



Entschwefelung von Kerosin:
Untersuchungen zur Permeation mehrkerniger,
schwefelhaltiger Aromaten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Ines Bettermann

aus Oberhausen

Juni 2009

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referentin: Prof. Dr. C. Staudt
Koreferent: Prof. Dr. R. Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2009

Danksagung

Frau Prof. Dr. Claudia Staudt möchte ich für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung dieser Arbeit besonders danken.

Herrn Prof. Dr. R. Weinkauf möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die schöne Zeit während der Promotion und die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Mein besonderer Dank gilt dabei Jan Wieneke und Roman Konietzny für die gute Atmosphäre im Labor. Alexander Mixa danke ich für die Hilfe bei apparativen Problemen sowie die fachlichen Diskussionen und Sonja Coors für die präparative Unterstützung.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Ralf Peters und Herrn Dr. Joachim Pasel für die freundliche Unterstützung dieses Promotionsprojektes.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. Klaus Rätzke für die Durchführung und Auswertung der WAXD- und PALS-Messungen, sowie die stetige Bereitschaft offene Fragen aufzuklären. Herrn Dirk Meister danke ich für die freundliche Bereitstellung der Dampfsorptionsapparatur.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für die uneingeschränkte Unterstützung während meines gesamten Studiums und dieser Arbeit danken.

Meinem Freund danke ich für seine Hilfestellungen, Ratschläge und geduldige Unterstützung.

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassungen	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Summary	5
2 Einleitung und Zielsetzung	8
2.1 Einleitung und Motivation	8
2.2 Stand der Forschung	14
2.2.1 Das S-Brane Verfahren	15
2.2.2 Literaturübersicht	17
2.3 Zielsetzung	20
3 Theoretische Grundlagen.....	23
3.1 Pervaporation	23
3.1.1 Prinzip der Pervaporation	23
3.1.2 Das Lösungs-Diffusions-Modell	24
3.1.3 Freies Volumen und Stofftransport	27
3.1.4 Die Glasübergangstemperatur und das Konzept des freien Volumens	28
3.2 Polyimide als Membranmaterial	30
3.2.1 Allgemeines zu Polyimiden	30
3.2.2 Synthese von Polyimiden	30
3.2.3 Das Phänomen der Quellung	31
3.2.4 Vernetzung von Copolyimiden	33
3.3 Elastizität und Zugversuch	34
3.4 Röntgendiffraktometrie	37
3.4.1 Beugung von Röntgenstrahlen, Braggsches Gesetz	37
3.4.2 Weitwinkelröntgendiffraktometrie	38
3.5 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie	39

4	Experimenteller Teil	42
4.1	Polyimidsynthese	42
4.2	Membranherstellung.....	43
4.2.1	Herstellung unvernetzter Membranen	43
4.2.2	Herstellung vernetzter Membranen	44
4.3	Charakterisierung	45
4.3.1	Gelpermeationschromatographie (GPC)	45
4.3.2	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	45
4.3.3	Dichtebestimmung	45
4.3.4	DSC und DTA/TGA Messungen	46
4.3.5	Zug-Dehnungs-Experimente.....	46
4.3.5.1	Zug-Dehnungs-Experimente an unbehandelten Membranen.....	46
4.3.5.2	Zug-Dehnungs-Experimente an gequollenen Membranen.....	48
4.3.5.3	Auswertung der Zug-Dehnungs-Diagramme	48
4.3.6	Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD)	49
4.3.6.1	WAXD von unbehandelten Membranen	49
4.3.6.2	WAXD von gequollenen Membranen.....	49
4.3.6.3	Auswertung der Diffraktogramme	50
4.4	Positronen-Annihilations-Lebensdauer Spektroskopie (PALS)	51
4.5	Quellungsexperimente	51
4.5.1	Durchführung	51
4.5.2	Reproduzierbarkeit	52
4.6	Bestimmung der Sorptionsselektivität in flüssigen Gemischen	53
4.6.1	Gewichtsbruchänderung im geschlossenen System	53
4.6.1.1	Durchführung	55
4.6.2	Bestimmung der Sorptionsselektivität mittels DTA/TGA.....	57
4.6.2.1	Durchführung	58
4.6.2.2	Auswertung	58
4.7	Ermittlung von Sorptionsisothermen.....	60
4.7.1	Messprinzip und Aufbau der Dampfsorptionsapparatur	60
4.7.2	Grenzen des Verfahrens.....	62
4.7.3	Durchführung der Messungen	63
4.7.3.1	Ermittlung der Sättigungsdampfdrücke.....	63
4.7.3.2	Vorbehandlung des Absorbens.....	64
4.7.3.3	Entgasung des Absorptivs	64
4.7.3.4	Messung der Sorptionsisothermen	64

4.7.4	Auswertung der Sorptionsisothermen.....	65
4.8	Pervaporationsexperimente	65
4.8.1	Aufbau der Apparatur	65
4.8.2	Inbetriebnahme der Apparatur.....	70
4.8.3	Durchführung der Messungen	70
4.8.4	Bestimmung des Flusses und der Anreicherung	71
5	Resultate und Diskussion	72
5.1	Allgemeines zur Fehlerbetrachtung.....	72
5.2	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	73
5.2.1	Reproduzierbarkeit	73
5.2.2	Ergebnisse.....	75
5.3	¹ H-NMR-Spektroskopie	76
5.4	Dichtebestimmung.....	79
5.4.1	Reproduzierbarkeit	79
5.4.2	Ergebnisse.....	80
5.5	DSC und TGA	80
5.5.1	Reproduzierbarkeit der DSC Messungen	80
5.5.2	Ergebnisse der DSC-Messungen	80
5.5.3	Ergebnisse der TGA Messungen.....	82
5.6	Zug-Dehnungs-Experimente	83
5.6.1	Reproduzierbarkeit	83
5.6.2	Einflüsse auf das Zug-Dehnungsverhalten.....	85
5.6.3	Einfluss der Sorption niedermolekularer Komponenten	87
5.7	Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD)	89
5.7.1	Reproduzierbarkeit	89
5.7.2	Einfluss der Polymerstruktur auf die Kettenabstände.....	90
5.7.3	Einfluss der Sorption auf die Kettenabstände.....	92
5.8	Positronen-Annihilations-Lebensdauer- Spektroskopie.....	96
5.8.1	Reproduzierbarkeit	97
5.8.2	Einfluss der Polymerstruktur auf die Hohlraumgröße	97

5.9	Ermittlung der Sorptionsselektivität	98
5.9.1	Gewichtsbruchänderung im geschlossenem System	99
5.9.1.1	Reproduzierbarkeit.....	99
5.9.1.2	Bewertung des Verfahrens.....	101
5.9.2	Bestimmung der Sorptionsselektivität mittels DTA/TGA.....	101
5.9.2.1	Bewertung des Verfahrens.....	105
5.9.3	Ermittlung von Sorptionsisothermen.....	106
5.9.4	Reproduzierbarkeit	106
5.9.5	Einfluss der Polymerstruktur auf das Sorptionsverhalten	108
5.9.6	Einfluss des Absorptivs.....	110
5.9.7	Einfluss der Temperatur	112
5.9.7.1	Bewertung des Verfahrens.....	112
5.10	Pervaporationsexperimente	113
5.10.1	Membranauswahl und Quellungsexperimente.....	113
5.10.2	Zersetzung der Feedmischung	116
5.10.3	Reproduzierbarkeit	119
5.10.3.1	Reproduzierbarkeit bei Einsatz verschiedener Apparaturen	119
5.10.3.2	Reproduzierbarkeit bei Einsatz verschiedener Membransamples	119
5.10.4	Einfluss der Temperatur auf das Trennverhalten.....	121
5.10.5	Einfluss der Polymerstruktur auf das Trennverhalten	122
5.10.6	Einfluss des Permeatdrucks auf das Trennverhalten	124
5.10.7	Einfluss der schwefelhaltigen Aromaten auf das Trennverhalten	125
5.10.8	Berechnung der Aktivierungsenergien.....	126
6	Ausblick	129
7	Literaturverzeichnis	131
8	Anhang.....	137
8.1	Verwendete Geräte und Methoden	137
8.2	Copolyimidsynthesen	138
8.2.1	Verwendete Substanzen und deren Reinigung	138
8.2.2	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Copolyimide	139

8.2.3	Ansatztabellen der synthetisierten Copolyimide	140
8.2.4	Herstellen der Stammlösung und der vernetzten Membranen	142
8.3	Spektren und Diagramme	143
8.3.1	¹ H-NMR Spektren	143
8.3.2	Gelpermeationschromatogramme	145
8.3.3	DSC	150
8.4	Pervaporationsdaten	153

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

Die Entschwefelung von Kraftstoffen ist in den letzten Jahren, nicht zuletzt auf Grund der weltweit drastisch verschärften gesetzlichen Kraftstoffrichtlinien, zu einem bedeutenden Thema für Industrie und Forschung geworden. Im Falle von Flugturbinenkraftstoff wird mit einem maximalen Grenzwert von 3000 ppmw jedoch ein vergleichsweise hoher Schwefelgehalt gesetzlich toleriert. Da zukünftig Brennstoffzellensysteme als Auxiliary Power Units (APUs) für die Bordstromversorgung in Flugzeugen eingesetzt und diese mit dem an Bord verfügbaren Flugturbinenkraftstoff betrieben werden sollen, ist die Abreicherung schwefelhaltiger Komponenten aus Flugturbinenkraftstoff jedoch von großem Interesse. Die im Flugturbinenkraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen deaktivieren die Katalysatoren in der Brenngaserzeugungseinheit und in der Brennstoffzelle, so dass eine Senkung des Schwefelgehalts auf maximal 10 ppmw erforderlich ist. Als Konsequenz aus dem hohen gesetzlich tolerierten Schwefelgehalt ist daher für den Einsatz von Brennstoffzellen APUs ein mobiler Entschwefelungsprozess notwendig. Konventionelle Entschwefelungsprozesse, wie katalytische Hydrierung (HDS) und reaktive Adsorption sind hierfür jedoch nicht geeignet. So ist beispielsweise der Prozess der katalytischen Hydrierung lageabhängig und wird durch die Neigung und Erschütterung im mobilen Einsatz gestört. Des Weiteren sind für die HDS Temperaturen zwischen 320 °C und 360 °C und ein Überdruck von 20 bis 80 bar erforderlich. Ein wichtiger Aspekt, der sowohl gegen den Einsatz der HDS als auch gegen den der reaktiven Adsorption spricht, ist die Notwendigkeit eines energieintensiven Wasserstoffkreislaufes. Das Pervaporationsverfahren könnte daher eine wichtige Alternative zu konventionellen Entschwefelungsmethoden darstellen.

