstrom hervorgerufen.

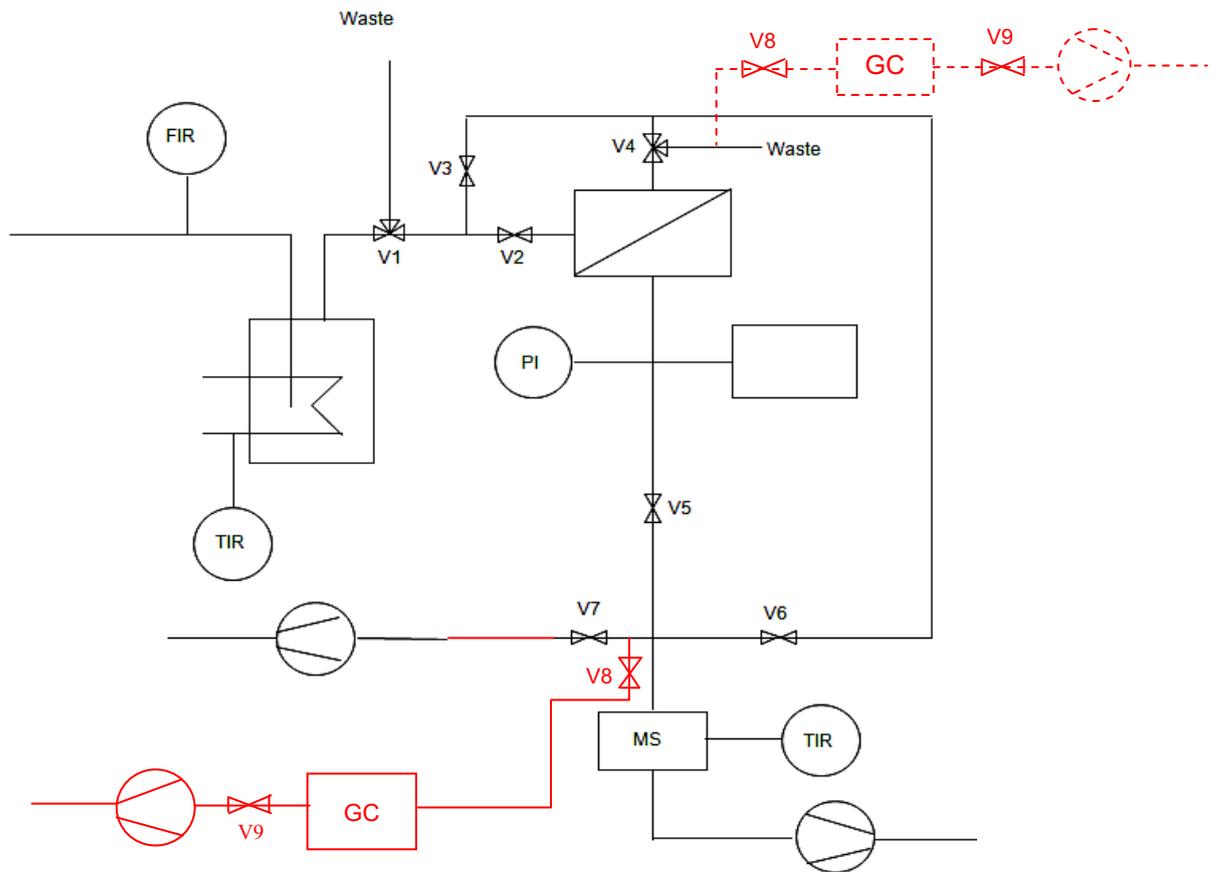
Die Verbindungsleitung zwischen den Ventilen V3 und V6 dient der Feed-Messung. Dabei kann das Gasgemisch an der Messzelle vorbei geleitet werden.

Das Einlasssystem des Massenspektrometers wird auf 100°C temperiert (TIR), damit dort keine Kondensation der Probenbestandteile stattfinden kann.

#### **3.1.1 Umbau der Anlage**

An die Anlage soll ein Gaschromatograph (GC) angeschlossen werden, um die mit dem Massenspektrometer gemessenen Konzentrationsverhältnisse im Gas/Dampfgemisch zu überprüfen. Dazu wird vor das Ventil V7 eine Verbindungsleitung zur Probenschleife des Gaschromatographen mit einem weiteren Ventil V8 eingebaut. Dieses Ventil V8 ist ein Nadelventil, mit dem der Volumenstrom geregelt werden kann. Für die GC-Messung wird eine wesentlich größere Probenmenge wie für die MS-Messung benötigt. Deshalb sollte bei einem Permeatdruck zwischen 10 – 100mbar gemessen werden können. Da die Drehschieberpumpe ein sehr starkes Vakuum ( $<10^{-4}$  mbar) erzeugt, wird diese durch eine Membranpumpe ausgetauscht, die einen Enddruck von ca. 2mbar erreicht. Ebenfalls kann die Kühlfalle entfernt werden, da die Membranpumpe durch Lösungsmitteldämpfe nicht beschädigt wird. Hinter die Probenschleife des GC wird ebenfalls eine Membranpumpe geschaltet, um die Gas/Dampfgemische von der Anlage in die Probenschleife zu ziehen. Vor dieser Membranpumpe befindet sich zur Regulierung ein weiteres Nadelventil V9.

In Abb.18 ist der schematische Aufbau der Anlage mit den vorgenommenen Veränderungen (in rot) dargestellt. Die durchgehenden Linien zeigen den Aufbau zur Messung, die gestrichelten Linien den Aufbau zur Feed-Messung.



**Abb. 18:** Darstellung der Anlage nach den Veränderungen (rot)

Da anfangs keine konstanten Messwerte bei den Feed-Messungen erzielt werden konnten, wird eine zweite Gaswaschflasche in Reihe geschaltet und in den Kryostaten positioniert. Dadurch wird eine bessere Sättigung und damit konstantere Zusammensetzung des Gas/Dampfgemisches erreicht.

#### 3.1.2 Time-Lag-Methode

Bei der Time-Lag-Methode handelt es sich um ein weit verbreitetes Verfahren, mit dem der Diffusionskoeffizient und der Permeabilitätskoeffizient bestimmt werden können. Dabei darf die Membran vor Beginn der Messung nicht mit dem untersuchten Gas in Kontakt kommen, was durch Evakuierung der Anlage realisiert wird. Dadurch wird gewährleistet, dass die Konzentration auf der Hochdruck- sowie auf der Niederdruckseite der Membran gleich Null ist. Der Gasvolumenstrom, der bei der Messung in die geschlossene Messzelle eintritt, wird konstant gehalten. Hinter der Membran wird ein

Druckanstieg beobachtet, der dem Gasvolumen, das durch die Membran diffundiert proportional ist.

Zur Ermittlung der Koeffizienten trägt man das Gasvolumen im Permeat als Funktion der Zeit auf und integriert über die Messdauer. In Abb.19 ist der typische Kurvenverlauf dargestellt, der zwei verschiedene Bereiche zeigt. Zum einen die Anlaufphase, in der das Gas durch die Membran diffundiert. Zum anderen der stationäre Zustand, in dem ein linearer Zusammenhang besteht und sich ein Gleichgewicht an den Grenzflächen zwischen Gas und Membran eingestellt hat.

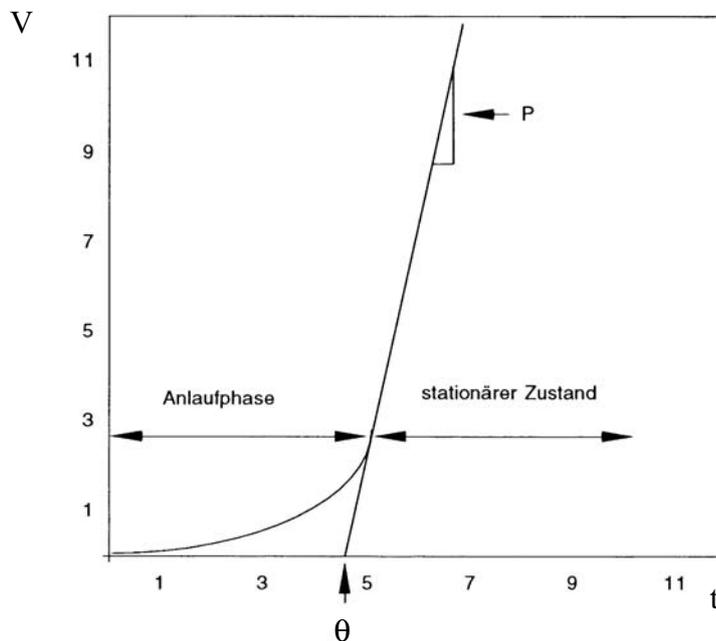


Abb. 19: schematisches Zeitverzögerungsdiagramm (time-lag)

Durch Extrapolation der Geraden auf die Abszisse kann der sogenannte Time-Lag  $\theta$  bzw. die Zeitverzögerung ermittelt werden. Unter Verwendung der Formel von Daynes-Barrer (14) kann der Diffusionskoeffizient  $D$  berechnet werden, wobei  $\delta$  die Membrandicke ist.

$$D = \frac{\delta^2}{6\theta} \quad (14)$$

Vorraussetzung für diese Berechnung ist allerdings, dass der Diffusionskoeffizient eine Konstante, die Membran zu Beginn der Messung vollständig evakuiert ist und das Gleichgewicht erhalten bleibt.

Der Permeabilitätskoeffizient kann aus der Steigung des linearen Bereiches, der steady-state Region, ermittelt werden (*Budd 2008, Buschatz 1998, Mulder 1996*).

## 3.2 Technische Daten

### 3.2.1 Massenspektrometrie

Bei dem verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein Quadrupolmassenspektrometer Prisma<sup>TM</sup> QMS 200 der Firma Pfeiffer Vacuum. Die Datenerfassung am Computer erfolgt mit dem Programm Quadstar 422.

In nachfolgender Tabelle sind einige technische Daten des Massenspektrometers aufgeführt.

Detektor	C-SEM/Faraday
Betriebsdruck max.: C-SEM	$1 \cdot 10^{-5}$ mbar
Betriebsdruck max.: Faraday	$1 \cdot 10^{-4}$ mbar
Empfindlichkeit für Ar: C-SEM	200 A/mbar
Empfindlichkeit für Ar: Faraday	$3 \cdot 10^{-4}$ A/mbar
Nachweisgrenze min.: Faraday	$1 \cdot 10^{-11}$ mbar
Auflösung, einstellbar bei 10 % Peakhöhe	0,5-2,5 amu
Messgeschwindigkeit: MID	10 ms - 60 s/amu

**Tabelle 2:** Daten des Massenspektrometers

Alle Messungen werden im Multi Ion Detection (MID) Modus ausgeführt. Dabei werden kontinuierlich, im Abstand von wenigen Sekunden, alle Massen der relevanten Verbindungen gemessen. Dabei handelt es sich um Argon, Methanol, Ethanol und Pentan. Später wurden noch die Massen von Stickstoff und Sauerstoff in die Messungen mit aufgenommen, um ein eventuell auftretendes Leck, durch das Luft in die Anlage gelangt,

zu registrieren. Für jedes Element wurde die intensivste Linie ihres Massenspektrums zur Messung herangezogen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Verbindungen und ihr Masse-Ladungs-Verhältnis, bei dem gemessen wurde, aufgelistet. Die dazugehörigen Massenspektren befinden sich im Anhang A1.

	Stickstoff	Ethanol/Methanol	Sauerstoff	Argon	Pentan
m/z	28	31	32	40	43

**Tabelle 3:** Masse-Ladungs-Verhältnisse der gemessenen Verbindungen

#### 3.2.2 Gaschromatographie

Bevor der GC an die Anlage angeschlossen wird, muss er zunächst in Betrieb genommen werden. Dazu wird er an die benötigten Gasleitungen (Helium, Wasserstoff, Luft) angeschlossen. Da der GC einige Jahre nicht verwendet wurde, wird der Injektor ausgebaut, der Injektorliner gereinigt und das Septum ausgetauscht. Anschließend werden die Trennsäulen eingebaut und die Trägergasflüsse gemessen und eingestellt. Es werden verschiedene Ofentemperaturen und WLD-Parameter ausprobiert, um die Trennung zu optimieren und die Empfindlichkeit zu steigern. Die endgültigen Messparameter sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Bei dem verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um einen GC Top 8000 der Firma CE Instruments. Die wichtigsten Daten und die Messbedingungen sind in folgender Tabelle dargestellt.

Trennsäule	DB 1 Länge 30m Innendurchmesser 0,53mm Filmdicke 5µm
Referenzsäule	GSQ Länge 30m Innendurchmesser 0,53mm Filmdicke N/A
Trärgas	Helium
Trärgasfluss	15 ml/min
Make-up-Gasfluss	15 ml/min
Injektortemperatur	120°C
Ofentemperatur	120°C
WLD-Block	170°C
WLD-Filamente	310°C
FID	180°C
Probenschleife	250 µl
Probenahme	30s
Auswertesystem	ChromCard

**Tabelle 4:** Daten des Gaschromatographen

Bei der Trennsäule DB1 der Firma J&W Scientific handelt es sich um eine unpolare Trennsäule, bei der die stationäre Phase aus Dimethylpolysiloxan besteht. Bei der Referenzsäule GSQ, ebenfalls von J&W Scientific, handelt es sich um eine Säule mit sehr geringer Polarität. Die stationäre Phase besteht aus Aluminiumoxid, das mit Kaliumchlorid deaktiviert wurde.

### 3.3 Durchgeführte Messungen

Im folgenden Kapitel wird die Durchführung der verschiedenen Membranmessungen beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

Damit der Diffusionskoeffizient einer Membran berechnet werden kann, muss zunächst die Filmdicke bestimmt werden. Die Messung wird mit dem Schichtdickenmessgerät Deltascope MP2C der Firma Fischer durchgeführt. Dieses Gerät misst mit einer magnetinduktiven Methode. Das ist ein elektromagnetisches Verfahren, mit dem die Dicke von nicht magnetischen Schichten auf magnetischen Trägermaterialien gemessen werden kann. Dazu legt man die Membran auf eine magnetische Oberfläche und bestimmt mit der Messsonde des Geräts die Schichtdicke an verschiedenen Stellen der Membran. Der Mittelwert aus diesen Messungen wird automatisch vom Gerät gebildet. In diesem Fall wurde bei jeder Membran an jeweils 15 Stellen gemessen. Dieser Vorgang wird 6fach wiederholt und der Mittelwert für die weiteren Berechnungen verwendet. Eine Tabelle mit den ermittelten Schichtdicken und den Mittelwerten befindet sich in Anhang A2.