Flugturbinenkraftstoffe werden hauptsächlich aus so genanntem „straight run“ Kerosin produziert, welches direkt aus der atmosphärischen Destillation von Rohöl gewonnen wird. Neben den aliphatischen Hauptkomponenten setzen sich diese Kraftstoffe aus cyclischen Aliphaten, Aromaten und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammen. Bei den enthaltenen Schwefelverbindungen handelt es sich unter anderem um Benzothiophen sowie ein- und mehrfach alkylierte Benzothiophene. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher untersucht werden, ob die Abreicherung dieser Komponenten aus schwefelhaltigen Aromaten/Aliphaten Mischungen mittels Pervaporation möglich ist. Um grundlegende Kenntnisse über das Permeationsverhalten von mehrkernigen, schwefelhaltigen Aromaten zu erlangen, wurden lediglich binäre Modellmischungen aus einer schwefelhaltigen, aromatischen Komponente und einer aliphatischen Komponente untersucht. Als Vertreter für die mehrfach alkylierten Benzothiophene im Flugturbinenkraftstoff wurde dabei das

2,3-Dimethylbenzothiophen eingesetzt und Benzothiophen diene als nicht methylierte Referenzsubstanz. Bei der aliphatischen Komponente handelte es sich um *n*-Dodecan. Um die Konzentrationsverhältnisse von realen Flugturbinenkraftstoffen wiederzugeben, betrug der Schwefelgehalt in den 2,3-Dimethylbenzothiophenmischungen durchschnittlich 534 ppmw. Der durchschnittliche Schwefelgehalt in den Benzothiophenmischungen lag bei 597 ppmw. Da sich diese Angaben auf den Gehalt an elementarem Schwefel in der Mischung beziehen, lagen die korrespondierenden Anteile der Schwefelverbindungen in den binären Mischungen damit durchschnittlich bei 2700 ppmw (0,27 Gew.%) 2,3-Dimethylbenzothiophen und 2500 ppmw (0,25 Gew.%) Benzothiophen.

Um die geeigneten Prozessparameter und Membranmaterialien zu finden, wurden temperatur- und permeatdruckabhängige Pervaporationsexperimente mit 6FDA-haltigen Copolyimidmembranen durchgeführt.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Pervaporationsexperimente zeigten, dass die selektive Abtrennung von Benzothiophen aus der binären Mischung mit *n*-Dodecan prinzipiell möglich ist. Mit einer unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran wurde bei 120 °C mit $\beta = 3,6$ der höchste Anreicherungsfaktor gefunden. Der Fluss betrug dabei $15,2 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Sowohl für das Benzothiophen als auch für das 2,3-Dimethylbenzothiophen wurde mit Erhöhung der Temperatur ein Anstieg des Anreicherungsfaktors beobachtet. Damit unterscheidet sich das Pervaporationsverhalten der mehrkernigen, schwefelhaltigen Aromaten grundsätzlich von dem einkerniger Aromaten, wie beispielsweise Toluol. So wird in Pervaporationsexperimenten mit Komponenten wie Toluol oder Benzol mit steigender Temperatur in den meisten Fällen ein Verlust der Trennleistung beobachtet. Die Berechnung der Aktivierungsenergien für die Permeation der einzelnen Mischungskomponenten durch 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen zeigten für das System Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan mit $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ eine höhere Aktivierungsenergie für das Benzothiophen als für das *n*-Dodecan ($40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der gleiche Trend lässt sich für 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew.%) / *n*-Dodecan und eine 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran beobachten. Im Vergleich zu berechneten Aktivierungsenergien von einkernigen Aromaten/Aliphaaten Mischungen, bei denen stets für die aromatische Komponente eine kleinere Aktivierungsenergie gefunden wurde, verhalten sich die in dieser Arbeit untersuchten Komponenten genau entgegengesetzt.

Der Vergleich der Trennverhalten von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen in einem Temperaturintervall von 80 °C bis 120 °C wurde mit einer Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan Mischung durchgeführt. Bei 120 °C zeigte die 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran mit $15,2 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ einen höheren Fluss als die 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran ($10,3 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Bei 110 °C und niedrigeren Temperaturen wurde für die unterschiedlichen Membranmaterialien im Rahmen der Messunsicherheit ein gleicher Fluss beobachtet. Hinsichtlich des Anreicherungs-faktors wurden über den gesamten Temperaturbereich ebenfalls keine Unterschiede zwischen den 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen festgestellt.

Um den Einfluss des Permeatdruckes auf das Trennverhalten zu untersuchen, wurden mit 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen im Bereich von 19-25 mbar und 39-45 mbar temperaturabhängige Pervaporationsmessungen durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei zwischen 100 °C und 120 °C variiert. Die Erhöhung des Permeatdruckes resultierte in einem verringerten Anreicherungs-faktor bei gegebener Temperatur, wobei der Fluss sich nicht signifikant änderte.

Die Pervaporationsexperimente mit 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew. %)/*n*-Dodecan wurden im Temperaturbereich von 80 °C bis maximal 115 °C durchgeführt. Dabei wurde das 2,3-Dimethylbenzothiophen bis zu einer Temperatur von 100 °C im Permeat abgereichert. Erst bei höheren Temperaturen konnte eine sehr schwache Anreicherung von $\beta = 1,2$ beobachtet werden.

Um zu untersuchen, ob die Diffusionsselektivität, insbesondere für die 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew. %)/*n*-Dodecan Mischung, den begrenzenden Faktor für eine befriedigende Gesamtselektivität darstellt, wurde versucht, mittels verschiedener Methoden die Sorptionsselektivität zu ermitteln. In Verbindung mit den in den Pervaporations-experimenten gemessenen Gesamtselektivitäten, kann im Anschluss die Diffusionsselektivität berechnet werden. Das dafür etablierte Verfahren, bei dem die sorbierten niedermolekularen Komponenten aus dem Membranmaterial evaporiert werden, ist jedoch nur für Membranmaterialien geeignet, die hohe Sorptions- und Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten glasartigen Polymeren ist diese Voraussetzung jedoch nicht gegeben. Da bei den Sorptionsexperimenten die Notwendigkeit besteht, dicke Membranproben für die Sorptionsexperimente einzusetzen, stellt sich durch die langsamen Diffusionsgeschwindigkeiten in diesem Membranmaterial das Sorptionsgleichgewicht erst nach so langer Zeit ein, dass eine Durchführung nicht praktikabel ist. Da sich dieses Verfahren demnach nicht für die zu untersuchenden Mischungskomponenten

und Membranmaterialien eignet, wurden im Rahmen dieser Arbeit alternative Methoden zur Bestimmung der Sorptionsselektivität entwickelt und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit untersucht und bewertet. Dabei wurden unter anderem DTA-Messungen in Verbindung mit Thermogravimetrischer Analyse (TGA) durchgeführt. Des Weiteren wurde eine Messzelle entwickelt, um die Gewichtsbruchänderung der Mischung zu untersuchen, welche im geschlossenen System durch die Sorption der Mischungskomponenten ins Membranmaterial erfolgt. Dabei zeigte diese Methode das größte Potential. Da sie ohne großen präparativen Aufwand erfolgt und neben binären auch Multikomponenten Mischungen untersucht werden können, sollte eine weitere Verbesserung der Messzelle und eine Optimierung des Verfahrens für zukünftige Experimente angestrebt werden.

Um grundlegende Erkenntnisse über den Einfluss von Schwefelatomen und Methylsubstituenten in Aromaten auf das Sorptionsverhalten zu erhalten, wurden Dampfsorptionsisothermen von Toluol, Thiophen und 3-Methylthiophen aufgenommen. So zeigte beispielsweise bei einem relativen Dampfdruck von $p/p_0 = 0,95$ und unter Einsatz einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran das Toluol mit einem Gewichtsbruch von 0,27 in der Membran eine geringere Sorption als das 3-Methylthiophen (Gewichtsbruch von 0,31 in der Membran).

Zur Charakterisierung der Membranpolymere und Membranen wurden verschiedene Methoden eingesetzt. So wurden beispielsweise Zug-Dehnungs-Experimente an gequollenen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranproben durchgeführt, um den Einfluss niedermolekularer, sorbierter Komponenten auf die Starrheit des Polymergrundgerüsts zu untersuchen. Dabei wurde gefunden, dass die sorbierten Substanzen zwar als Weichmacher fungieren, die Glasübergangstemperatur des 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Copolyimids jedoch nicht so weit herabgesetzt wird, dass die Membranpolymere bei den Bedingungen der Pervaporationsexperimente im gummiartigen Zustand vorliegen.

1.2 Summary

In the last years the desulphurization of fuels gained importance in industry as well as in academic research which is, in large part, caused by the drastically tightened fuel composition regulations. In contrary to the strict regulations for gasoline and diesel fuels currently maximum sulphur content in jet fuel of 3000 ppmw is tolerable. However, the desulphurization of jet fuels is decisive for on-board use of fuel cell auxiliary power units (APUs) in aircraft since the sulphur compounds are poisonous to both, the catalysts in the reformer and also in the fuel cell. Thus the sulphur content has to be reduced to less than 10 ppmw. As a consequence of the permission of high sulphur contents in jet fuels by law, an on-board desulfurization process is necessary. Conventional desulphurization methods, for example hydrodesulphurization (HDS) or reactive adsorption are not suitable for mobile applications. The HDS is sensitive to vibrations and continuous variation of the position of the reactor and severe conditions of temperature and pressure are needed. Furthermore for hydrodesulphurization as well as for reactive adsorption an energy-intensive hydrogen recycling is required. Thus, pervaporation could be a proper alternative for conventional desulphurization methods.

Jet fuels are manufactured predominantly from straight run kerosene, which is obtained directly from crude oils atmospheric distillation. Beside the aliphatic main components, jet fuel consists of cyclic aliphatics, aromatics and polycyclic aromatic compounds. Typical sulphur compounds in jet fuels are, among other, benzothiophene and also alkylated benzothiophenes. Therefore in this work it was investigated if pervaporation is suitable to deplete the content of such sulphur-containing aromatic components in aromatic/aliphatic mixtures. In order to gain essential knowledge of the permeation of polycyclic aromatic sulphur compounds, simply binary model mixtures made of a polycyclic aromatic sulphur compound and an aliphatic compound were explored. Thereby, as a representative of the alkylated benzothiophenes in jet fuels 2,3-dimethylbenzothiophene was used and benzothiophene served as non methylated reference. In both mixtures *n*-dodecane was the aliphatic compound. In order to express realistic contents of alkylated benzothiophenes the sulphur content of the 2,3-dimethylbenzothiophene mixtures was 534 ppmw. The average sulphur content of the benzothiophene mixtures was 597 ppmw. Since the specified contents describe the weight content of sulphur atoms in the mixtures, the corresponding weight contents of sulphur-containing compounds are 2700 ppmw (0,27 wt.%) 2,3-dimethylbenzothiophene and 2500 ppmw (0,25 wt.%) benzothiophene.

In order to find proper processing parameters and membrane materials, temperature-dependent pervaporation experiments with 6FDA-4MPD/DABA 9:1 and 6FDA-3MPD/DABA

9:1 membranes have been performed. The influence of the permeate pressure was investigated with 6FDA-3MPD/DABA 9:1 membranes.

Temperature-dependent pervaporation experiments showed that the selective separation of benzothiophene from a binary *n*-dodecane mixture is in principle possible. The highest enrichment factor, $\beta = 3,6$, has been found for a non-crosslinked 6FDA-4MPD/DABA 9:1 membrane, where the measurement has been performed at 120 °C. The flux was $15,2 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Increasing the feed temperature caused an increase of the enrichment factor for the benzothiophene as well as for the 2,3-dimethylbenzothiophene measurements. This pervaporation behaviour of the sulphur containing polycyclic aromatic components generally differs from the pervaporation behaviours observed for aromatics like toluene. For pervaporation experiments with components like toluene or benzene in most cases a decrease of the separation capacity is found with increasing temperature. The calculation of activation energies for the permeation through 6FDA-4MPD/DABA 9:1 membranes of single mixture components for example for the benzothiophene (0,25 wt.%) / *n*-dodecane system showed a higher activation energy for benzothiophene of $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ than the activation energy of *n*-dodecane ($40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). The same effect was observed for the 2,3-dimethylbenzothiophene (0,27 wt.%) / *n*-dodecane system, measured with the same membrane type. The investigated systems behaved contrarily to the monocyclic aromatic/aliphatic mixtures, where higher activation energy was found for the aliphatic component.

The temperature dependency of the separation characteristics of 6FDA-4MPD/DABA 9:1 and 6FDA-3MPD/DABA 9:1 membranes has been investigated using temperature intervals of 80 °C to 120 °C and a benzothiophene (0,25 wt.%) / *n*-dodecane mixture. At 120 °C, the 6FDA-4MPD/DABA 9:1 membrane shows a higher flux of $15,2 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ than the 6FDA-3MPD/DABA 9:1 membrane ($10,3 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). At 110 °C and lower temperatures almost the same fluxes within the uncertainty of measurement have been observed for the different membrane materials. Concerning the enrichment factor also no differences between the 6FDA-4MPD/DABA 9:1 and 6FDA-3MPD/DABA 9:1 membranes could be found.

In order to investigate the influence of the permeate pressure on the separation characteristics, pervaporation measurements with 6FDA-3MPD/DABA 9:1 at 19-25 mbar and 39-45 mbar have been performed. The feed temperature was varied in the range of 100 °C and 120 °C. An increase of the permeate pressure resulted in a decreased enrichment factor, whereas the flux did not change significantly.

The pervaporation experiments with the 2,3-dimethylbenzothiophene (0,27 wt.%) / *n*-dodecane mixture have been performed in a temperature range of 80 °C to 115 °C. In these experiments the content of 2,3-dimethylbenzothiophene in the permeate was decreased at temperatures lower than 100 °C. Only at higher temperatures a slight enrichment of $\beta = 1,2$ was observed.

In order to consider, if the diffusivity selectivity, especially for the 2,3-dimethylbenzothiophene (0,27 wt.%) / *n*-dodecane mixture, is a limiting factor for a satisfying overall selectivity, several methods for the determination of the solubility selectivity have been investigated. In combination with the overall selectivities gained from the pervaporation experiments the diffusivity selectivities can be calculated. The established methods for the determination of solubility selectivities can only be used for systems with high solution and diffusion velocities, as they can be found for rubbery state membrane polymers. Since in this work only glassy polymers have been used, the conventional methods for the determination of solubility selectivities could not be used. Therefore alternative methods have been investigated and evaluated. The two investigated methods were DSC-measurements in combination with a thermogravimetric analysis (TGA) and the determination of the weight fraction alteration in a closed system. Thereby the second method showed the highest potential. Since it can be performed with low preparative effort not only with binary but also with multi component mixtures, the measuring cell should be improved and the method should be optimized for further usage.

In order to gain fundamental knowledge about the influence of sulphur atoms and the attached methyl groups on aromatics on the sorption behaviour, vapour sorption isotherms of toluene, thiophene and 3-methylthiophene were determined. Thereby for example at a relative vapour pressure of $p/p_0 = 0,95$ and a 6FDA-4MPD/DABA 9:1 membrane toluene (weight fraction of 0,27 toluene in the membrane) showed a smaller sorption than the 3-methylthiophene (weight fraction of 0,31 in the membrane).

The characterisation of the membranes has been performed by several methods. For example tensile strength measurements on swollen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 membranes have been performed to investigate the influence of low-molecular, sorbed components on the rigidity of the polymer chains. The measurements showed that the substances act as plasticizers, though the glass transition temperature of the 6FDA-4MPD/DABA 9:1 copolyimide is not that much lowered, that the membrane polymers are in the rubbery state during the pervaporation experiments.

2 Einleitung und Zielsetzung

2.1 Einleitung und Motivation

Die in den verschiedenen Kraftstoffen enthaltenen Schwefelkomponenten, wie beispielsweise Mercaptane, Sulfide, Thiophene, Benzothiophene und Dibenzothiophene verursachen in vielen Bereichen erhebliche Probleme. So werden beispielsweise die Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen und Industrieanlagen durch die schwefelhaltigen Verbindungen deaktiviert, was zu einer erhöhten Emission an Stickoxiden (NO_x) und Schwefeloxiden (SO_x) führt. Um umweltfreundlichere Kraftstoffe zu erzeugen, wurden in den letzten Jahren die gesetzlichen Vorgaben zum Schwefelgehalt in Kraftstoffen drastisch verschärft. In **Tab. 1** und **Tab. 2** sind die Entwicklungen der US Bestimmungen bezüglich des Schwefelgehalts in Benzin (Tab. 1), Dieselmotorkraftstoff und Flugturbinenkraftstoff (Tab. 2) zusätzlich zu den gegenwärtigen US EPA (Environmental Protection Agency) Tier II Vorgaben dargestellt.

In Kraftstoffen wird der Schwefelgehalt in massenbezogenen ppmw (parts per million by weight) angegeben, dabei bezieht sich die Angabe ppmw nicht auf den Gehalt der schwefelhaltigen Verbindungen, sondern auf den von elementarem Schwefel [1].