#### **3.3.1 Membranmessungen mit Methanol**

##### **3.3.1.1 Durchführung**

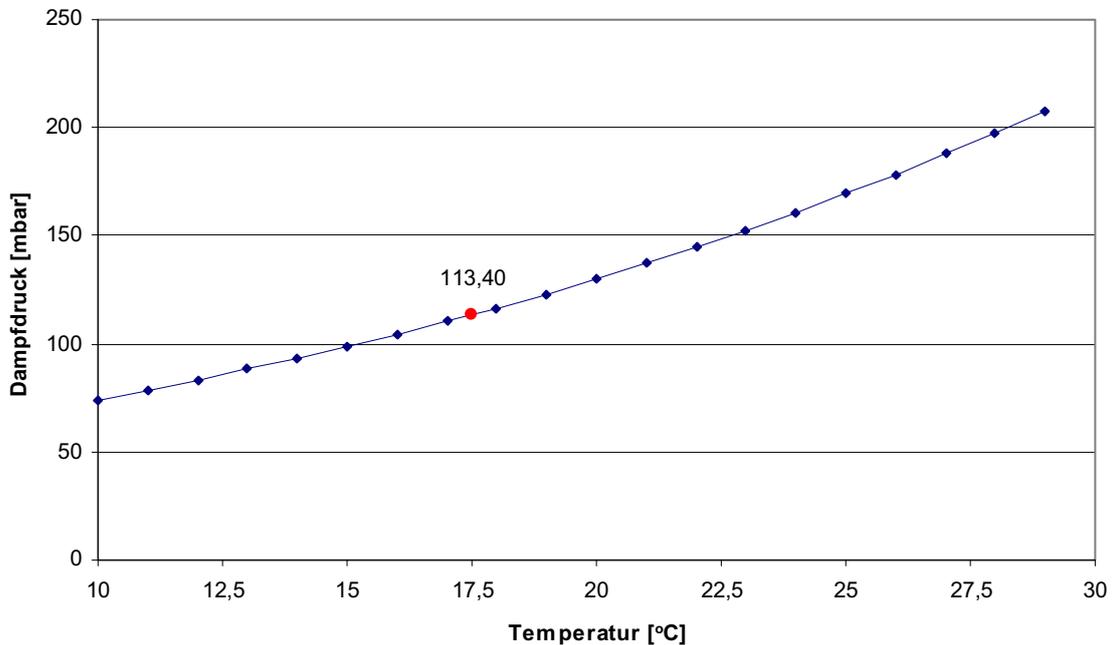
Zu Beginn werden Filme aus verschiedenen Copolymeren mit einem Methanol/Argon-Gemisch untersucht. Die verschiedenen Filme bestehen aus den Polymeren PIM1-CO1, PIM1-CO2, PIM1-CO4 und PIM1-CO6. Aus dem Copolymer PIM1-CO1 werden fünf verschiedene Filme mit unterschiedlichem Comonomeranteil (10%, 20%, 30%, 40%, 50%) gemessen werden.

Vor der Messung wird die Anlage mit der Membran in der Messzelle evakuiert. Dabei ist zu beachten, dass erst ein Vakuum an die Unterseite der Membran angelegt wird und dann an die Oberseite. Im entgegengesetzten Fall würde die Membran nur durch den O-Ring in der Messzelle gehalten und könnte beschädigt oder aus dem O-Ring gezogen werden. Dazu muss das Ventil V6 geschlossen sein, wenn die Membran evakuiert wird.

Die Evakuierungszeit richtet sich nach dem Time-Lag. Beim Evakuieren wird nicht nur vorhandenes Gas aus der Anlage entfernt, sondern auch in der Membran vorhandene Gase oder kondensierte Dämpfe, die die Messung erheblich stören würden. Um sicher zu gehen, dass kein Gas oder Dampf mehr vorhanden ist, entspricht die Evakuierungszeit dem 6-fachen Time-Lag.

Bevor man mit der Messung beginnt, wird Argon einige Minuten durch die Gaswaschflasche mit Methanol geleitet, damit sich das Gas mit dem Methanol-Dampf sättigen kann. Dieses Gemisch wird durch das Ventil V1 in die Außenluft abgeblasen. Die Ventile V3 und V6 werden geschlossen, damit das gesamte Gas/Dampfgemisch zur Feedseite der Membran gelangen kann. Die Messung wird gestartet indem man gleichzeitig das Ventil V1 öffnet und V4 zur Atmosphäre öffnet. Die Messwerte werden kontinuierlich vom Massenspektrometer aufgezeichnet. Die Evakuierungszeit vor jeder Messung beträgt ca. 60 Minuten. Es wird eine Dreifachmessung durchgeführt und jeweils bis zu einem stationären Zustand gemessen.

Das Methanol wird bei der Messung auf 17,5°C temperiert. Bei dieser Temperatur liegt man unterhalb der Raumtemperatur und das Methanol hat einen ausreichend hohen Dampfdruck von 113,4mbar (s. Abb. 20). Das zur Berechnung nötige Feed-Verhältnis (Methanol/Argon) liegt aus früheren Messungen am Institut vor und konnte davon übernommen werden. Dieser Wert beträgt 0,106.

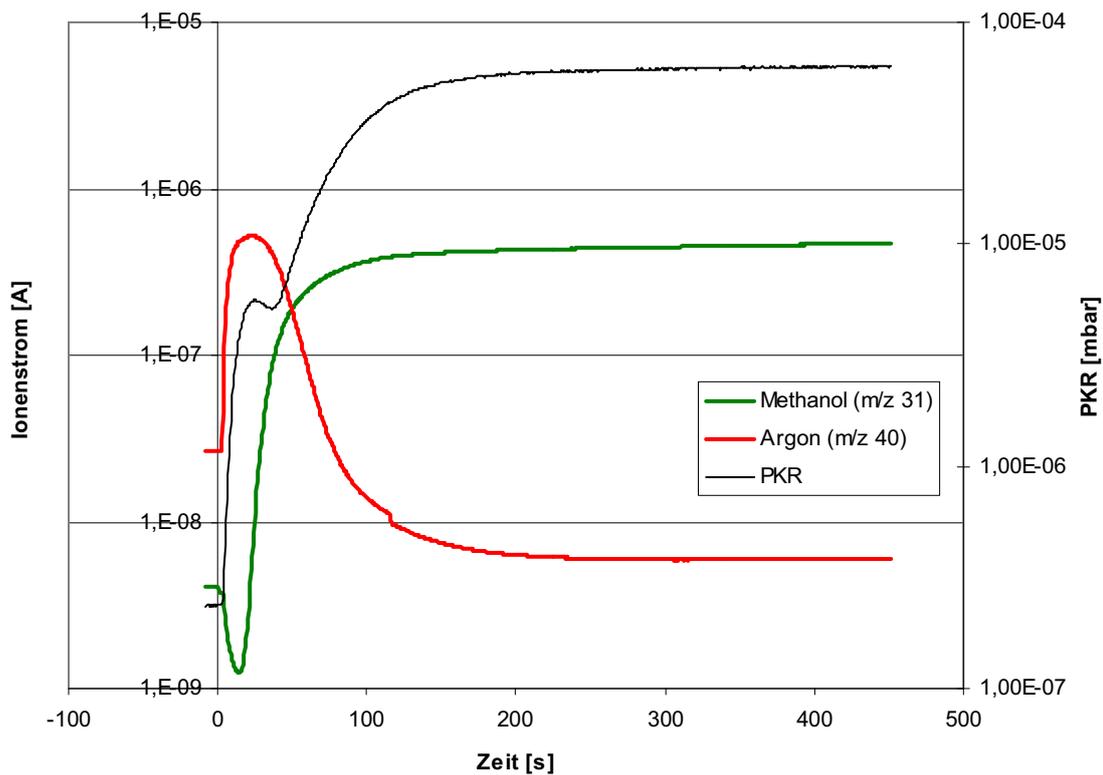


**Abb. 20:** Dampfdruckkurve von Methanol (10°C bis 30°C)

Die Dampfdruckkurve wurde mit Hilfe der Antoine-Gleichung (13) berechnet. Dabei sind die Stoffkonstanten  $A = 5,20409$ ,  $B = 1581,341$  und  $C = -33,5$  (*NIST 2008a*). Diese Werte gehen auf Ambrose und Sprake (1970) zurück und sind gültig zwischen  $288,0 - 356,83\text{K}$ , das entspricht  $14,85 - 83,68^\circ\text{C}$ .

### 3.3.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Den typischen Verlauf der Messwerte bei einer Membran mit intrinsischer Mikroporosität zeigt Abb. 21, der nur bei diesen Membranen beobachtet werden kann. In diesem Fall ist eine ‚inverse‘ Selektivität zu beobachten. Bei Silikonmembranen würden beispielsweise die Signale von Argon und Methanol beide ansteigen, wobei Argon aufgrund seiner besseren Diffusion das höhere Signal verursachen würde.



**Abb. 21:** Verlauf der Messwerte einer Membranmessung (PIM1-CO1-20) mit Methanol

In dieser Abbildung sind die Methanol- und Argonsignale sowie der Druck innerhalb des Massenspektrometers (PKR) dargestellt. Das Argonsignal steigt unmittelbar an, da Argon

sehr schnell durch die Membran diffundieren kann. Allerdings fällt das Signal aber auch relativ schnell wieder, während das Methanolsignal zu steigen beginnt. Das Methanol kondensiert in dem freien Volumen und behindert dadurch das Argon bei der Diffusion durch die Membran. Hat sich ein Gleichgewicht (parallele Signale) eingestellt, kann die Messung beendet werden.

Auffällig bei diesem Kurvenverlauf ist, dass das Methanolsignal zu Beginn der Messung abfällt. Das könnte bedeuten, dass vor der Messung ein geringer Anteil an Methanol in der Anlage vorhanden ist. Eine andere Erklärung wäre, dass das Methanolsignal durch den Anstieg des Betriebsdrucks kleiner wird. Auch der sehr starke Abfall des Argonsignals unter den Anfangswert ist zweifelhaft. Das könnte ebenfalls mit dem starken Druckanstieg zusammen hängen. Da der Endwert des Drucks mit fast  $10^{-4}$  mbar an die Grenze des maximalen Betriebsdrucks gelangt, scheint diese Erklärung plausibel.

Für die Berechnung der Selektivität nach Gleichung (5) wird das Verhältnis von Methanol zu Argon im Permeat nach der Gleichgewichtseinstellung gebildet. In dem dargestellten Spektrum laufen die Signale am Ende der Messung annähernd parallel. Das Methanolsignal steigt jedoch weiterhin minimal an und folglich ist die Gleichgewichtseinstellung noch nicht völlig abgeschlossen. Dieser geringe Anstieg macht aber keinen signifikanten Unterschied in der Selektivität aus, weshalb die Messung an dieser Stelle beendet wurde.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird die Time-Lag-Methode (s. Kap. 3.1.2) verwendet. Dazu trägt man den Ionenstrom, der dem Gasvolumen im Permeat proportional ist, als Funktion der Zeit auf und integriert über die Messdauer. Die zu dem obigen Spektrum (Abb. 21) gehörenden Time-Lag-Diagramme sind in den folgenden Abbildungen 22 und 23 dargestellt.

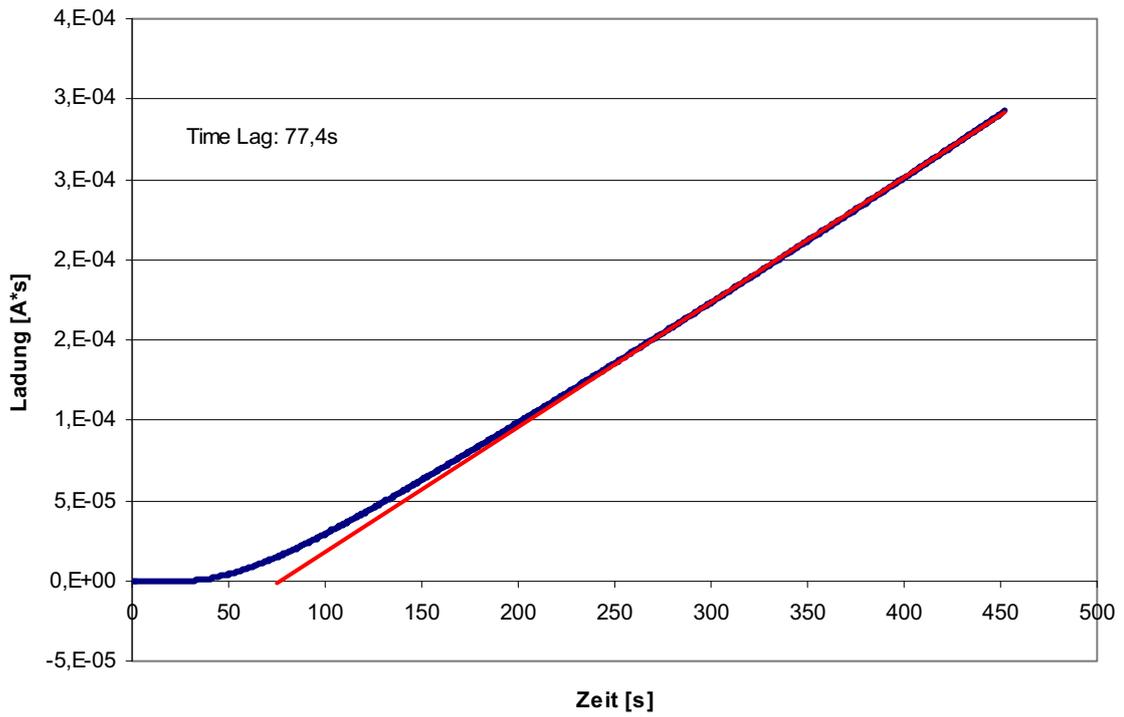


Abb. 22: Time-Lag-Diagramm Methanol (PIM1-CO1-20)

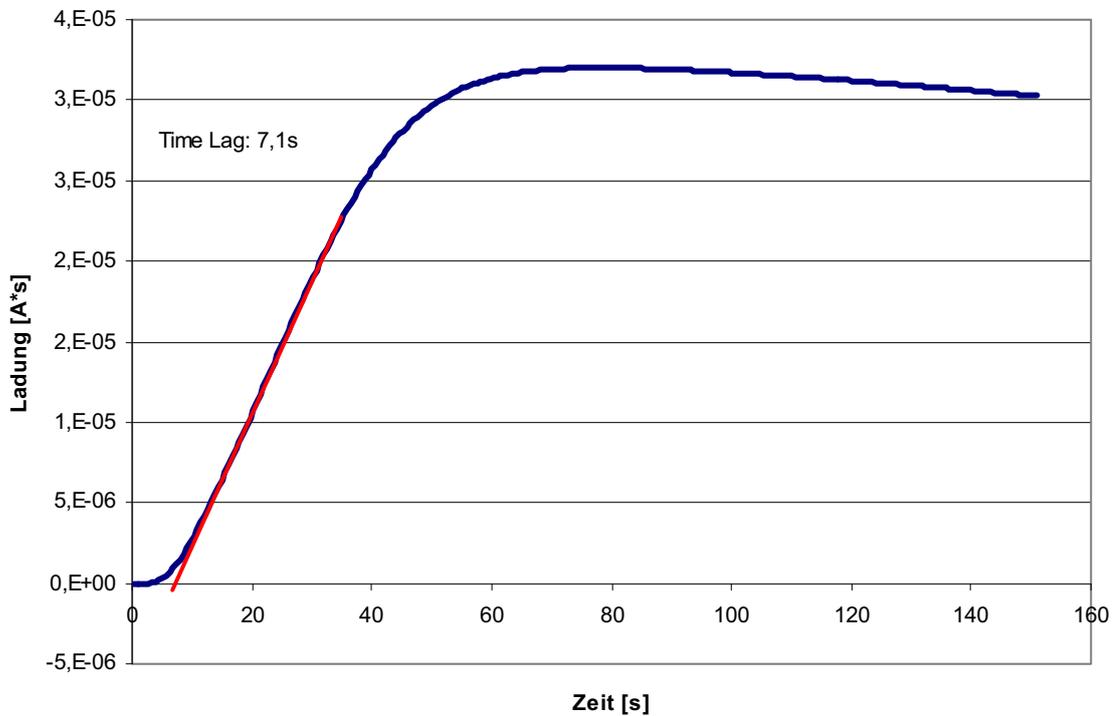


Abb. 23: Time-Lag-Diagramm Argon (PIM1-CO1-20)

Es wird ersichtlich, dass das Argon einen sehr kleinen Time-Lag besitzt, während Methanol mehr Zeit benötigt, um durch die Membran zu diffundieren.

In folgender Tabelle werden die Selektivitäten, die Diffusionskoeffizienten und Time-Lags der gemessenen Membranen dargestellt.

Polymer	Filmdicke [µm]	Selektivität MeOH/Ar	Time Lag [s] MeOH	Diff.koeff. [m <sup>2</sup> /s] MeOH	Time Lag [s] Ar	Diff.koeff. [m <sup>2</sup> /s] Ar
PIM1-CO1-10	183,8	637	299,0	1,88E-11	34,9	1,62E-10
		692	226,7	2,48E-11	22,4	2,51E-10
		670	229,2	2,46E-11	22,4	2,52E-10
PIM1-CO1-20	109,7	790	106,3	1,88E-11	11,5	1,74E-10
		739	77,4	2,59E-11	7,1	2,83E-10
		696	74,4	2,69E-11	6,1	3,27E-10
PIM1-CO1-30	132,5	807	189,8	1,54E-11	29,0	1,01E-10
		829	124,6	2,35E-11	11,9	2,47E-10
		802	118,8	2,46E-11	11,9	2,45E-10
PIM1-CO1-40	85,1	609	48,5	2,49E-11	6,1	1,97E-10
		617	46	2,63E-11	5,1	2,36E-10
		680	48,7	2,48E-11	5,8	2,08E-10
PIM1-CO1-50	183,4	711	214,4	2,62E-11	19,2	2,92E-10
		705	174,7	3,21E-11	12,0	4,66E-10
		692	172,7	3,25E-11	12,7	4,43E-10

**Tabelle 5:** Ergebnisse der Methanoldmessung

Vergleicht man jeweils den ersten Messwert des Time-Lags jeder Membran mit den anderen beiden, so wird deutlich dass dieser immer größer ist und folglich der Diffusionskoeffizient jeweils niedriger. Das deutet darauf hin, dass sich die Membran bei der Messung verändert. Durch den Kontakt mit Methanol beginnt die Membran zu quellen und wird dadurch für die permeierenden Komponenten durchlässiger. Auch durch die angewendete, lange Evakuierungszeit kann die Membran nicht in ihren Ausgangszustand zurückgebracht werden.

PIM1-CO1-40 ist die einzige Membran bei der das nicht der Fall ist, was sich aber auch auf die sehr geringe Filmdicke zurückführen lässt. Je dünner der Film ist, umso kleiner werden auch die Diffusionskoeffizienten sowie die Time-Lags. Aber auch die Quellvorgänge kommen nicht so sehr zum Tragen. Um diese Vermutung zu bestätigen, sollte die Messung mit einer dickeren Membran wiederholt werden, wofür im Rahmen dieser Arbeit keine Zeit blieb.

Die Time-Lags der Membranen untereinander sind schwer miteinander zu vergleichen, da diese unter anderem von der Filmdicke abhängen. Daher lassen sich am besten die Time-Lags der Filme aus PIM1-CO1-10 und PIM1-CO1-50 miteinander vergleichen, da sie in etwa die gleiche Dicke haben.

Zum Vergleich eignen sich die Diffusionskoeffizienten wesentlich besser, da bei deren Berechnung die Membrandicke mit einbezogen wird. Die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Membranen liegen in derselben Größenordnung, nehmen aber deutlich ab einem Copolymeranteil von 50% zu. Daraus wird ersichtlich, dass der Copolymeranteil auch einen Einfluss auf die Trennung hat. Bei dem Film mit 50% Anteil des Copolymers ist der Time-Lag kleiner und somit der Diffusionskoeffizient höher als bei dem Film mit 10% Copolymeranteil. Das lässt darauf schließen, dass das Copolymer die Diffusion durch die Membran erhöht.

Die ermittelten Selektivitäten sind relativ hoch im Vergleich zu späteren Messungen mit anderen Lösungsmitteln (s. Kap. 3.3.2, 3.3.4). Diese Werte unterliegen relativ großen Schwankungen, da die Genauigkeit bei diesen Messungen nicht besonders hoch ist. Allerdings ist auch nur die Größenordnung der erreichbaren Selektivität von Bedeutung.

Ausser PIM1-CO1 wurden noch andere Copolymerfilme gemessen. Dabei handelt es sich um die Copolymere PIM1-CO2-10, PIM1-CO4-50 und PIM1-CO6-30. Diese Filme sind bei den Messungen gerissen und konnten somit den Messbedingungen nicht standhalten. Durch die eingeführten Comonomere wurde anscheinend die mechanische Stabilität der Filme verändert.

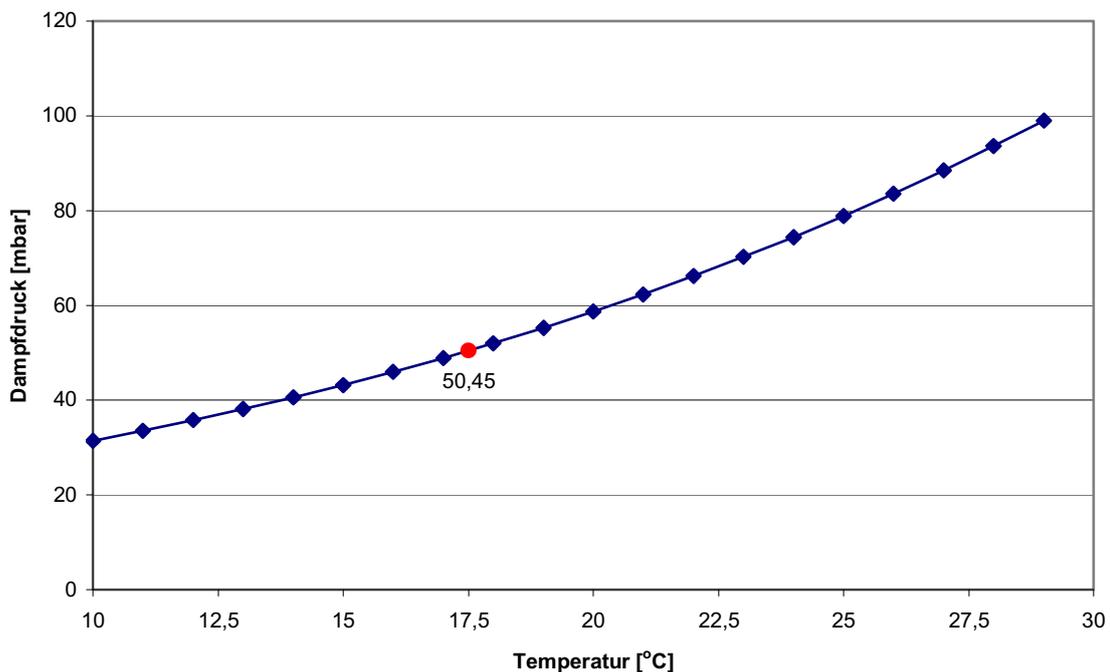
### **3.3.2 Membranmessung mit Ethanol**

#### **3.3.2.1 Durchführung**

Die Messung einer PIM1-CO1-50 Membran findet wie unter Kap. 3.3.1 beschrieben statt und Ethanol wird ebenfalls auf 17,5°C temperiert. Der Dampfdruck von Ethanol (50,5mbar) ist bei dieser Temperatur etwa nur halb so hoch wie für Methanol. Man sollte aber mit der Temperatur unterhalb der Raumtemperatur bleiben, um Kondensation von

Ethanol in den Rohrleitungen zu vermeiden. Die Evakuierungszeit beträgt hierbei 80 Minuten, da Ethanol einen größeren Time-Lag als Methanol besitzt. Es wird ebenfalls eine Dreifachmessung durchgeführt.

Die Dampfdruckkurve von Ethanol ist in Abb. 24 dargestellt. Das zur Berechnung nötige Feed-Verhältnis (Methanol/Argon) liegt aus früheren Messungen am Institut vor und konnte davon übernommen werden. Dieser Wert beträgt 0,0506.

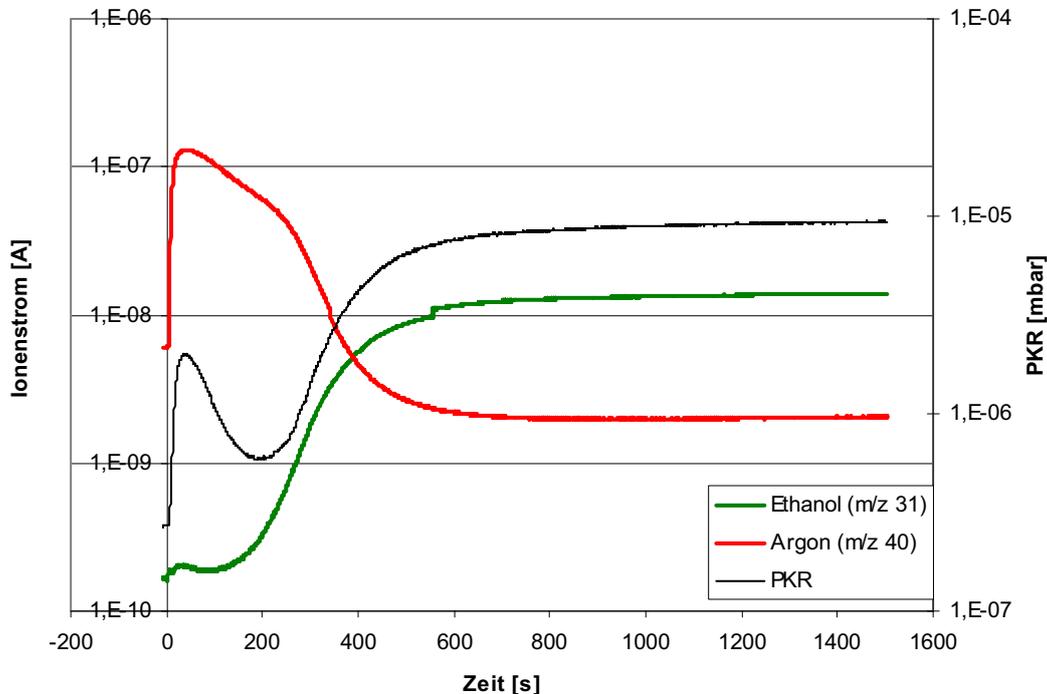


**Abb. 24:** Dampfdruckkurve von Ethanol (10°C bis 30°C)

Die Dampfdruckkurve wurde mit Hilfe der Antoine-Gleichung (13) berechnet. Dabei sind die Stoffkonstanten  $A = 5,37229$ ,  $B = 1670,409$  und  $C = -40,191$  (*NIST 2008b*). Diese Werte gehen auf Kretschmer und Wiebe (1949) zurück und sind gültig zwischen 273 – 351,70K, das entspricht 0 – 78,7°C.

## 3.3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Messwertverteilung der Membranmessung mit Ethanol wird in Abb. 25 dargestellt.



**Abb. 25:** Verlauf der Messwerte einer Membranmessung (PIM1-CO1-50) mit Ethanol

Der Kurvenverlauf ähnelt dem Kurvenverlauf der Methanoldmessung. Allerdings steigt das Argonsignal hierbei wesentlich höher an als das Ethanolsignal. Auch die Form des Argonsignals ist nicht mehr so symmetrisch wie bei der Messung mit Methanol. Das Ethanolsignal beginnt erst zu steigen, wenn das Argonsignal schon ziemlich weit gefallen ist. Das Ethanol kondensiert, wie auch das Methanol, in dem freien Volumen und sorgt dafür, dass die Diffusion des Argons durch die Membran erschwert bzw. verlangsamt wird. Ethanol benötigt wesentlich mehr Zeit als Methanol, um durch die Membran zu diffundieren, obwohl das Molekül nur um eine Methylgruppe größer ist. Jedoch steigt durch diese Methylgruppe die Molekülmasse und die Molekülgröße erheblich an (in etwa um die Hälfte).

Auch hierbei sinkt das Argonsignal unter seinen Anfangswert, was wieder auf den zu hohen Betriebsdruck zurückzuführen ist. Der Diffusionskoeffizient wird auch bei dieser Messung mit der Time-Lag-Methode bestimmt.

Die Time-Lag-Diagramme sind in den folgenden Abb. 26 und 27 dargestellt.