Tab. 1: Bestimmungen zum Schwefelgehalt in Benzin (Stand: 2002) [2]

	Jahr		
	1988	1995	2006
Benzin [ppmw]	1000	330	30

Tab. 2: Bestimmungen zum Schwefelgehalt in Dieselmotorkraftstoff und Flugturbinenkraftstoff (Stand: 2003) [2]

	Jahr			
	1989	1993	2006	2010
Dieselmotorkraftstoff [ppmw]	5000	500	15 (kleinere Raffinerien ausgeschlossen)	15 (geltend für alle Raffinerien)
Flugturbinenkraftstoff [ppmw]	3000	3000	3000	< 3000 ?

Auch im Rahmen der europäischen Kraftstoffrichtlinie von 1998 wurde der Schwefelgehalt von Benzin- und Dieselmotorkraftstoffen deutlich reduziert. So wurde bezüglich der verschiedenen

Benzinsorten (Super, Super Plus) der Schwefelanteil ab dem 1. Januar 2000 von ehemals 500 auf 150 ppmw und hinsichtlich der Dieselmotorkraftstoffe von 500 auf 350 ppmw verringert. Ab 2005 begann europaweit eine schrittweise Einführung von Kraftstoffen mit einem Schwefelgehalt von maximal 10 ppmw [3].

Im Gegensatz zu den strengen Richtlinien für Benzin und Dieselmotorkraftstoffe, wird gegenwärtig für Flugturbinenkraftstoff ein Schwefelgehalt von 3000 ppmw toleriert.

Flugturbinenkraftstoffe (engl. jet fuel) werden hauptsächlich aus so genanntem „straight run“ Kerosin hergestellt, welches direkt aus der atmosphärischen Destillation von Erdöl gewonnen und nachträglich mit Additiven, wie beispielsweise Antioxidantien sowie antistatischen Additiven, versetzt wird. Im deutschen wird der Begriff Kerosin synonym für Flugturbinenkraftstoffe und die entsprechende Destillatfraktion im Raffinerieprozess verwendet. Um diesbezüglich Verwechslungen im Rahmen dieser Arbeit vorzubeugen, wird die Destillatfraktion im Folgenden als „straight run“ Kerosin oder abgekürzt als Kerosin und der Kraftstoff als Flugturbinenkraftstoff bezeichnet.

Die Zusammensetzung von konventionellen Flugturbinenkraftstoffen, wie beispielsweise Jet A-1 ist stark von der Herkunft des verwendeten Rohöls abhängig, wobei die enthaltenen Kohlenwasserstoffe aus 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen. In **Tab. 3** sind die verschiedenen Mischungskomponenten und deren Gehalt in Flugturbinenkraftstoffen dargestellt.

Tab. 3: Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffkomponenten in Flugturbinenkraftstoff

Kohlenwasserstoffverbindungen	Gehalt im Flugturbinenkraftstoff [Vol.%]	
Aliphaten	30-75	[4]
Cyclische Aliphaten	10-65	[4]
Aromaten	5-22	[4]
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	11,9-15,8	[5]

Kerosinfraktionen können je nach Herkunft des Rohöls bis zu 3000 ppmw Schwefel enthalten [6]. Da in den Raffinerien, trotz der hohen gesetzlichen Toleranzgrenzen, eine Entschwefelung des Kerosins erfolgt, weisen die meisten kommerziell erhältlichen Flugturbinenkraftstoffe, wie Jet A und Jet A-1 Schwefelanteile von durchschnittlich 700 ppmw auf. Der Schwefel liegt dabei in Form von zwei- und dreifach methylierten Thiophenen, Benzothiophen und ein- und mehrfach alkylierten Benzothiophenen vor. In der Literatur werden die alkylierten Benzothiophene häufig in die Klassen C1- bis C4-Benzothiophene eingeteilt. Dabei präsentiert die Nummer die Anzahl der Kohlenstoffatome, welche an das Benzothiophen gebunden sind, so dass theoretisch ein C3-Benzothiophen sowohl als Ethyl-

Methyl-Benzothiophen aber auch als Trimethylbenzothiophen vorliegen kann. In den meisten Fällen liegen die Kohlenstoffe jedoch in Form von Methylgruppen vor [7]. So zeigte die gaschromatographische Analyse eines JP-8 Flugturbinentreibstoffs, welcher vorrangig für den militärischen Gebrauch eingesetzt wird und sich lediglich in den Additiven von Jet A-1 unterscheidet, hauptsächlich methylierte Benzothiophen Derivate (s. **Abb. 1**, [8]).

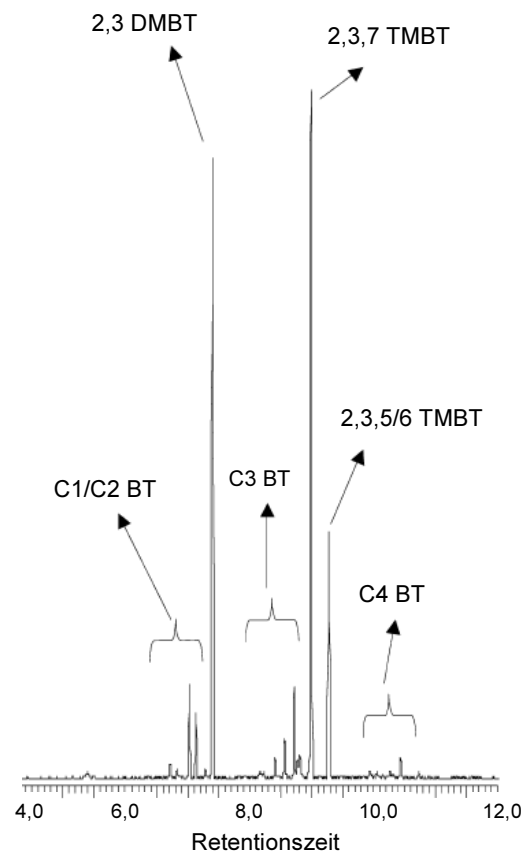


Abb. 1: gaschromatographische Analyse eines JP-8 Flugturbinenkraftstoffes, Schwefelgehalt ca. 800 ppmw, DMBT; Dimethylbenzothiophen, TMBT: Trimethylbenzothiophen, BT: Benzothiophen, modifiziert nach [8]

In **Tab. 4** ist die Zusammensetzung von Jet A-1 mit unterschiedlichem Schwefelgehalt (Jet A-1 A und Jet A-1 B) und dem Flugturbinenkraftstoff Jet Fuel HS dargestellt. Das Jet Fuel HS ist dabei eine Kerosinfraktion, welche dem Raffineriestrom vor dem Entschwefelungsprozess entnommen wurde [9].

Tab. 4: Schwefelkomponenten in verschiedenen Flugturbinenkraftstoffen und deren Beitrag zum Gesamtschwefelgehalt, modifiziert nach [9]

Schwefelkomponente	Schwefelgehalt Jet A-1 A [ppmw]	Schwefelgehalt Jet A-1 B [ppmw]	Schwefelgehalt Jet Fuel HS [ppmw]
Zwei- und dreifach methylierte Thiophene	151	182	612
Benzothiophen	9	12	36
C1-Benzothiophene	103	150	453
C2-Benzothiophene	110	188	459
C3-Benzothiophene	185	177	115
Dibenzothiophene	7	3	-
Gesamter Schwefelgehalt	565	712	1675

Das in den meisten Raffinerien konventionell eingesetzte Verfahren zur Entschwefelung von Kraftstoffen ist die katalytische hydrierende Entschwefelung (engl. hydrodesulfurization, HDS). Die dabei eingesetzten Katalysatoren basieren auf MoS_2 mit Cobalt oder Nickel Promotoren, aufgebracht auf einer porösen Al_2O_3 Oberfläche. Die organischen Schwefelkomponenten werden bei der HDS zu Schwefelwasserstoff und dem korrespondierenden Kohlenwasserstoff umgesetzt, wobei die Reaktionstemperatur 320 - 360 °C beträgt und Drücke von 20-80 bar zum Einsatz kommen. In **Abb. 2** sind beispielhaft die Reaktionswege der HDS von 4,6-Dialkyldibenzothiophen mit herkömmlichen HDS Katalysatoren dargestellt [10].