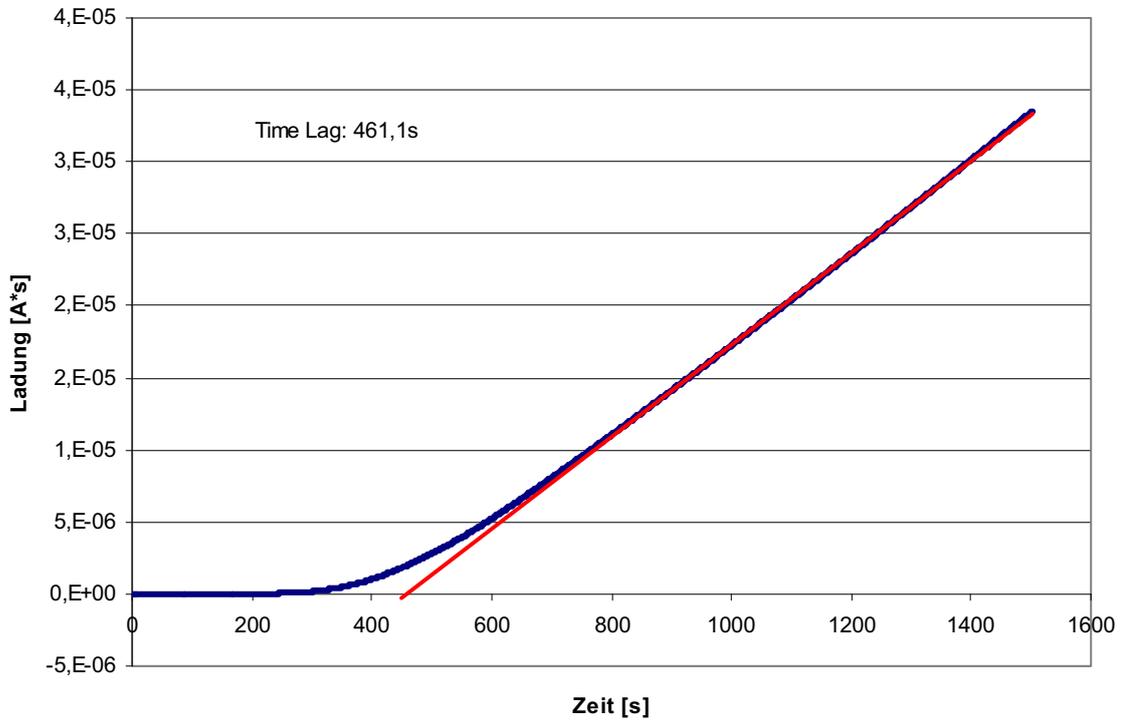


Abb. 26: Time-Lag-Diagramm Ethanol (PIM1-CO1-50)

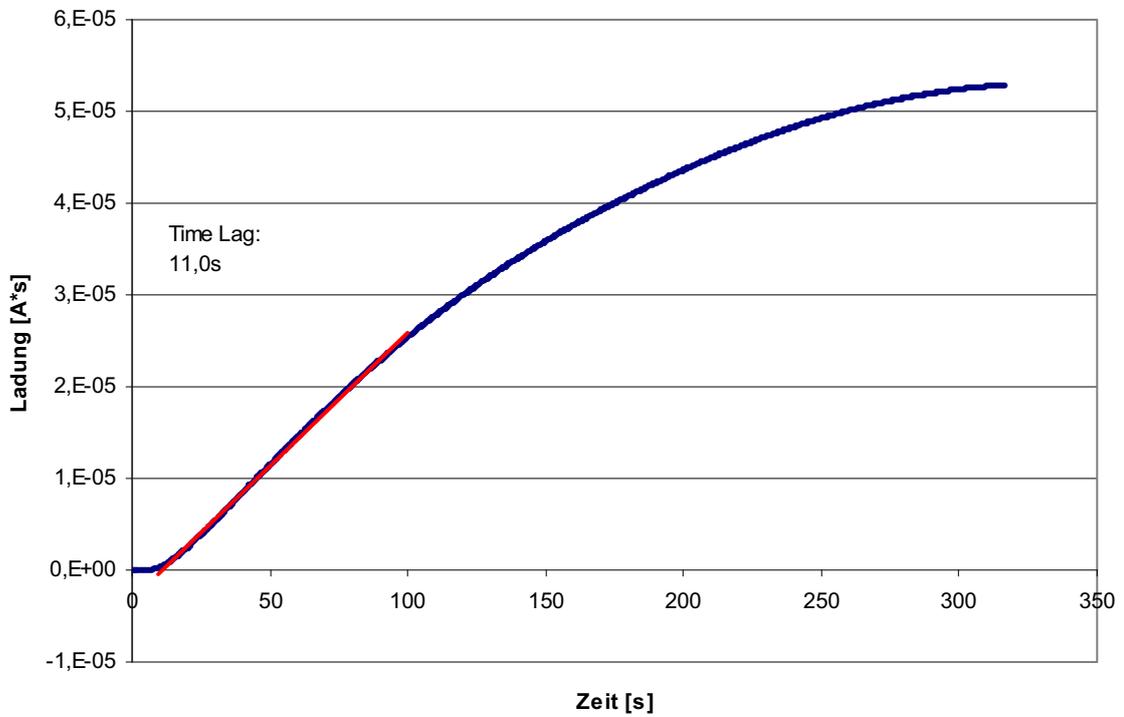


Abb. 27: Time-Lag-Diagramm Argon (PIM1-CO1-50)

In folgender Tabelle werden die Selektivitäten, Diffusionskoeffizienten und Time-Lags der gemessenen Membranen dargestellt.

Polymer	Filmdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Selektivität	Time Lag [s]	Diff.koeff. [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	Time Lag [s]	Diff.koeff. [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
		EtOH/Ar	EtOH	EtOH	Ar	Ar
PIM1-CO1-50	197,3	161	658,9	8,13E-12	17,5	3,06E-10
		152	529,6	1,23E-11	10,9	5,96E-10
		134	461,1	1,41E-11	11,0	5,90E-10

**Tabelle 6:** Ergebnisse der Ethanolmessung

Auch bei der Ethanolmessung ist bei der ersten Messung ein höherer Time-Lag und niedrigerer Diffusionskoeffizient zu beobachten. Das lässt sich ebenfalls auf eine Quellung des Membranmaterials zurückführen.

Die Werte der Selektivität unterliegen auch bei Ethanol gewissen Schwankungen. Vergleicht man die Methanol- mit der Ethanolmessung, wird deutlich, dass Methanol höhere Diffusionskoeffizienten besitzt und auch eine weitaus höhere Selektivität (4-5fache) mit Methanol erreicht werden kann.

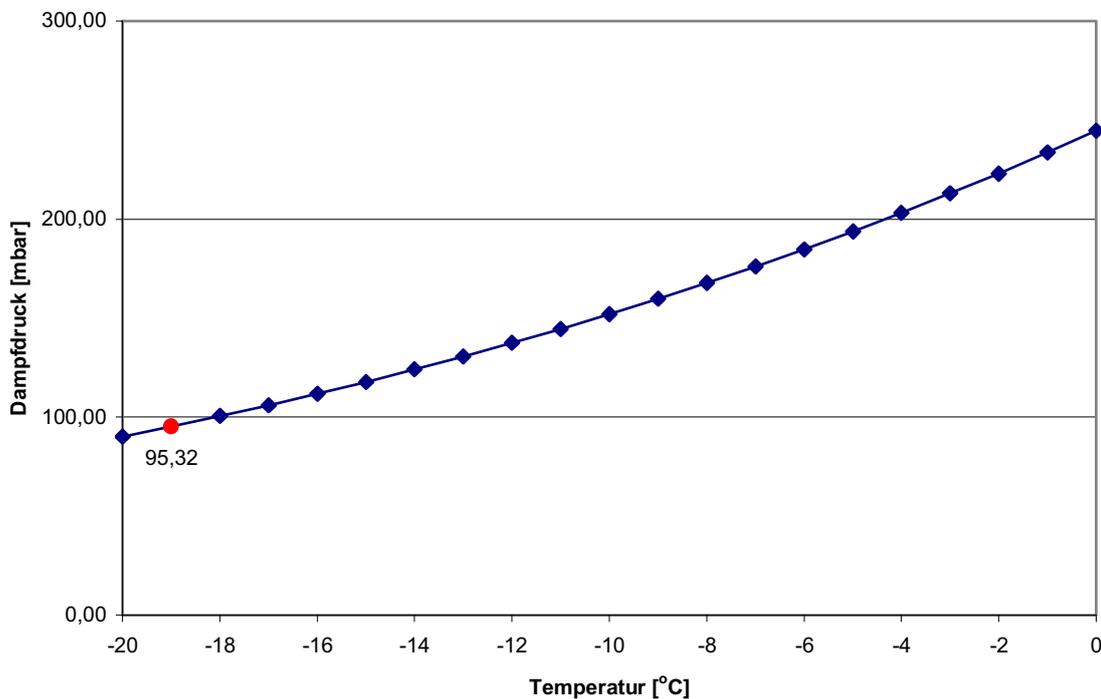
### 3.3.3 Feed-Messungen

#### 3.3.3.1 Durchführung

Damit die Selektivität mit der Gleichung (5) berechnet werden kann, muss das Konzentrationsverhältnis von Argon und dem Lösungsmitteldampf im Feed bestimmt werden. Dazu wird eine Metallplatte anstelle einer Membran in die Testzelle eingelegt und das Gas/Dampfgemisch über die Ventile V3 und V6 an der Messzelle vorbei zum Massenspektrometer geleitet. Die Feed-Messung wird nicht im Vakuum durchgeführt, da sonst ein Unterdruck an den Gaswaschflaschen anliegen würde. Bei dieser Messung ist das Ventil V2 geöffnet und das Ventil V4 zur Atmosphäre geöffnet, damit ein Großteil des Gemisches in die Atmosphäre gelangt und nicht in der Anlage kondensiert. Wichtig hierbei ist, dass der Volumenstrom, der durch V4 abgeblasen wird, größer ist, als der Volumenstrom, der von der Pumpe zum Massenspektrometer hin abgezogen wird. Ist das

nicht der Fall, wird Luft durch das Ventil in die Anlage gezogen und verfälscht die Messung.

Für die in der Arbeit noch folgende Membranmessung (siehe Kap. 3.3.4) wird das Feed-Konzentrationsverhältnis Pentan/Argon benötigt. Dabei wird das Pentan zunächst auf  $-19^{\circ}\text{C}$  temperiert. Bei dieser Temperatur hat Pentan einen Dampfdruck von 95,3mbar (siehe Abb. 28).

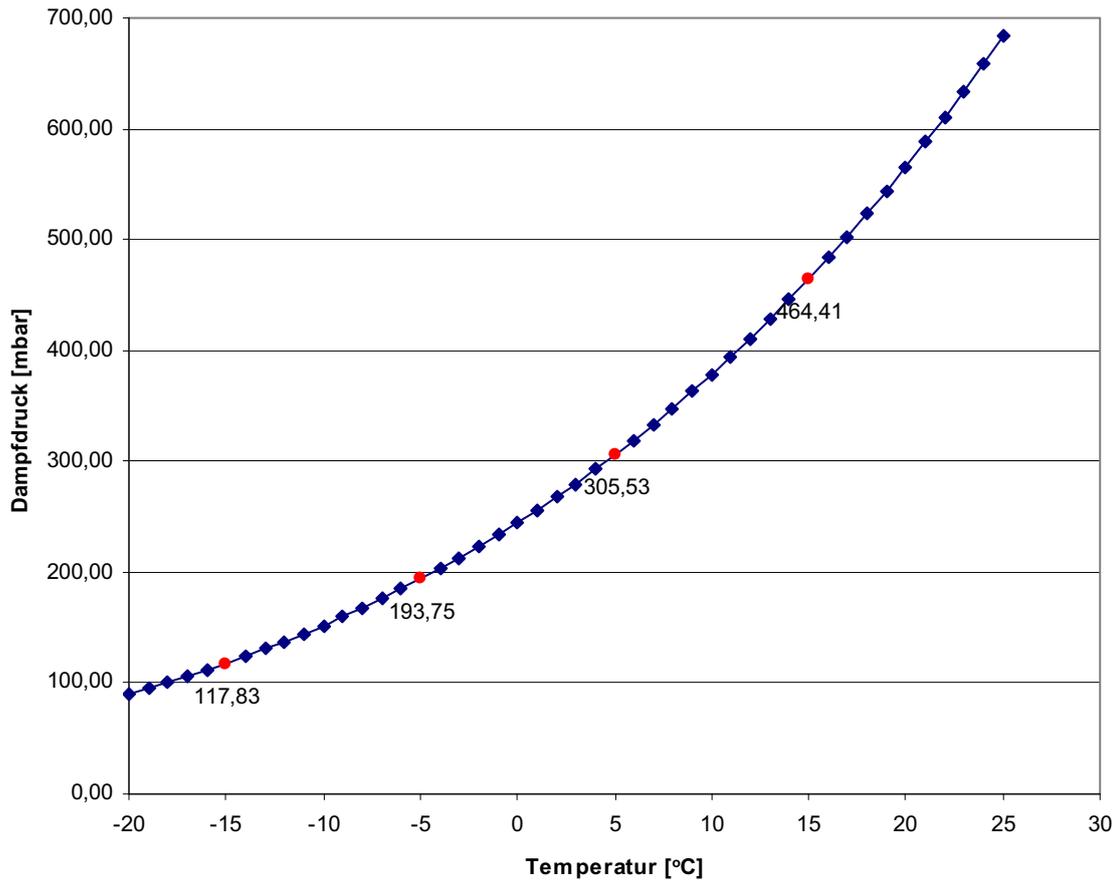


**Abb. 28:** Dampfdruckkurve Pentan ( $-20$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ )

Die Dampfdruckkurve wurde mit Hilfe der Antoine-Gleichung (13) berechnet. Dabei sind die Stoffkonstanten  $A = 3,98920$ ,  $B = 1070,617$  und  $C = -40,454$  (*NIST 2008c*). Diese Werte gehen auf Osborn und Douslin (1974) zurück und sind gültig zwischen  $268,7 - 341,37\text{K}$ , das entspricht  $-4,45 - 68,22^{\circ}\text{C}$ . Folglich liegt der Messwert bei  $-19^{\circ}\text{C}$  nicht mehr im Gültigkeitsbereich, reicht aber als Orientierungswert aus.

Um die optimale Messtemperatur für Pentan zu bestimmen, werden im späteren Verlauf der Messungen (Kap. 3.3.5) Kompositmembranen bei verschiedenen Temperaturen

(-15°C, -5°C, 5°C und 15°C) gemessen. Dafür werden ebenfalls die jeweiligen Feed-Konzentrationsverhältnisse benötigt. In Abb. 29 ist erneut die Dampfdruckkurve von Pentan dargestellt, diesmal mit den entsprechenden Partialdrücken bei -15°C, -5°C, 5°C und 15°C.



**Abb. 29:** Dampfdruckkurve Pentan (-20 bis 30°C)

Die Feed-Messungen mit Pentan bei den verschiedenen Temperaturen werden jeweils als Dreifachbestimmung durchgeführt.

### 3.3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die errechneten Feed-Verhältnisse bei den jeweiligen Temperaturen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Temperatur	-19°C	-15°C	-5°C	5°C	15°C
Dampfdruck [mbar]	95,3	117,8	193,8	305,5	464,4
Feed-Verhältnis Pentan/Argon	0,0982	0,1358	0,1922	0,3085	0,6986
	0,1129	0,1352	0,2184	0,4784	0,8134
	0,1053	0,1325	0,2515	0,6571	1,1194
Mittelwert	<b>0,1055</b>	<b>0,1345</b>	<b>0,2207</b>	<b>0,4813</b>	<b>0,8771</b>
Standardabweichung	0,00735	0,00176	0,0297	0,174	0,218

**Tabelle 7:** Feed-Konzentrationsverhältnisse Pentan/Argon

Bei diesen Werten fällt auf, dass mit steigender Temperatur die Werte größere Abweichungen untereinander zeigen, was auch beim Vergleichen der Standardabweichung deutlich wird. Die Werte wurden mit Hilfe des Grubbs-Tests auf Ausreißer überprüft, ergaben aber nur zufällige Unterschiede. Daher wurde kein Messwert eliminiert (*Funk 2005*). Die Selektivität ist stark von diesem Feed-Konzentrationsverhältnis abhängig (s. Gl. (5)). Daher führen große Schwankungen dieser Werte zu einer ungenauen Selektivität.

Bei 5°C und 15°C ist der Dampfdruck relativ hoch und überschreitet den für die Messungen empfohlenen Dampfdruckbereich von 100 – 200mbar.