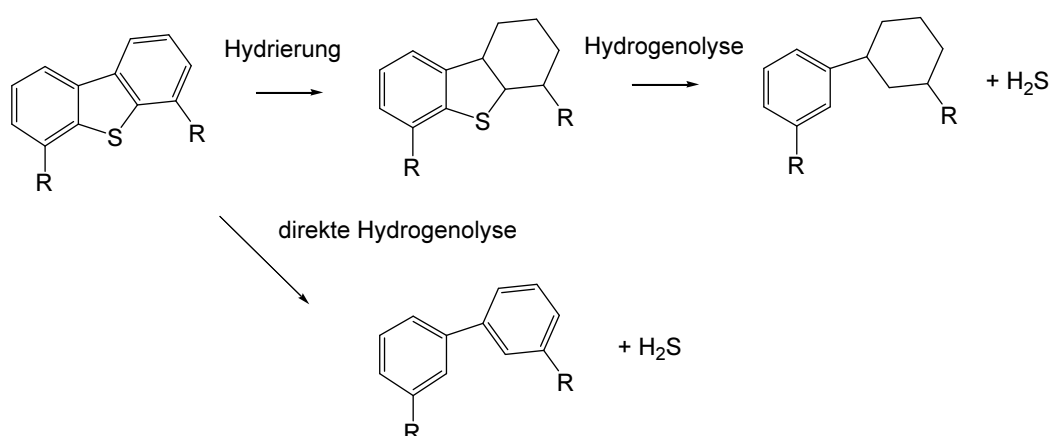


Abb. 2: Reaktionswege zur katalytisch hydrierenden Entschwefelung von 4,6-Dialkyldibenzothiophen mittels HDS und herkömmlichen $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren, modifiziert nach [10]

Die hydrierende Entschwefelung weist jedoch sowohl im Bereich der Entschwefelung von Naphtha Strömen als auch bei der Entschwefelung von Kerosin, Mitteldestillaten und höher

siedenden Destillatströmen, die für die Produktion von Fluggturbinenkraftstoff und Dieselmkraftstoff eingesetzt werden, erhebliche Defizite auf. So erfolgt bei der katalytischen Hydrierung neben der erwünschten Entschwefelung eine Sättigung der in den Naphthaströmen enthaltenen Olefine, was eine Reduktion der Oktanzahl im resultierenden Benzin zu Folge hat. Bezüglich der Entschwefelung von Kerosin, Mitteldestillaten und höher siedenden Raffinerieströmen birgt die katalytische Hydrierung auf Grund der geringen HDS Reaktivitäten der enthaltenen Schwefelkomponenten große Schwierigkeiten. So nehmen die Reaktivitäten der 1- bis 3-kernigen Schwefelkomponenten in der Reihenfolge Thiophen > Benzothiophen > Dibenzothiophen ab. **Abb. 3** zeigt die für Benzin, Fluggturbinenkraftstoff und Diesel repräsentativen schwefelhaltigen Substanzen in Abhängigkeit zur Schwierigkeit ihrer hydrierenden Entschwefelung. In **Tab. 5** sind die Schwefelkomponenten ihren korrespondierenden Treibstoffen zugeordnet.

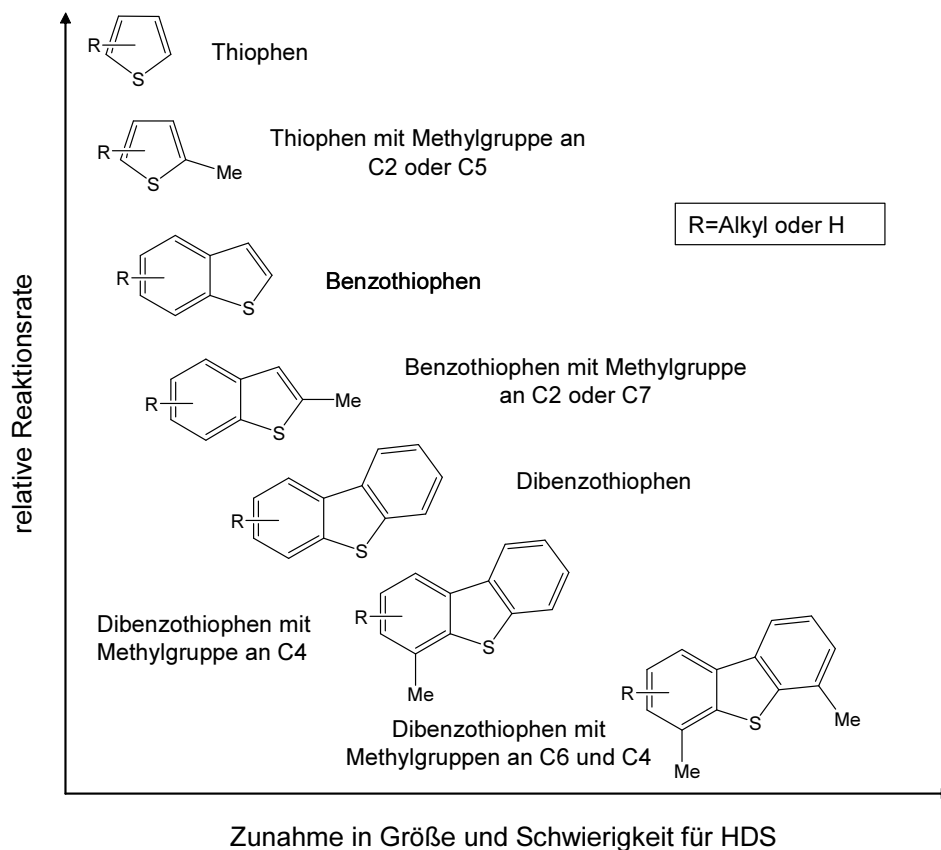


Abb. 3: Reaktivität verschiedener Schwefelkomponenten in der HDS in Abhängigkeit ihrer Ringgröße und der Position der Alkylsubstituenten, modifiziert nach [2]

Tab. 5: Typische Schwefelkomponenten und ihre korrespondierenden Kraftstoffe und Siedebereiche [2, 9]

Schwefelkomponenten	Treibstoff	Siedebereich [°C]
Thiophen, alkylierte Thiophene, Benzothiophen	Benzin	25-225
alkylierte Thiophene, Benzothiophen, alkylierte Benzothiophene, Dibenzothiophen	Flugturbinenkraftstoff	130-300
alkylierte Benzothiophene, Dibenzothiophen, alkylierte Dibenzothiophene	Diesel	160-380

Die in Kerosin enthaltenen Schwefelkomponenten weisen demnach relativ geringe Reaktionsraten in der HDS auf, so dass eine quantitative Entschwefelung dieser Komponenten erschwert wird und mit geringeren Reaktionsraten drastischere Bedingungen im Prozess erforderlich werden.

In den letzten Jahrzehnten wurde zudem eine kontinuierliche Zunahme des Schwefelgehalts im geförderten Erdöl beobachtet [11-13]. So stieg der durchschnittliche Schwefelanteil aller in den USA geförderten Erdölvorkommen von 0,89 Gew. % im Jahr 1981 auf 1,42 Gew. % im Jahr 2001, was einer Zunahme von 265 ppmw pro Jahr entspricht [2]. Bei gleich bleibendem Trend müssen Raffinerien demnach, auch bezüglich der Entschwefelung von Kerosin, immer größeren Aufwand betreiben und mehr Kapital einsetzen, um schwefelarme Produktströme zu erhalten. Ein Hybridverfahren aus Pervaporation und konventioneller Entschwefelung könnte hier zukünftig als kosten- und energie günstigere Alternative eingesetzt werden.

Die Entschwefelung von Kerosin beziehungsweise Flugturbinenkraftstoffen ist zudem entscheidend für den Einsatz von Brennstoffzellen als Auxiliary Power Units (APUs) in Flugzeugen. Diese Einheit dient, neben der Bordstromversorgung am Boden, zum Starten der Turbinen, wobei die bis dato eingesetzten APUs auf einer mit Flugturbinenkraftstoff befeuerten Gasturbine basieren. Die Nachteile dieses Systems sind unter anderem dessen geringer Wirkungsgrad in Verbindung mit einer hohen Lärmemission [14]. Die Substitution der konventionellen APUs mit einem Brennstoffzellensystem würde neben einer geräuschärmeren und effizienteren Stromerzeugung zur Wassergewinnung während des Fluges führen, so dass die im Flugzeug enthaltenen Wassertanks überflüssig würden. Insgesamt könnten Brennstoffzellen APUs demnach den Kraftstoffverbrauch senken, die Energieeffizienz des Flugzeuges erhöhen und einen emissionsarmen Betrieb gewährleisten [9]. Die Katalysatoren in der Brenngaserzeugungseinheit und in der Brennstoffzelle werden jedoch durch schwefelhaltige Substanzen deaktiviert, so dass ein maximaler Schwefelgehalt von 10 ppmw im Flugturbinenkraftstoff erforderlich wird. Da, wie bereits einleitend erwähnt,

die gesetzlichen Kraftstoffrichtlinien für Flugturbinenkraftstoffe zurzeit einen maximalen Schwefelgehalt von 3000 ppmw tolerieren, ist konsequenterweise zur Versorgung der Brennstoffzellen APUs mit dem an Bord verfügbaren Flugturbinenkraftstoff eine „on board“ Entschwefelung notwendig. Peters et al. [15] evaluierten verschiedene Entschwefelungsprozesse bezüglich ihrer Eignung in APU Brennstoffzellensystemen. Die hydrierende Entschwefelung (HDS) wurde dabei für den mobilen Einsatz in Flugzeugen als nicht einsetzbar bewertet. Die wichtigsten Aspekte, die gegen eine Anwendung dieses Prozesses sprechen, sind unter anderem ein energieintensiver Wasserstoffkreislauf, die erforderlichen hohen Temperaturen und Drücke sowie die Tatsache, dass die Hydrierung durch Erschütterungen und Lageveränderungen im mobilen Einsatz gestört wird. Ein weiteres kommerzielles Verfahren zur Entschwefelung von Mitteldestillaten ist das sogenannte S-Zorb Verfahren, welches auf der reaktiven Adsorption der Schwefelkomponenten basiert. Da hier, wie bei der HDS, ein Wasserstoffüberdruck notwendig ist, kann auch dieses Verfahren für ein mobiles, dezentrales Brennstoffzellensystem nicht eingesetzt werden [15, 16]. Als weitere Lösungsansätze wurden die Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten, die Adsorption ohne Wasserstoffeinsatz und die Pervaporation untersucht. Dabei wurde die Pervaporation in Verbindung mit einer nachgeschalteten Adsorptionseinheit als ein viel versprechender Prozess für die „on board“ Entschwefelung von Flugturbinenkraftstoff bewertet [9]. Das Pervaporationsverfahren würde hierbei zur Vorentschwefelung dienen und der Energieaufwand könnte durch die Abwärme des APU Systems gedeckt werden.