Bei den Messungen bei 5°C und 15°C ist ohnehin der Pentanverbrauch so groß, dass keine langen Messungen durchgeführt werden können. Das Pentanvolumen in den Gaswaschflaschen wird dabei relativ schnell verbraucht und kann während der Messung nicht aufgefüllt werden. Die Flaschen können von vorneherein nicht komplett befüllt werden, da der Füllstand ansonsten über dem Füllstand der Kühlflüssigkeit im Kryostaten liegt und das Lösungsmittel nicht mehr ausreichend temperiert werden kann. Somit sollte man sich auf Messungen zwischen -5°C und -15°C beschränken. Die Temperatureinstellung auf -19°C dauert sehr lange und der Dampfdruck liegt dabei an der unteren Grenze des Dampfdruckbereichs. Deshalb sollte man unter den gegebenen Bedingungen auch von Messungen bei dieser Temperatur absehen.

### 3.3.4 Membranmessung mit Pentan

#### 3.3.4.1 Durchführung

Die Messung wird mit einem Film aus PIM1 durchgeführt und entspricht der Messung mit Methanol (s. Kap. 3.3.1). Der einzige Unterschied ist die Evakuierungszeit. Da das Pentanmolekül um einiges größer ist als das Methanolmolekül wird die Diffusion durch die Membran wesentlich länger dauern. Somit wird auch der Time-Lag um ein Vielfaches größer sein. Die Evakuierungszeit beträgt 150 Minuten.

Pentan hat einen höheren Dampfdruck als Methanol und Ethanol und muss bei tieferen Temperaturen gemessen werden. Es wird daher auf  $-19^{\circ}\text{C}$  temperiert. Das ist die niedrigste Temperatur, die mit der Kühlflüssigkeit des Kryostaten (Silikonöl) erreicht werden kann. Bei dieser Temperatur hat Pentan einen Dampfdruck von 95,3mbar (s. Abb. 28).

#### 3.3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei dieser Messung ergeben sich die in Abb. 30 folgenden Kurvenverläufe für Pentan und Argon.

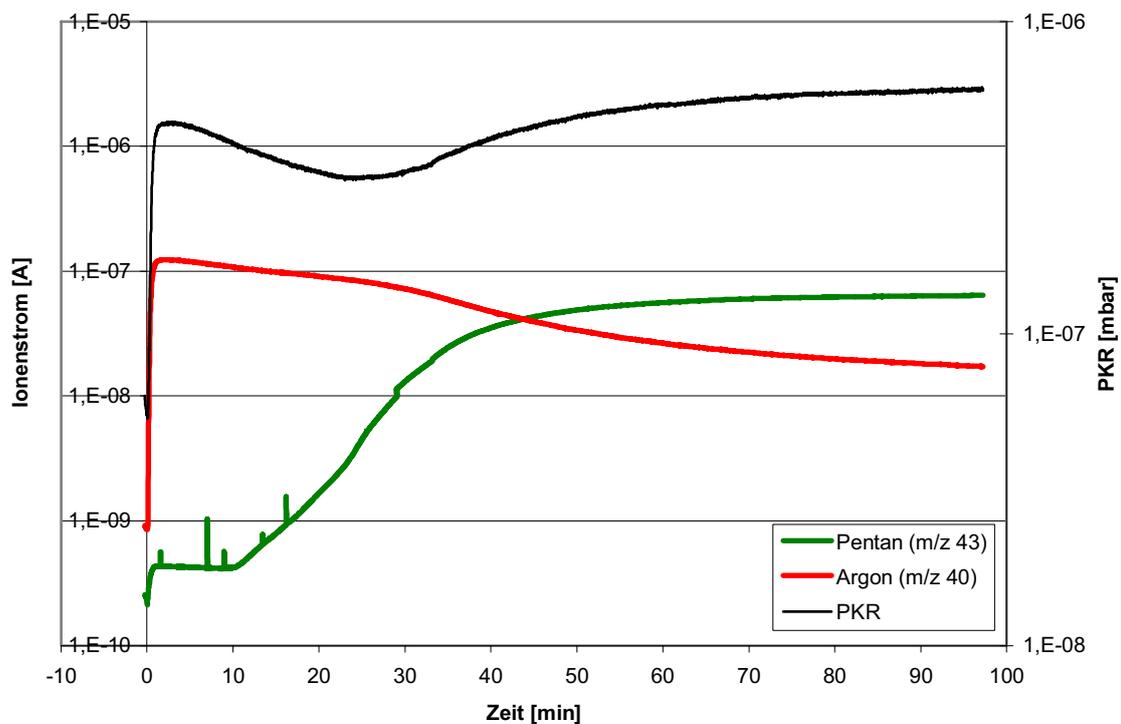


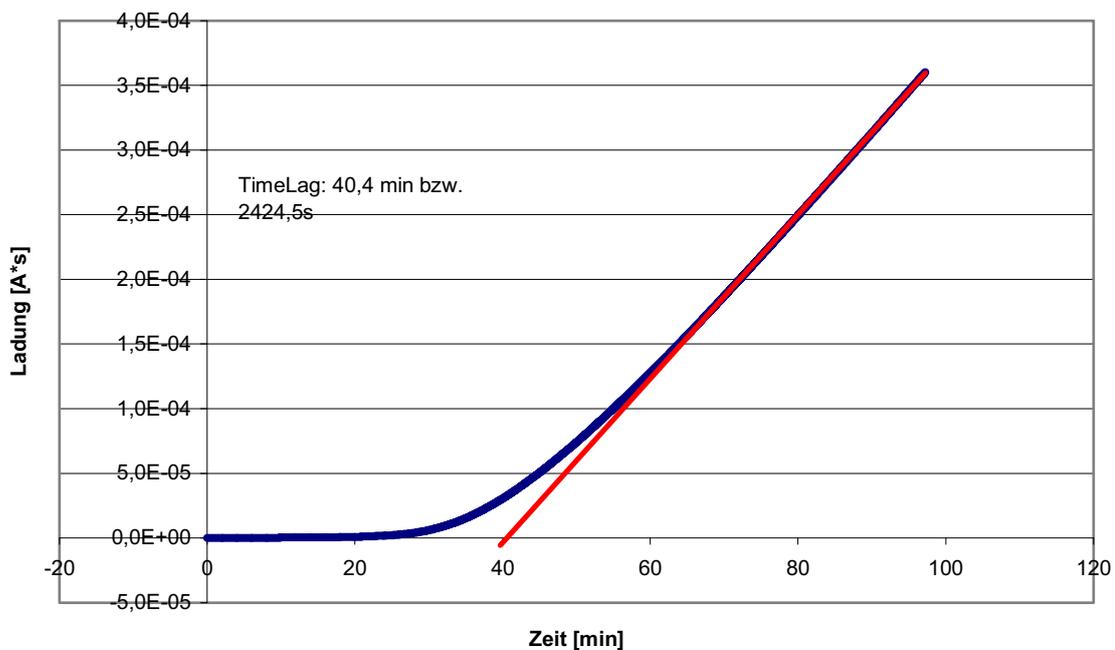
Abb. 30: Verlauf der Messwerte einer Membranmessung mit Pentan (PIM1)

Der Kurvenverlauf ähnelt auch bei dieser Messung dem Kurvenverlauf der Messungen von Methanol und Ethanol. Auffällig ist jedoch, dass das Argonsignal von seinem Maximalwert stetig langsam abfällt und nicht genauso schnell wie es gestiegen ist. Das bedeutet, dass das Pentan noch langsamer als Ethanol durch die Membran diffundiert und in dem freien Volumen kondensiert. Argon wird somit auch wesentlich langsamer an der Diffusion gehindert.

Bei dieser Messung liegt der Betriebsdruck nicht zu nah am Grenzwert und das Argonsignal geht auch nicht unter das Anfangssignal zurück.

Die Messung wurde vor der vollständigen Gleichgewichtseinstellung abgebrochen, da dieser Vorgang sehr lange dauert und ein exakter Wert nicht von Bedeutung ist. Es kann jedoch gezeigt werden, dass die Trennung mit Pentan funktioniert und ebenfalls eine umgekehrte Selektivität vorliegt. Mit Pentan geht man eher zur Messung von Kompositmembranen über, da hierbei die Trennschicht wesentlich dünner ist und somit der Time-Lag und die Messzeit kleiner werden.

Die äußerst lange Messzeit wird auch noch mal aus den Time-Lag-Diagrammen deutlich, die in Abb. 31 und 32 dargestellt sind.



**Abb. 31:** Time-Lag-Diagramm Pentan (PIM1)

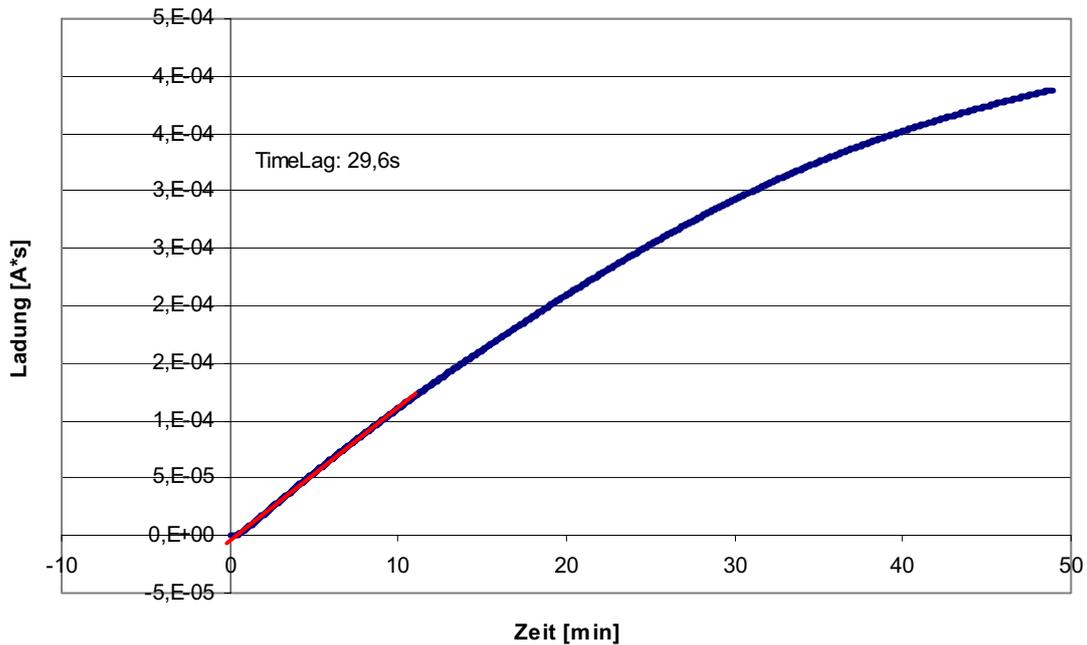


Abb. 32: Time-Lag-Diagramm Argon (PIM1)

In der folgenden Tabelle werden die Selektivität, der Diffusionskoeffizient und der Time-Lag der Messung dargestellt. Mit Pentan wird nur eine Filmmessung durchgeführt, da die Messzeit sehr lang ist. Stattdessen werden mit Pentan Kompositmembranen gemessen (siehe Kap. 3.3.5). Diese sind wegen ihrer geringeren Schichtdicke und der damit verbundenen schnelleren Diffusion für solch große Moleküle wie Pentan besser geeignet.

Polymer	Filmdicke [μm]	Selektivität	Time Lag [s] Pentan	Diff.koeff. [m <sup>2</sup> /s] Pentan	Time Lag [s] Ar	Diff.koeff. [m <sup>2</sup> /s] Ar
PIM1	121,4	35	2424,5	1,01E-12	29,56	8,31E-11

Tabelle 8: Ergebnisse der Pentanmessung

Die Selektivität wird mit dem Feed-Konzentrationsverhältnis, das in Kapitel 4.3 bestimmt wurde, berechnet. Dabei ist zu beachten, dass dieser Wert nicht der maximal erreichbaren Selektivität entspricht, die man bei einer vollständigen Gleichgewichtseinstellung erhalten hätte.

Der Diffusionskoeffizient von Argon ist bei dieser Bestimmung etwas niedriger als bei den Messungen mit Ethanol und Methanol, obwohl der Time-Lag nicht wesentlich größer ist. Das könnte entweder an dem Diffusionsverhalten von Pentan, das die Diffusion des Argons beeinflusst, oder an dem Film aus reinem PIM1 liegen.

#### **3.3.5 Messung von Kompositmembranen mit Pentan**

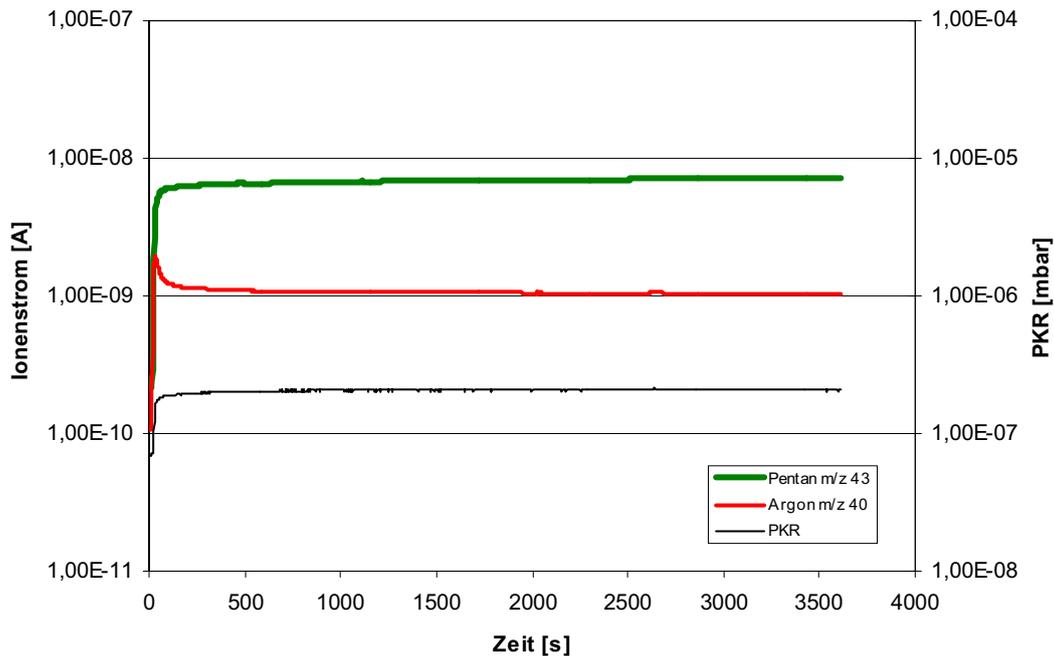
##### **3.3.5.1 Durchführung**

Die Messungen der Kompositmembranen laufen nach demselben Prinzip ab wie die Messungen der Filme (s. Kap. 3.3.1). Der einzige Unterschied besteht erneut in der Evakuierungszeit. Bei Kompositmembranen ist die aktive Trennschicht wesentlich dünner als bei Filmen. Dadurch wird der Time-Lag sehr klein, die Evakuierungszeit wesentlich kürzer und insgesamt die Messzeit. Die Dicke der aktiven Schicht kann mit der unter 3.3 beschriebenen Methode nicht bestimmt werden. Allerdings ist die Dicke hierbei auch nicht von Bedeutung, da der Time-Lag sehr klein wird und mit der bestehenden Anlage nicht mehr aufgelöst werden kann. Somit kann der Diffusionskoeffizient nicht berechnet werden. Bei den Kompositmembranen wird nur noch die Selektivität bestimmt.

Die Kompositmembranen aus PIM1-CO1-50 werden bei vier verschiedenen Temperaturen gemessen (-15°C, -5°C, 5°C und 15°C).

##### **3.3.5.2 Ergebnisse und Diskussion**

Bei der Messung der Kompositmembranen ergibt sich folgender Kurvenverlauf (Abb. 33) der Messwerte für Pentan und Argon.



**Abb. 33:** Verlauf der Messwerte bei einer Kompositmembranmessung mit Pentan bei  $-5^{\circ}\text{C}$  (PIM1-CO1-50)

Der Verlauf der Messwerte bei den Kompositmembranen unterscheidet sich in einigen Punkten von dem Verlauf bei den Messungen der Filme. Die Signale von Pentan und Argon steigen unmittelbar nach Beginn der Messung an. Das Argonsignal steigt lediglich nur kurz an bevor es zu sinken beginnt. Da die Trennschicht der Kompositmembran sehr dünn ist, kann das Pentan schnell durch die Membran diffundieren und durch Kondensation im freien Volumen des Polymers das Argon an der Diffusion behindern. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt bei den Kompositmembranen bereits nach wenigen Minuten. Aber auch hier ist eine umgekehrte Selektivität zu beobachten.

Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Selektivität der Kompositmembranen im Verlauf mehrerer Messungen schnell nachlässt. Das liegt größtenteils an dem Kontakt mit dem Lösungsmittel während der Messung, da auch hierbei das Polymer zu quellen beginnt. Dadurch kann sich die dünne Trennschicht von dem Trägermaterial ablösen oder die in der Trennschicht vorhandenen Fehlstellen vergrößert werden. Daher mussten mehrere Messungen durchgeführt und die Kompositmembranen häufig ausgewechselt

werden. Die maximal erreichten Selektivitäten bei den verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 9 ersichtlich.

PIM1-CO1-50	-15°C	-5°C	5°C	15°C
Selektivität	29	31	28	20
	28	31	26	15

**Tabelle 9:** Selektivitäten der Kompositmembran PIM1-CO1-50 bei verschiedenen Temperaturen

Die Selektivitäten sind bei den verschiedenen Temperaturen alle in etwa gleich groß. Die einzige Ausnahme stellt dabei die Selektivität bei 15°C dar. Die berechnete Selektivität ist nach Gleichung (5) das Verhältnis aus dem Permeat-Konzentrationsverhältnis und dem Feed-Konzentrationsverhältnis. Bei 15°C zeigten die Messwerte des Feed-Konzentrationsverhältnisses große Abweichungen untereinander (s. Kap. 3.3.3.2). Ist dieser Wert zu hoch berechnet worden, nimmt die Selektivität zu geringe Werte an. Vergleicht man die Werte bei den Messungen bei 15°C untereinander, wird die Abnahme der Selektivität deutlich.

Bei dieser Messung wird deutlich, dass das Konzentrationsverhältnis im Feed bei den verschiedenen Temperaturen keinen Einfluss auf die erzielte Trennung hat. Es ist jeweils genügend Dampf zum Füllen des freien Volumens vorhanden und die umgekehrte Selektivität bleibt bestehen.

Im weiteren Verlauf der Messungen wird Pentan nur noch bei -5°C gemessen. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck ausreichend hoch, die Temperatureinstellung am Kryostaten geschieht schnell und der Pentanverbrauch bei der Messung ist nicht zu hoch.

### 3.3.6 Feed-Messungen mit GC

#### 3.3.6.1 Durchführung

Damit die anschließenden GC-Messungen der Kompositmembranen (s. Kap. 3.3.7) ausgewertet werden können, muss auch das Feed mit dem GC bestimmt werden. Die Verbindung zum GC wird dazu mittels eines T-Stücks hinter das Ventil V4 angebracht

(s. Abb. 18, Kap. 3.1.1), so dass ein Großteil des Feeds immer noch in die Außenluft abgeblasen wird. Das Ventil V2 ist dafür geöffnet und V3 geschlossen.

Hinter der Probenschleife des GC wird ein Unterdruck von ca. 800mbar mit Hilfe der Pumpe erzeugt. Der Druck darf nicht zu niedrig sein, da sonst Luft über die Leitung hinter V4 in die Anlage gezogen wird und die Messung verfälscht.

Das Feed-Konzentrationsverhältnis (Pentan/Argon) wird erneut bei den Temperaturen  $-15^{\circ}\text{C}$ ,  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  und  $15^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Für jede Temperatur wird jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

#### 3.3.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Chromatogramme zeigen die Peaks von Argon und Pentan bei den Temperaturen  $-15^{\circ}\text{C}$ ,  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  und  $15^{\circ}\text{C}$  (Abb. 34 - 37).

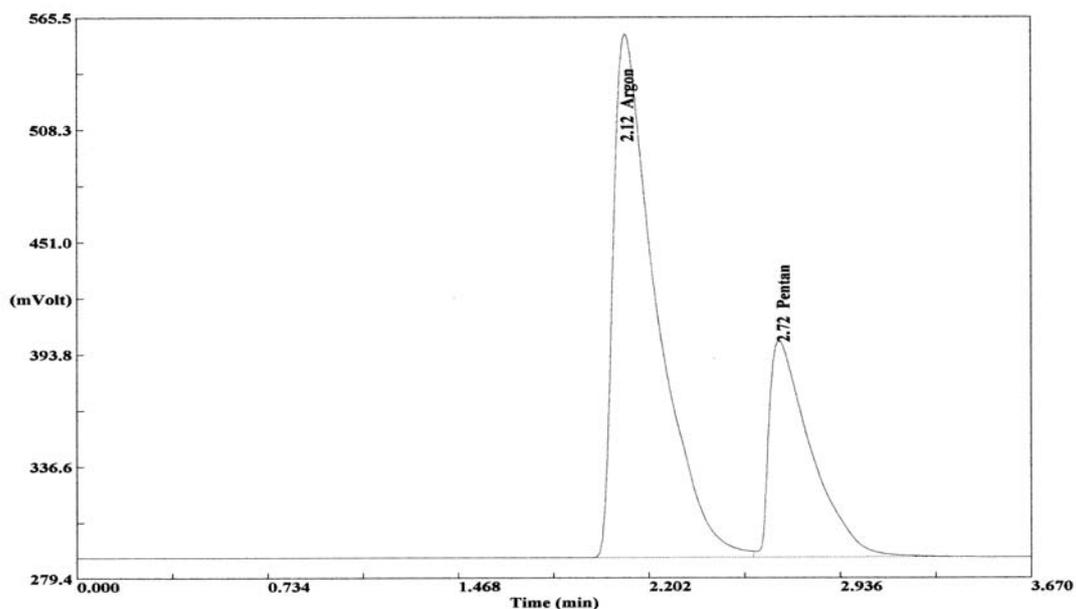


Abb. 34: Gaschromatogramm der Feed-Messung bei  $-15^{\circ}\text{C}$

### 3. Experimenteller Teil

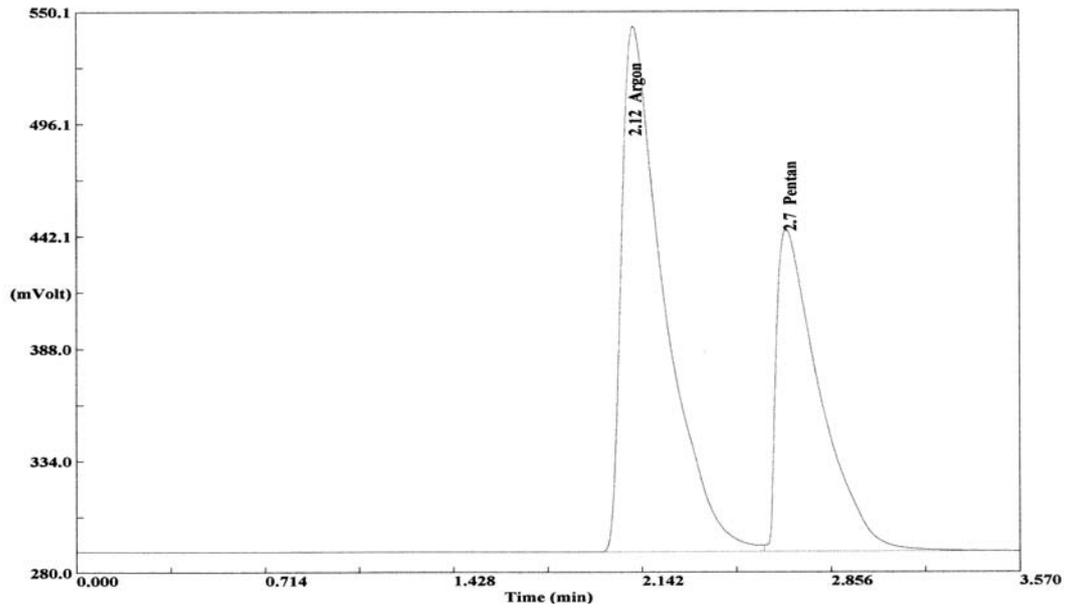


Abb. 35: Gaschromatogramm der Feed-Messung bei  $-5^{\circ}\text{C}$

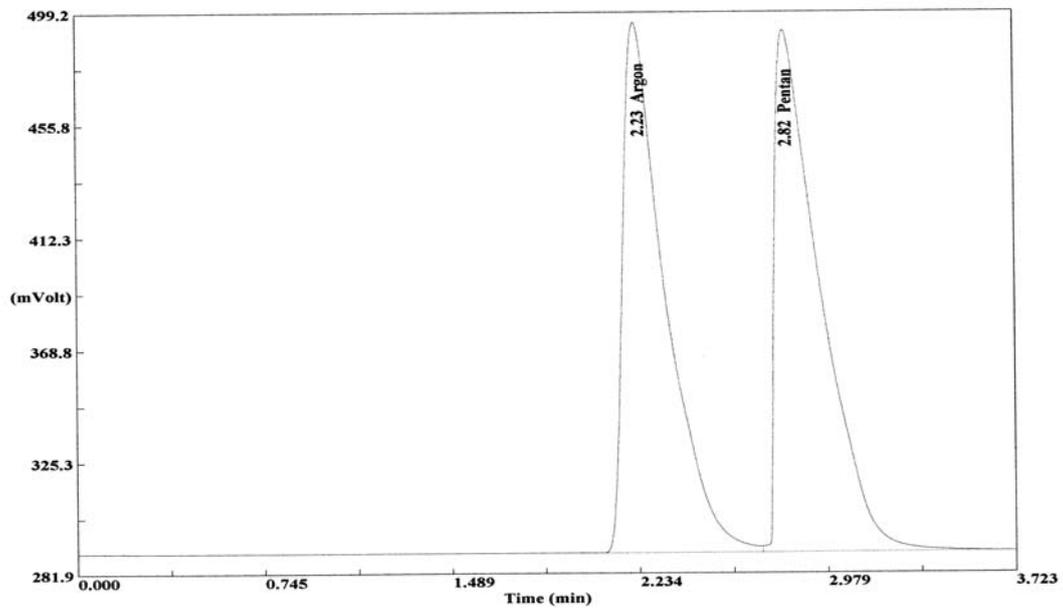


Abb. 36: Gaschromatogramm der Feed-Messung bei  $5^{\circ}\text{C}$

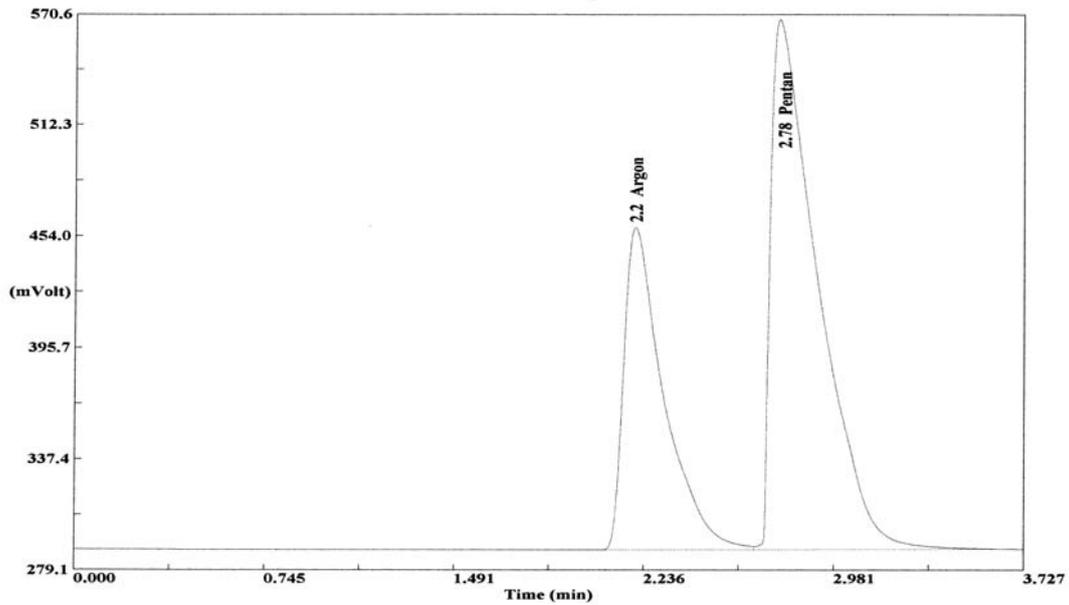


Abb. 37: Gaschromatogramm der Feed-Messung bei 15°C

Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Verhältnisse der Peaks gemäß der jeweiligen Zusammensetzung ändern.

Die Konzentrationen werden am GC über die Peakflächen im WLD ausgewertet. Die Peakflächen der Komponenten sind aber nicht direkt proportional zu ihrem Anteil in der Probe, da sie unterschiedliche Detektor-Response haben. Beim WLD ist diese Response abhängig von der Wärmeleitfähigkeit der Komponenten. Daher werden die Peakflächen mit einem Korrekturfaktor multipliziert und in Massenprozent umgerechnet, bevor das Verhältnis der Konzentrationen im Feed gebildet werden kann. Der Korrekturfaktor für Pentan beträgt 0,69, der für Argon 0,95 (McNair 1968). In der folgenden Tabelle sind die berechneten Feed-Verhältnisse bei den jeweiligen Temperaturen dargestellt. Eine Tabelle mit allen Zwischenwerten der Berechnung befindet sich im Anhang A3.