2.2 Stand der Forschung

Auf dem Gebiet der Aromaten/Aliphaten Trennung mittels Pervaporation wird bereits seit über 40 Jahren intensiv geforscht [17]. Die meisten Veröffentlichungen beziehen sich dabei jedoch auf die Abtrennung der so genannten BTX Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) von aliphatischen Komponenten, wie Alkanen und Cycloalkanen. Die Abreicherung schwefelhaltiger, aromatischer Komponenten aus Aromaten/Aliphaten Gemischen ist dagegen ein vergleichsweise neues Einsatz- und Forschungsgebiet der Pervaporation. Während die Abtrennung nicht schwefelhaltiger Aromaten aus Aromaten/Aliphaten Mischungen mittels Pervaporation bislang noch nicht großtechnisch zum Einsatz kommt [17], wird dieses Verfahren für die Entschwefelung von Benzin bereits erfolgreich industriell angewandt. Im folgenden Kapitel wird auf diesen Prozess näher eingegangen.

2.2.1 Das S-Brane Verfahren

Das so genannte S-Brane Verfahren wurde von Sulzer Chemtech und Grace Davison entwickelt und wird zur Entschwefelung von FCC (engl.: fluid catalytic cracking) Benzin eingesetzt.

Das fluid catalytic cracking ist ein Stoffumwandlungsprozess in der Erdölraffinerie. Hierbei werden langkettige Kohlenwasserstoffe katalytisch in kurzkettige Alkane, Olefine, Cycloalkane und Aromaten aufgespalten. Den Zulauf für die FCC Einheit bilden dabei hochsiedende Erdölfraktionen, die in der atmosphärischen Destillation den Destillationsrückstand bilden und durch das Verfahren in Ausgangsstoffe für die Benzinproduktion umgewandelt werden. Über 90 % der in Benzin enthaltenen Schwefelkomponenten stammen aus den beigemischten FCC Fraktionen [2].

Die beim S-Brane Verfahren eingesetzten Membranen wurden von Grace Davison entwickelt und hergestellt, wobei Sulzer Chemtech die Anlage konzipiert und aufgebaut hat [18]. Im Oktober 2001 wurde eine S-Brane Pilotanlage mit einer Kapazität von 1 bpd (bpd: barrel per day; 1 barrel $\approx$ 159 Liter) in Betrieb genommen. In **Abb. 4** und **Abb. 5** sind die Ergebnisse dargestellt, die an der Pilotanlage mit zwei unterschiedlichen Benzinfraktionen erhalten wurden. Dabei zeigt **Abb. 4** die Entschwefelung eines leichten (niedrig siedenden) FCC Benzins, wobei diese Fraktion hauptsächlich Mercaptane, Thiophen und C1/C2-Alkylthiophene als schwefelhaltige Komponenten enthielt [18].

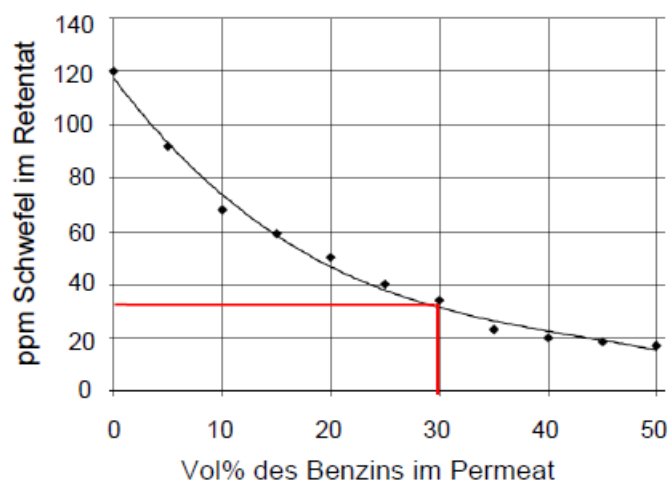


Abb. 4: Ergebnisse der S-Brane Pilotanlage für eine niedrig siedende FCC Benzin Fraktion, Feedtemperatur: 110-120°C, Feeddruck: 7 bar, Permeatdruck: 65-70 mbar, modifiziert nach [18]

Bei einem Anfangswert von 120 ppmw wird der Schwefelgehalt auf das in den USA geltende gesetzliche Maximum von 30 ppmw (s. **Tab. 1**) reduziert, wobei 30 Vol.% der eingesetzten Feedmischung ins Permeat übergehen.

Bei der anderen untersuchten Benzinmischung handelte es sich um eine mittelhoch siedende FCC Benzinfraktion, die mit 320 ppmw Schwefel einen höheren Schwefelgehalt

aufwies, als die leicht siedende Fraktion. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Abb. 5** wiedergegeben.

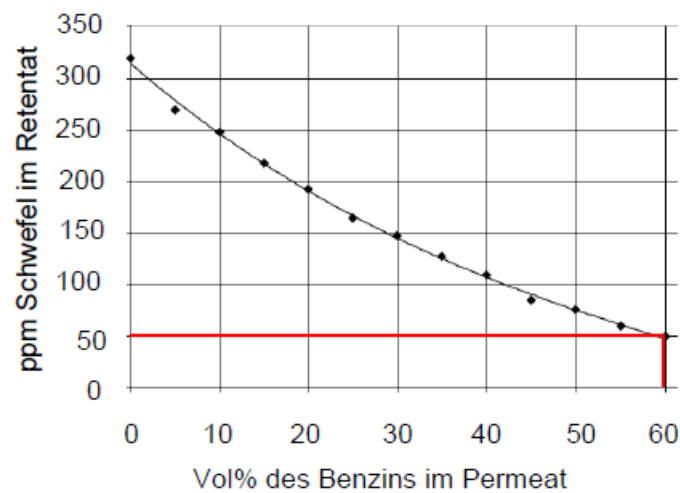


Abb. 5: Ergebnisse der S-Brane Pilotanlage für eine mittelhoch siedende FCC Benzin Fraktion, Feddtemperatur: 110-120°C, Feeddruck: 7 bar, Permeatdruck: 65-70 mbar, modifiziert nach [18]

Bei der höher siedenden Fraktion wird selbst bei einem Verlust von 60 % der ursprünglichen Feedlösung an das Permeat lediglich ein Schwefelgehalt von 50 ppmw im Retentat erreicht. Hier würde im großtechnischen Einsatz ein zweistufiger Prozess mit Permeatrückführung zum Einsatz kommen [18].

In

Abb. 6 ist das S-Brane Verfahren als Hybridverfahren mit einer selektiven Hydrierung dargestellt. Berechnungen von Grace Davison ergaben, dass durch den Einbau der Membraneinheit nicht mehr 80 %, sondern nur noch ca. 50 % des ursprünglichen Volumens des Benzins mit Wasserstoff zu behandeln wäre.

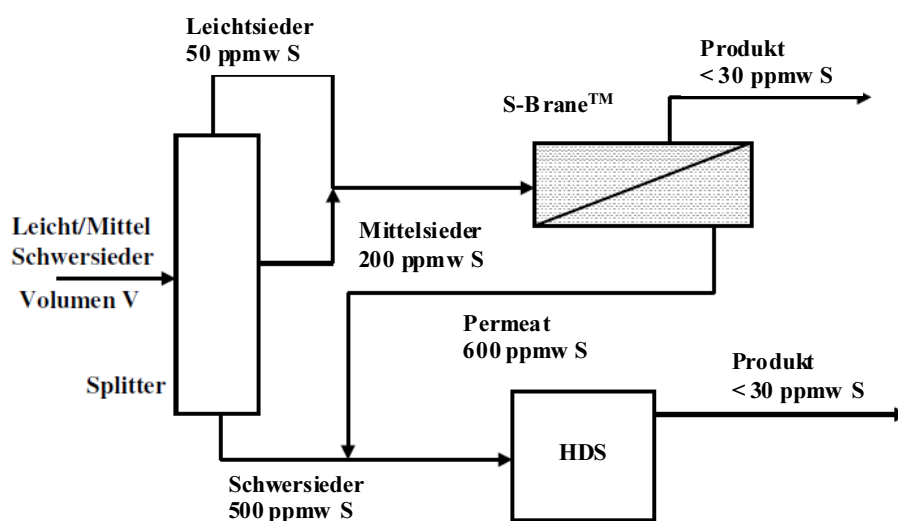


Abb. 6: Hybridverfahren aus selektiver Hydrierung und Pervaporation [18]

Der großtechnische Einsatz des S-Brane Prozesses wurde schließlich im Jahr 2003 in der Conoco Phillips` Bayway Raffinerie mittels einer Demonstrationsanlage umgesetzt.