Temperatur	-15°C	-5°C	5°C	15°C
Feed-Verhältnis Pentan/Argon	0,295	0,458	0,777	1,417

Tabelle 10: Feed-Verhältnisse Pentan/Argon bei verschiedenen Temperaturen (GC)

Diese Werte wurden aus einer Dreifachbestimmung ermittelt und vor Mittelwertbildung mit dem Grubbs-Test auf Ausreißer überprüft (Funk 2005).

#### **3.3.7 Messungen von Kompositmembranen mit MS und GC**

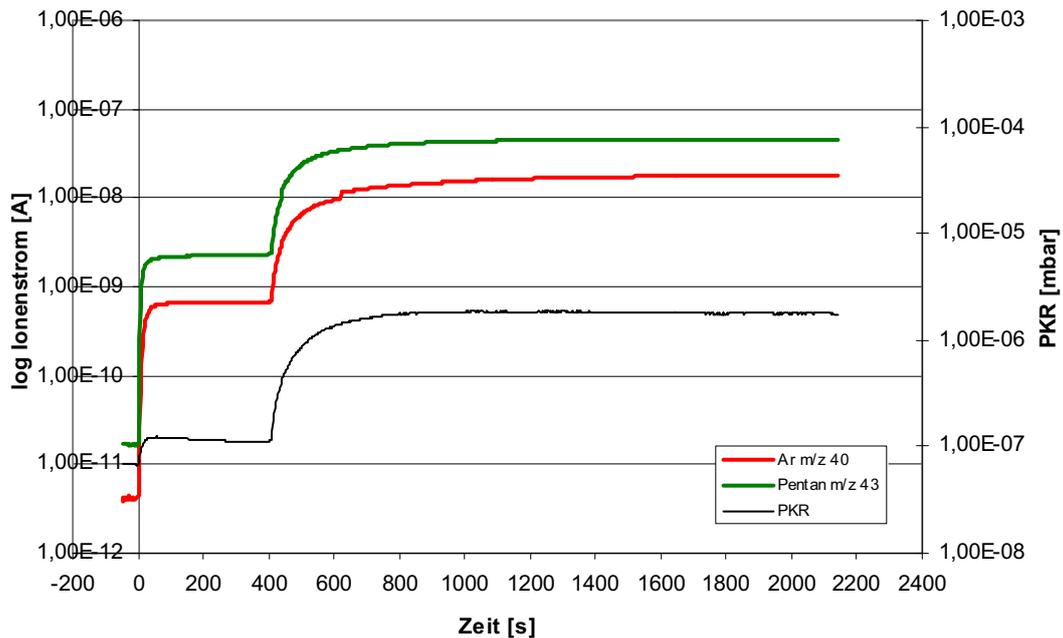
##### **3.3.7.1 Durchführung**

Die Messung von Membranen mit MS und GC verläuft zunächst wie eine Messung nur mit dem MS, wie unter Kapitel 3.3.1 beschrieben. Dazu ist das Ventil V8 der Zuleitung zum GC geschlossen. Wenn sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, also konstante Konzentrationen von Argon und Pentan am MS gemessen werden, wird V8 geöffnet und V7 soweit geschlossen, dass sich ein konstanter Druck zwischen 40 – 80mbar einstellt. Es wird aber immer noch ein Teil der Permeats von der Pumpe hinter V7 abgezogen. Die Pumpe hinter der Probenschleife des GC wird auf ca. 10mbar eingestellt, um einen kontinuierlichen Fluss über die Probenschleife des GC zu erreichen. Dann wird ca. alle 10 Minuten eine Messung mit dem GC durchgeführt, bis konstante Messwerte im GC erhalten werden.

Es werden zwei verschiedene Kompositmembranen mit Pentan bei  $-5^{\circ}\text{C}$  gemessen. Dabei handelt es sich um die Polymere PIM1 und PIM1-PEI-20. Letztere hat einen 20%igen Copolymeranteil von Polyethylenimin, durch den eine Quellung des Polymers verringert wird. Es wird jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

##### **3.3.7.2 Ergebnisse und Diskussion**

Der Verlauf der Messwerte im Massenspektrometer wird in Abb. 38 dargestellt.



**Abb. 38:** Verlauf der Messwerte im Massenspektrometer (PIM1) bei zwei verschiedenen Permeatdrücken von 6mbar und 60mbar

Bei dieser Messung steigen die Signale von Pentan und Argon ebenfalls unmittelbar an. Es ist deutlich zu erkennen wann das Ventil V7 geschlossen wurde (nach ca. 400s), da dann die Signale und der Betriebsdruck deutlich ansteigen. Durch die Verminderung der Druckdifferenz (treibende Kraft) wird auch die Selektivität kleiner. Das wird deutlich, wenn man die Intensität der Signale von Pentan und Argon vor und nach dem Schließen des Ventils vergleicht.

Das dazugehörige Gaschromatogramm ist in der folgenden Abb. 39 dargestellt.

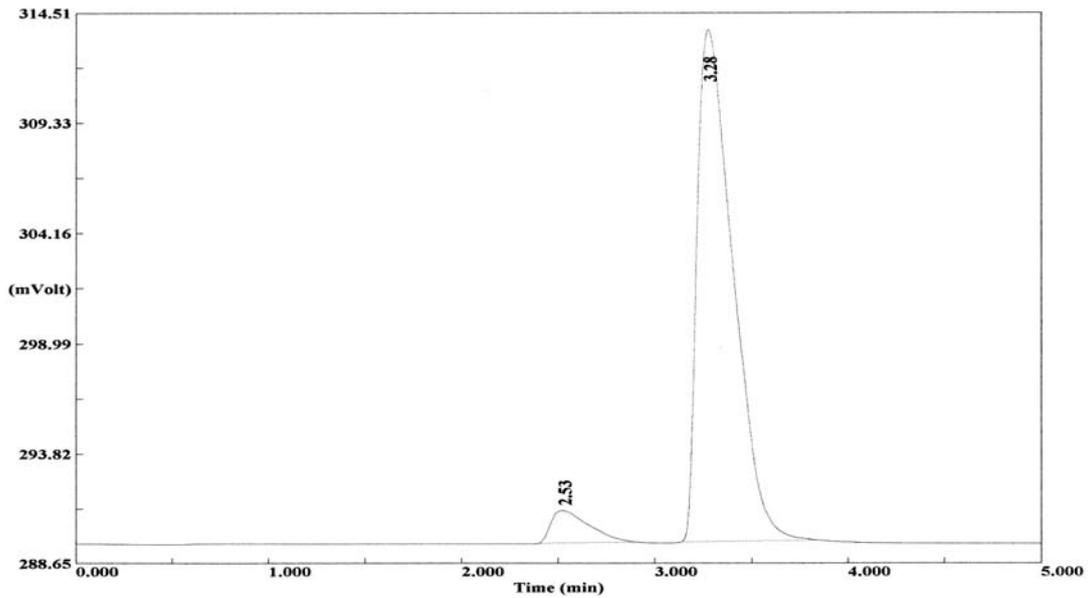


Abb. 39: Gaschromatogramm der Messung einer Kompositmembran PIM1 mit Pentan bei  $-5^{\circ}\text{C}$

Die mit dem MS und GC bestimmten Selektivitäten sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Auswertung der WLD-Signale erfolgte auf dieselbe Weise wie in Kap. 3.3.6.2 beschrieben.

	Selektivität (MS) vor Druckerhöhung	Selektivität (MS) nach Druckerhöhung	Selektivität (GC) nach Druckerhöhung	Druck [mbar]	
				vorher	nachher
PIM1	6	7	7	6	58
	32	25	23	6	60

Tabelle 11: Selektivitäten der Kompositmembran PIM1

Bei der ersten Messung werden sehr kleine Werte für die Selektivität gemessen. Vermutlich hatte diese Kompositmembran einen kleinen Defekt in der Trennschicht. Deshalb wurde die Kompositmembran ausgetauscht und erneut gemessen. Bei der zweiten Messung werden dann deutlich höhere Werte erhalten, die der Selektivität der PIM1-CO1-50-Membran aus Kap. 3.3.6. ähneln. Der Copolymeranteil macht scheinbar bei den sehr dünnen Trennschichten der Kompositmembranen keinen Unterschied aus.

Vergleicht man die Messwerte vor und nach der Druckerhöhung wird auch noch mal die verminderte Selektivität deutlich, die schon in Abb. 37 durch den kleineren Signalunterschied zwischen Argon und Pentan zu erkennen war.

Die Werte der Selektivitäten, die mit MS und mit GC bestimmt wurden, weichen nur gering voneinander ab. Das zeigt, dass der Umbau der Anlage erfolgreich war und die Messung mit MS und GC funktioniert.

Die ermittelte Selektivität mit MS und GC der Kompositmembran PIM1-PEI-20 ist in folgender Tabelle dargestellt. Die Kurvenverläufe im MS sowie die Chromatogramme entsprechen denen der PIM1-Membran und sind daher hier nicht mehr aufgeführt. Der einzige Unterschied besteht in der Gleichgewichtseinstellung, die bei PIM1-PEI-20 ca. 1 Minute länger dauert.

	Selektivität (MS) vor Druckerhöhung	Selektivität (MS) nach Druckerhöhung	Selektivität (GC) nach Druckerhöhung	Druck [mbar]	
				vorher	nachher
PIM1	30	25	28	6	51
	39	27	33	6	51

**Tabelle 12:** Selektivitäten der Kompositmembran PIM1-PEI-20

Auch bei dieser Kompositmembran werden ähnliche Selektivitäten erhalten. Die Messwerte der Selektivität aus GC und MS stimmen weitestgehend überein. Im Unterschied zu der vorigen Messung liegen hier die Messwerte des GC über denen des MS nach Druckerhöhung.

Mit dieser Membran wird eine etwas höhere Selektivität gemessen als mit der PIM1 Kompositmembran. Dafür könnte der Anteil des Polyethylenimids verantwortlich sein. Allerdings erfolgte die Herstellung dieser Membran erst kurz vor der Messung, während die PIM1 Kompositmembran schon einige Zeit gelagert wurde. Dabei kann der Kontakt mit Sauerstoff zu einer verminderten Selektivität führen.

### 4. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Trennung von Gas/Dampfgemischen mit Membranen mit intrinsischer Mikroporosität möglich ist und unter einer Umkehrung der Selektivität stattfindet. Allerdings hielten von den untersuchten Filmen nur die Polymerfilme aus PIM1 und PIM1-CO1 den Messbedingungen stand.

Die verwendeten Lösungsmittel Methanol, Ethanol und Pentan zeigten alle dasselbe Verhalten bei der Trennung, allerdings in unterschiedlichem Maß.

Die Diffusion durch die Membran und die Kondensation in dem freien Volumen der Membran ist unter anderem abhängig von der Molekülgröße und erfolgt demnach je nach verwendetem Lösungsmittel unterschiedlich schnell. Der Diffusionskoeffizient von Ethanol ist mit ca.  $1 \cdot 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  nur geringfügig kleiner als der von Methanol (ca.  $3 \cdot 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ ), während der von Pentan um eine Zehnerpotenz kleiner ist (ca.  $1 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ ).

Bei der Trennung mit Methanol konnten die höchsten Werte für die Selektivität erreicht werden, bei Pentan die niedrigsten.

Bei Kompositmembranen erfolgt eine wesentlich schnellere Gleichgewichtseinstellung. Das ist bei den geringen Schichtdicken nicht überraschend. Dadurch zeigt sich auch eine deutlich schnellere Diffusion durch die Membran. Die Selektivität von Kompositmembranen ist nicht besonders hoch, aber auch hierbei kann eine inverse Selektivität beobachtet werden.

Als Reaktion zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel kann bei den Filmen und den Kompositmembranen ein Quellen beobachtet werden. Das führt bei beiden zu einer erleichterten Diffusion des Gas/Dampfgemisches, hat aber bei den Filmen wenig Einfluss auf die Selektivität. Bei den Kompositmembranen hingegen geht die Selektivität im Verlauf der Messungen stark zurück, was sich auf das vermehrte Auftreten von Fehlstellen in dünneren Schichten zurückführen lässt, das durch den Quellvorgang noch verstärkt wird.

Zur Vermeidung von Fehlstellen müsste man versuchen, eine dickere aktive Schicht des Polymers aufzutragen und den Kontakt zwischen dem Träger und dem Polymer zu verbessern. Eine andere Möglichkeit wäre es, eine permeable Schicht z.B. aus Silikon auf die Trennschicht aufzutragen.

Der Umbau der Anlage mit einem Anschluss an den GC konnte erfolgreich durchgeführt werden. Für nachfolgende Untersuchungen steht nun zusätzlich zum MS der GC für die Bestimmung und Absicherung der Selektivität zur Verfügung. Allerdings kann bei den Messungen mit dem GC ein deutlicher Unterschied in der Selektivität durch das verminderte Druckverhältnis beobachtet werden. Daher sollte im Weiteren untersucht werden, bis zu welchem Druck eine GC-Messung möglich ist.

Darüber hinaus stellt eine Erhöhung des Feed-Drucks eine Möglichkeit dar, die Druckverminderung auszugleichen. Folglich sollten sich auch in dieser Hinsicht noch weitere Untersuchungen anschließen.

Bei den ersten Membranmessungen zeigte sich, dass ein zu hoher Betriebsdruck im MS eine Änderung der Signalintensität hervorruft und dadurch ein verändertes Verhältnis der Signale vorliegt. Bei nachfolgenden Messungen muss daher besonders auf den Betriebsdruck geachtet und dieser gegebenenfalls angepasst werden.

Weiterhin sollte eine Optimierung des Aufbaus der Anlage durchgeführt werden, bei der die Rohrleitungen deutlich verkürzt und das Auftreten von Lecks oder Totvolumina ausgeschlossen werden kann.

Darüber hinaus sind noch vielseitige Messungen mit dieser Anlage möglich. Es kann natürlich jedes Lösungsmittel untersucht werden, das zwischen  $-20^{\circ}$  und  $20^{\circ}\text{C}$  flüssig ist und dabei einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzt. Bei der Verwendung einer anderen Kühlflüssigkeit sind auch tiefere Temperaturen möglich. Interessant wären auch Untersuchungen von Gas/Dampfgemischen mit mehr als zwei Bestandteilen, um herauszufinden, ob und wie sich die Lösungsmitteldämpfe untereinander bei der Diffusion beeinflussen oder behindern. Unter Verwendung einer Dosierpumpe, die einen definierten

Dampf erzeugt, kann die Herstellung eines Gemisches mit konstanter Zusammensetzung gewährleistet werden.

Allgemein können mit der Anlage auch Gasgemische oder Gas/Dampfgemische untersucht werden, deren Komponenten bei Raumtemperatur gasförmig sind, z.B. auch Propan oder Butan. Dafür wäre der Anschluss einer Gasmischanlage erforderlich.

Theoretisch kann das Prinzip der Anlage auch auf andere Anwendungen übertragen werden, z.B. auf die Abtrennung von organischen Bestandteilen aus wässrigen Lösungen.