Bezüglich der Entschwefelung von Kerosin und höher siedenden Destillatfraktionen mittels Pervaporation ist bislang noch kein kommerzieller Einsatz bekannt. Die Firma Intelligent Energy Inc. forscht jedoch gegenwärtig an einem Prozess zur Entschwefelung von Flugturbinenkraftoff für Brennstoffzellen APU Systeme. Dabei werden verschiedene Membranmaterialien, unter anderem auch die S-Brane Membran untersucht [19].

2.2.2 Literaturübersicht

Bezüglich der Entschwefelung mittels Pervaporation wurden in der Literatur bislang lediglich binäre und Mehrkomponenten Mischungen mit Komponenten aus FCC Benzinfraktionen [20-27] und FCC Benzin [20, 21, 28-30] untersucht.

Kong et al. untersuchten in den letzten Jahren beispielsweise die Abreicherung von Thiophen aus binären Aromaten/Aliphaten Mischungen mit unvernetzten und vernetzten Polyethylenglycol (PEG) Membranen [20, 21]. Mit der unvernetzten PEG Membran und einer Thiophen (1200 ppmw)/*n*-Heptan Mischung wurde bei 85 °C und einem Permeatdruck von 1,3 mbar ein Anreicherungsfaktor β von 3,3 in Verbindung mit einem Fluss von $33,3 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ gefunden. Die mit Maleinsäureanhydrid vernetzten PEG Membranen zeigten für die gleiche Mischung und bei identischen Bedingungen mit 7,3 einen höheren Anreicherungsfaktor in Verbindung mit einem reduzierten Fluss ($4,4 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) [20].

Li et al. untersuchten den Einfluss verschiedener *n*-Alkane auf das Pervaporationsverhalten von Thiophen/*n*-Alkan Mischungen [25]. Als Membranmaterialien dienten PDMS/PAN Komposit Membranen (PDMS: Polydimethylsiloxan, PAN: Polyacrylnitril), wobei die Dicke der aktiven Membranschicht 15 μm betrug und der Fluss auf diese Dicke normiert wurde. Für die aliphatische Komponente in den binären Mischungen wurden *n*-Hexan, *n*-Heptan, *n*-Octan und *n*-Nonan eingesetzt. Der Thiophengehalt in der Feedmischung wurde nicht angegeben. Die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente sind in **Abb. 7** dargestellt.

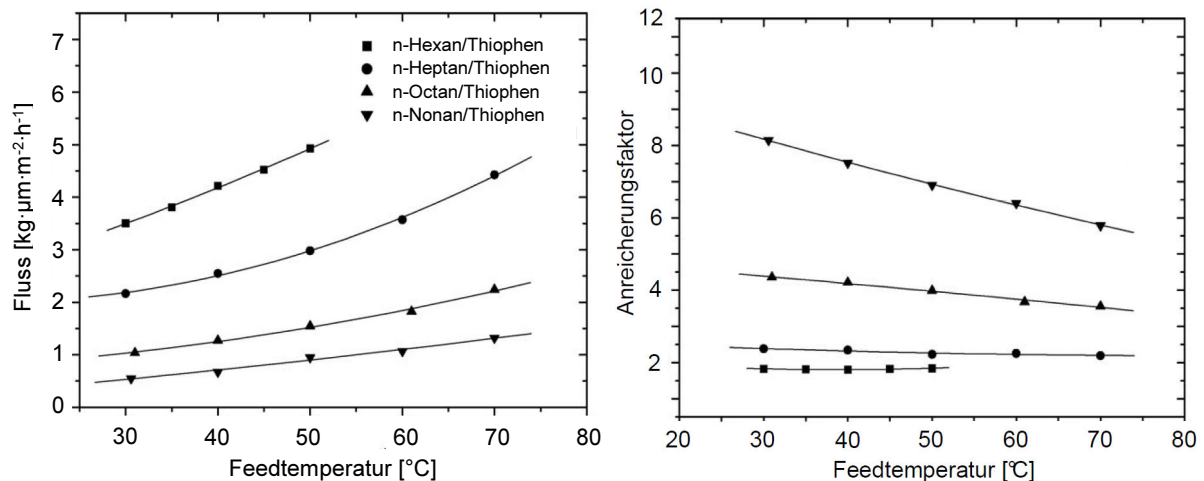


Abb. 7: Temperaturabhängige Pervaporationsexperimente von Thiophen/*n*-Alkan Mischungen und PDMS/PAN Komposit Membranen, Permeatdruck: < 4,9 mbar, modifiziert nach [25]

Mit steigender Größe der aliphatischen Komponente wird über den gesamten Temperaturbereich eine Verringerung des Flusses in Verbindung mit einem erhöhten Anreicherungs faktor beobachtet.

In einer späteren Veröffentlichung präsentierten Li et al. [31] die Ergebnisse von Pervaporationsexperimenten mit variierenden Schwefelkomponenten in binären Mischungen. Dabei kamen vernetzte PDMS/PEI Komposit Membranen (PEI: Polyetherimid) zum Einsatz, wobei es sich bei dem Vernetzer um Ethylorthosilicat handelte. Als schwefelhaltige Komponenten wurden Thiophen, 2-Methylthiophen, 2,5-Dimethylthiophen, *n*-Butylmercaptan sowie *n*-Butylsulfid eingesetzt und als nicht schwefelhaltige Komponente diente immer *n*-Heptan. Der Schwefelgehalt in der Mischung betrug 200 ppmw. Die entsprechenden Trenndaten finden sich in **Abb. 8**.

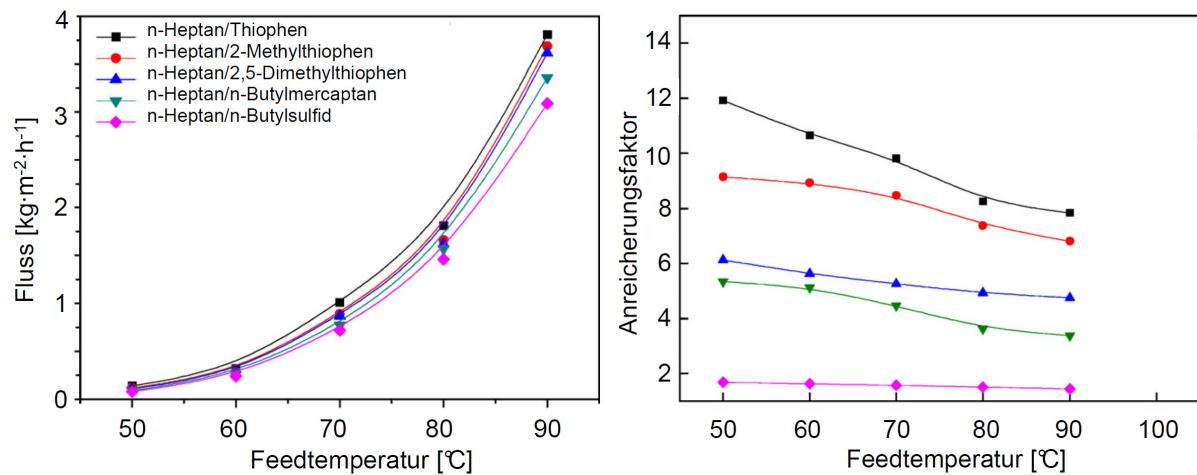


Abb. 8: Temperaturabhängige Pervaporationsexperimente von Mischungen bestehend aus schwefelhaltigen Komponenten (200 ppmw) und *n*-Heptan, Membranmaterial: mit Ethylorthosilicat vernetzte PDMS/PEI Komposit Membranen, Permeatdruck: ca. 2 mbar, modifiziert nach [31]

Insgesamt lässt sich für alle Mischungen mit steigender Temperatur ein annähernd gleicher Fluss beobachten, was mit dem geringen Schwefelgehalt von 200 ppmw in der Mischung begründet wurde. Zudem wurde mit steigender Temperatur für alle Mischungen mit Ausnahme der *n*-Heptan/*n*-Butylsulfid Mischung eine Abnahme des Anreicherungs faktors gefunden. Auffällig ist hier, dass diese Abnahme mit zunehmendem Methylierungsgrad des Thiophens weniger drastisch ausfällt.

Neben PDMS Komposit Membranen wurden von Li et al. auch asymmetrische 6FDA-MDA Polyimidmembranen (6FDA: 4,4'-Hexafluoroisopropylidendiphthalsäureanhydrid, MDA: 4,4'-Methylen dianilin) hinsichtlich ihres Trennverhaltens von Thiophen/*n*-Heptan Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht [24]. In **Tab. 6** sind die Trenndaten der Messreihe wiedergegeben.

Tab. 6: Pervaporationsverhalten einer asymmetrischen 6FDA-MDA Membran und Thiophen/*n*-Heptan, Thiophengehalt zwischen 720 und 802 ppmw, Permeatdruck nicht angegeben [24]

Feedtemperatur [°C]	40	50	60	77
Fluss [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]*	0,56	0,98	1,35	1,68
Anreicherungs faktor β	2,24	2,45	2,86	3,12

*keine Angaben zur Schichtdicke

Im Gegensatz zu den Pervaporationsexperimenten mit den gummiartigen PDMS Komposit Membranen wird hier mit steigender Temperatur eine Anreicherung des Thiophens im Permeat gefunden.