Auch im Bereich der Membranen gibt es natürlich noch vielseitige Modifizierungsmöglichkeiten der unterschiedlichen Polymere mit verschiedenen Comonomeren. Für die Untersuchungen mit dieser Anlage wäre es nötig, Polymere zu entwickeln, die den Messbedingungen standhalten können. Die Quellung der Membran ist eine Folge der hohen Löslichkeit und nötig, um eine umgekehrte Selektivität zu erzielen. Daher sollte man versuchen, die Quellung zu steuern. Das gelingt beispielsweise durch eine Vernetzung oder Zumischung eines weiteren Polymers.

**5. Literaturverzeichnis**

Baker R.W. (2004), *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons

Budd P.M., Elabas E.S. et al. (2004a), *Adv. Mater.* 16, 456-459

Budd P.M., Ghanem B.S. et al. (2004b), *Chem. Commun.*, 230-231

Budd P.M., Makhseed S.M. et al., (2004c), *Materials Today*, 40-46

Budd P.M., McKeown N.B. et al. (2008), *J.Membr.Sci.*

Budd P.M., Msayib K.J. et al. (2005), *J. Membr. Sci.* 251, 263-269

Buschatz H., Dageförde B. (1998), *Eine Analyse des trägervermittelten Transports durch Membranen*, GKSS-Forschungszentrum GmbH, Geesthacht

Cammann K., (2001), *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum analytischer Verlag GmbH, Heidelberg-Berlin

de Miranda R.L., Kruse J. et al. (2007), *phys. stat. sol. (RRL)* 1, Nr. 5, 190-192

Funk W., Dammann V., Donnevert G. (2005), *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA

GKSS (2009), [http://www.gkss.de/institute/polymer\\_research/index.html.de](http://www.gkss.de/institute/polymer_research/index.html.de) (06.07.2009)

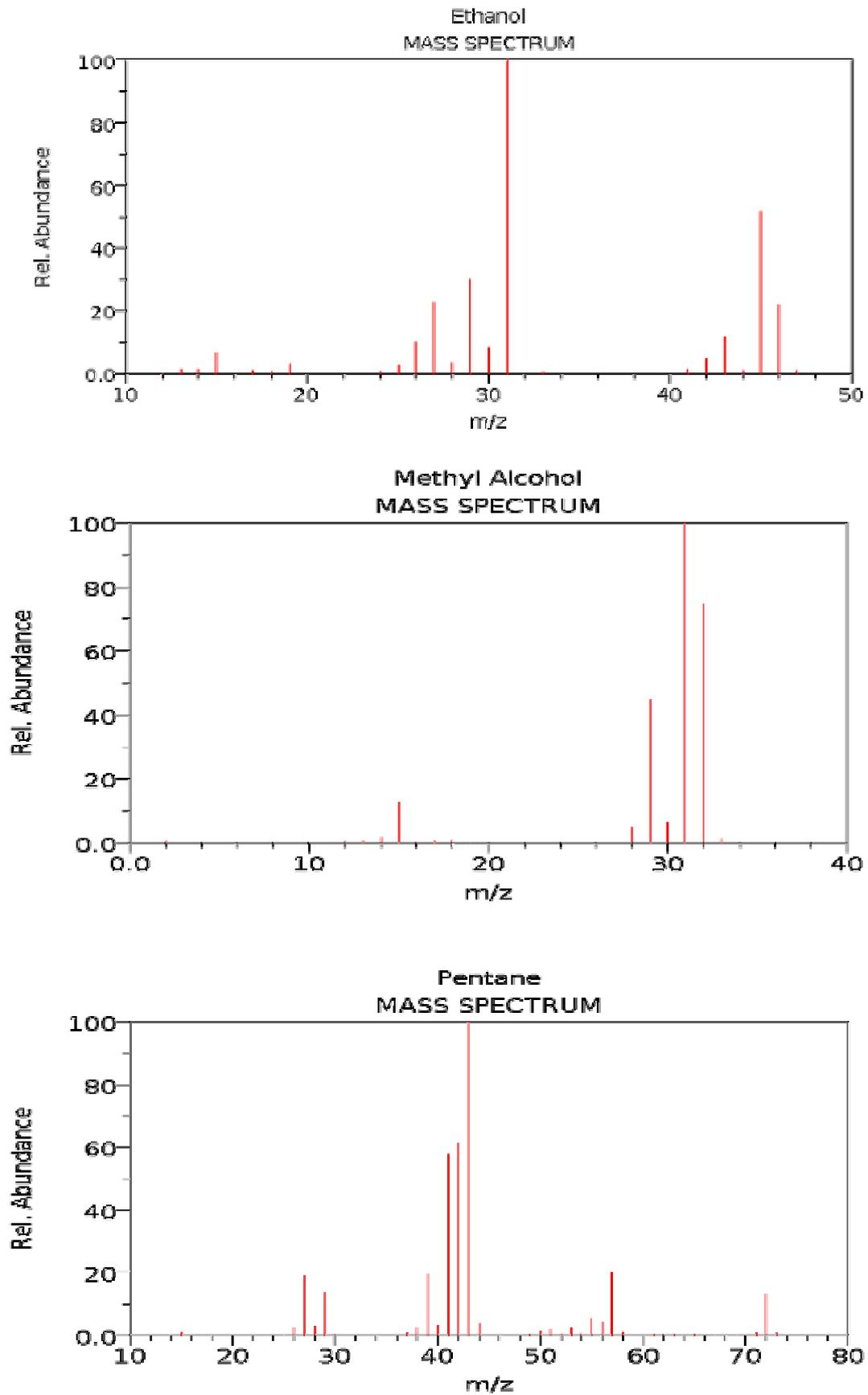
Heinrich K. (2009), *Dissertation*, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

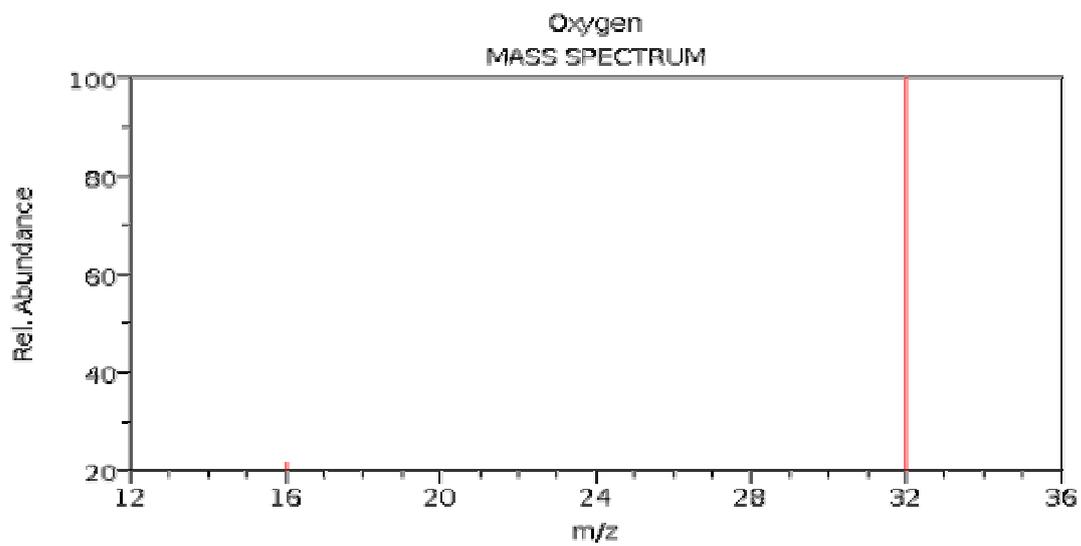
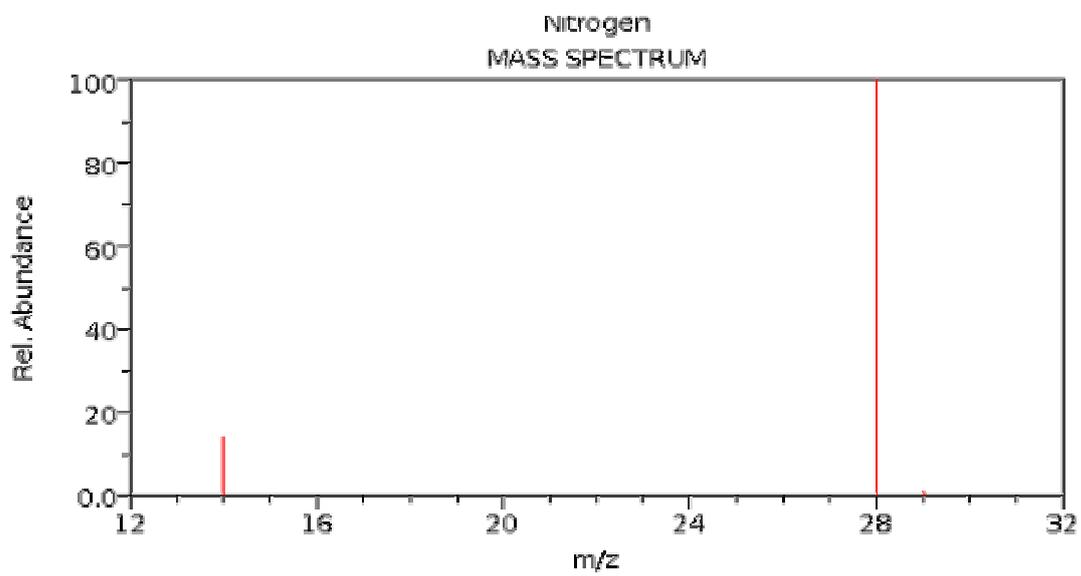
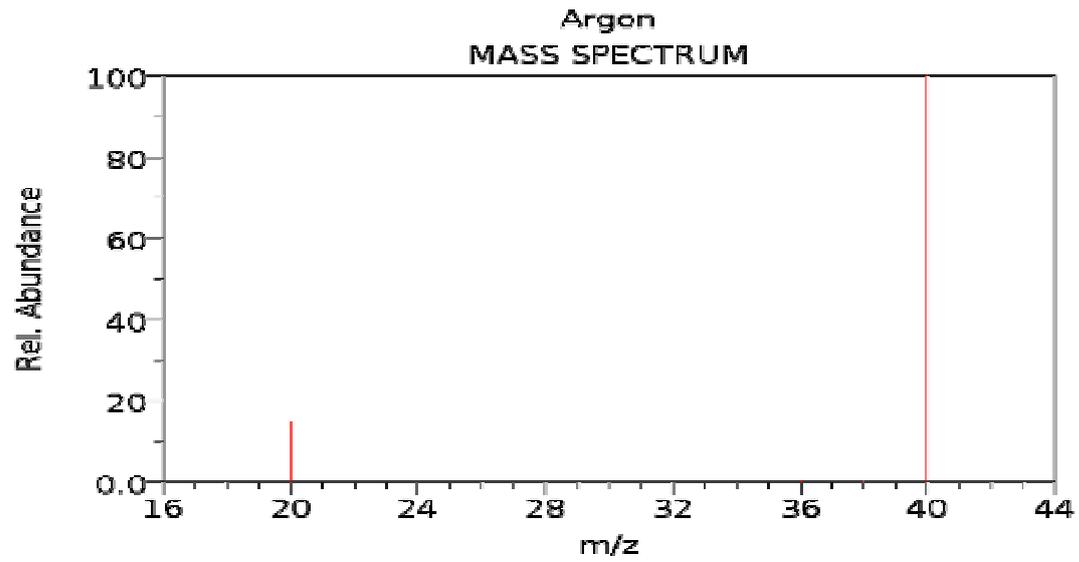
Heuchel M. et al. (2008), *J. Membr. Sci.* 318, 84-99

- Kolb B. (2003), *Gaschromatographie in Bildern*, Wiley-VCH, Weinheim
- McKeown M.B., Budd P.M. et al. (2005), *Chem. Eur. J.* 11, 2610-2620
- McKeown N.B., Budd P.M. (2006), *Chem. Soc. Rev.* 35, 675-683
- McKeown N.B., Budd P.M., Book D. (2007), *Macromol. Rapid Commun.* 28, 995-1002
- McNair H.M., Bonelli E.J. (1968), *Basic Gas Chromatography*, Varian
- Melin T., Rautenbach R. (2007), *Membranverfahren*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg
- Mulder M. (1996), *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- NIST (2008a) *Chemistry WebBook* (06.07.2009)  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- NIST (2008b) *Chemistry WebBook* (06.07.2009)  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- NIST (2008c) *Chemistry WebBook* (06.07.2009)  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C109660&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- Nitsche V., Ohlrogge K., Stürken K. (1998), *Chemie Ingenieur Technik* (70), Nr.5, 512-518
- Robeson, L.M. (1991), *J. Membr. Sci.* 62
- Schomburg G. (1987), *Gaschromatographie*, VCH, Weinheim

Skoog D.A., Leary J.J. (1996), *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

Staudé E. (1992), *Membranen und Membranprozesse*, VCH, Weinheim-New York-Basel-Cambridge

**Anhang A1: Massenspektren der einzelnen Verbindungen**



6. Anhang

**Anhang A2:** Messwerte der Schichtdickenmessungen

	PIM1-CO1-10	PIM1-CO1-20	PIM1-CO1-30	PIM1-CO1-40	PIM1-CO1-50	PIM1-CO1-50-2	PIM1
Messwerte	184,5	109,4	130,9	86,3	183,7	197,1	121,7
	183,6	109,1	131,2	85,0	184,0	197,5	121,4
	183,9	109,3	132,0	84,6	183,1	196,9	121,6
	184,5	109,9	133,0	84,6	183,3	197,4	121,3
	183,8	110,8	133,4	84,8	183,1	197,9	121,1
	182,6	109,4	134,3	85,4	183,4	197,2	121,4
<b>Mittelwert</b>	<b>183,8</b>	<b>109,7</b>	<b>132,5</b>	<b>85,1</b>	<b>183,4</b>	<b>197,3</b>	<b>121,4</b>

6. Anhang

**Anhang A3:** Berechnung Verhältnis Pentan/Argon mit Hilfe des Response-Faktors (WLD)

Temperatur [°C]	-15°C		-5°C		5°C		15°C	
	Argon	Pentan	Argon	Pentan	Argon	Pentan	Argon	Pentan
Peakflächen	30787250	12357460	28332870	17406270	23679870	25563020	18767600	36858140
	30792700	12847010	28359820	18123120	23867100	25497300	18389700	36046510
	29991640	12027520	28445380	18115920	23873340	25366220	18895630	36483650
<b>Mittelwert</b>	<b>30523863,3</b>	<b>12410663,3</b>	<b>28379356,7</b>	<b>17881770</b>	<b>23806770</b>	<b>25475513,3</b>	<b>18684310</b>	<b>36462766,7</b>
korrigierte Peakfläche	28997670,2	8563357,7	26960388,8	12338421,3	22616431,5	17578104,2	17750094,5	25159309
Summe korrigierte Peakfläche	37561027,9		39298810,1		40194535,7		42909403,5	
Massenanteil [%]	77,20	22,80	68,60	31,40	56,27	43,73	41,37	58,63
<b>Verhältnis Pentan/Argon</b>	<b>0,295</b>		<b>0,458</b>		<b>0,777</b>		<b>1,417</b>	