Das Pervaporationsverhalten von FCC Benzin (1200 ppmw Schwefelgehalt) und mit Maleinsäureanhydrid vernetzten Membranen aus PEG/Polyurethan (PU) blends wurde von Kong et al. untersucht [30]. Die temperaturabhängigen Pervaporationsmessungen zeigten mit steigender Temperatur eine Zunahme des Flusses. Bei ca. 130 °C wurde mit ungefähr $4,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ das Maximum erreicht. Die Schichtdicken der eingesetzten Membranen variierten zwischen 10 und 20 μm , so dass hier keine Aussagen zu einem auf 1 μm normierten Fluss getroffen werden können. Der Anreicherungsfaktor zeigte mit steigender Temperatur ein eher untypisches Verhalten. So wurde bis zu einer Temperatur von 110 °C eine Zunahme des Anreicherungsfaktors auf $\beta = 4$ beobachtet, während dieser bei höheren Temperaturen wieder abnahm. Bei 130 °C nahm der Anreicherungsfaktor einen Wert von $\beta = 3,6$ an. Dieses Verhalten korrespondierte jedoch mit Ergebnissen, die für FCC Benzin und reinen PEG Membranen gefunden wurden [28].

2.3 Zielsetzung

Wie aus dem letzten Kapitel ersichtlich, wurde das Pervaporationsverfahren bislang lediglich zur Entschwefelung von FCC Benzin intensiv erforscht. In den betreffenden Raffinerieströmen liegen hauptsächlich leicht bis mittelhoch siedende Schwefelkomponenten, wie Mercaptane, Sulfide, Disulfide, Thiophene und methylierte Thiophenderivate vor. Die in Kerosin und Flugturbinenkraftstoffen vorliegenden schwefelhaltigen Aromaten als auch die aliphatischen Mischungskomponenten sind jedoch sterisch weitaus anspruchsvoller. Wie bereits in **Kap. 2.1** erwähnt, liegen hier hauptsächlich zwei- und dreifach methylierte Thiophene, Benzothiophen sowie dessen ein- bis dreifach methylierte Derivate vor. Ein typischer Vertreter für ein in Kerosin beziehungsweise Flugturbinenkraftstoff enthaltenes *n*-Alkan ist das *n*-Dodecan. Ergebnisse von Katarzynski [17] mit Naphthalin (5 Gew. %)/*n*-Decan Mischungen und die eigener Vorarbeiten [32] haben jedoch gezeigt, dass das Permeationsverhalten von hoch siedenden Mischungskomponenten keinesfalls mit dem niedrig siedender Substanzen, wie beispielsweise Thiophen, verglichen werden kann. So nimmt bei der Pervaporation von hoch siedenden Substanzen der Anreicherungsfaktor mit der Temperatur zu, während bei den meisten Untersuchungen von FCC Benzin Komponenten durch Erhöhung der Temperatur eine Abnahme des Anreicherungsfaktors erhalten wurde. Zudem sind für eine Anreicherung von mehrkernigen aromatischen Substanzen im Permeat andere Pervaporationsbedingungen, wie beispielsweise höhere Temperaturen, erforderlich. Die Ergebnisse, die für das Pervaporationsverhalten von FCC Benzin erhalten werden, sind demnach nicht auf Kerosin beziehungsweise Flugturbinenkraftstoff übertragbar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher untersucht werden, ob die Anreicherung von schwefelhaltigen, mehrkernigen Aromaten und dessen methylierten Derivaten im Permeat möglich ist und welche Pervaporationsbedingungen für eine möglichst hohe Anreicherung in Verbindung mit einem ausreichenden Fluss gegeben sein müssen. Dazu sollten temperatur- und druckabhängige Pervaporationsexperimente durchgeführt werden. Um grundlegende Kenntnisse über das Permeationsverhalten der verschiedenen mehrkernigen Schwefelaromaten zu erlangen, wurden lediglich binäre Mischungen bei gleich bleibender aliphatischer Komponente untersucht. Als schwefelhaltige Komponenten kam die Hauptkomponente der C2-Benzothiophene, das 2,3-Dimethylbenzothiophen zum Einsatz und als nicht alkylierte Referenzsubstanz diente Benzothiophen. Als aliphatische Komponente wurde in beiden Mischungen *n*-Dodecan verwendet.

Aus **Tab. 4** wird ersichtlich, dass der Schwefelgehalt, hervorgerufen von zweifach alkylierten Benzothiophenen, in Flugturbinenkraftstoffen mit hohen Gesamtschwefelgehalten (beispielsweise Jet Fuel HS, Gesamtschwefelgehalt 1675 ppmw) 459 ppmw betragen kann. Wie bereits in **Kap. 2.1** erläutert, bezieht sich diese Angabe auf den Gehalt an elementarem Schwefel. Um daraus den korrespondierenden Gehalt der Schwefelkomponente zu erhalten, erfolgt die Umrechnung über die molare Masse der Schwefelverbindung. Im Falle des 2,3-Dimethylbenzothiophens entspricht der Schwefelgehalt von 459 ppmw einem 2,3-Dimethylbenzothiophengehalt von 2323 ppmw. Um in den Pervaporationsexperimenten Schwefelkonzentrationen zu untersuchen, die mit denen realer Mischungen korrelieren, wurde das 2,3-Dimethylbenzothiophen mit einem durchschnittlichen Schwefelgehalt von 534 ppmw eingesetzt, welcher einem 2,3-Dimethylbenzothiophengehalt von 2700 ppmw (0,27 Gew.%) entspricht. Der Schwefelgehalt, hervorgerufen durch Benzothiophen, ist in Flugturbinenkraftstoffen eher gering. So sind im Jet Fuel HS 36 ppmw Schwefel enthalten, die dem Benzothiophen zugeordnet werden können. Dies entspricht einem Benzothiophengehalt von 151 ppmw. Um jedoch eine Vergleichbarkeit zwischen den mit Benzothiophen und 2,3-Dimethylbenzothiophen durchgeführten Pervaporationsexperimenten zu erzeugen, betrug der Schwefelgehalt in den Benzothiophenmischungen durchschnittlich 597 ppmw, der einem Benzothiophengehalt von 2500 ppmw (0,25 Gew.%) gleichzusetzen ist. In **Tab. 7** sind die Schwefel- und ihre korrespondierenden Schwefelkomponentengehalte des Jet Fuel HS und die der in dieser Arbeit eingesetzten Mischungen zusammengefasst dargestellt.

Tab. 7: Schwefel- und Schwefelkomponentengehalte von Jet Fuel HS und von den in dieser Arbeit untersuchten binären Mischungen im Vergleich

	Schwefelgehalt [ppmw]	Schwefelkomponentengehalt [ppmw]
Jet Fuel HS		
Benzothiophen	36	151
2,3-Dimethylbenzothiophen	459	2323
Untersuchte binäre Mischung		
Benzothiophen	597	2500
2,3-Dimethylbenzothiophen	534	2700

Als Membranmaterialien dienten unvernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen, da die 4MPD haltigen Membranen bereits erfolgreich zur Abreicherung von Naphthalin aus Aromaten/Aliphaten Mischungen eingesetzt wurden und in der Literatur für 3MPD haltige Membranen bei der Aromaten/Aliphaten Trennung höhere Anreicherungsfaktoren als für analoge 4MPD haltige Membranen gefunden wurden. Ob dieser positive Effekt auch bei den in dieser Arbeit eingesetzten Mischungen auftritt, sollte untersucht werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Charakterisierung des Membranmaterials, die unter anderem über Gelpermeationschromatographie und DSC-Messungen erfolgte. Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Zug-Dehnungs Experimenten bestimmt und der Abstand der Polymerketten in den jeweiligen Membranmaterialien sollte durch Weitwinkelröntgendiffraktometrie untersucht werden.

Da sich die im Pervaporationsprozess gefundenen Gesamtselektivitäten multiplikativ aus den jeweiligen Löslichkeitsselektivitäten und Diffusionsselektivitäten zusammensetzen, wurden verschiedene Methoden zur Ermittlung der Sorptionsselektivität untersucht und hinsichtlich ihrer Eignung und Reproduzierbarkeit bewertet.

Ziel war es, mit den gesammelten Daten das gefundene Pervaporationsverhalten der verschiedenen Membranmaterialien und Mischungen besser interpretieren zu können. Zudem können mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse Membranpolymere entwickelt werden, die besser auf das Trennproblem angepasst sind.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Pervaporation

3.1.1 Prinzip der Pervaporation

Das Pervaporationsverfahren wird als membranbasierte Auftrennung flüssiger Mischungen definiert. Als Membranmaterialien dienen so genannte Lösungs-Diffusions-Membranen, bei denen die Auftrennung der Mischung durch die unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten der Mischungskomponenten im Membranmaterial erfolgt. Im Gegensatz zu anderen Membranverfahren, wie Mikrofiltration und Ultrafiltration, erfolgt die Auftrennung demnach nicht nach dem Größenausschlussprinzip.

Bei der Pervaporation permeieren die im Membranpolymer sorbierten Komponenten der aufzutrennenden Mischung, dem so genannten Feed, durch die Membran, wobei für die Komponenten ein Phasenübergang von flüssig zu dampfförmig zwischen der Feed- und der Permeatseite stattfindet. Die dabei dem System entzogene Verdampfungsenthalpie muss von außen zugeführt werden. Auf der Rückseite der Membran desorbiert das dampfförmige Permeat, in dem die bevorzugt permeierende Komponente angereichert vorliegt. Der Teil der Mischung, der nicht durch die Membran permeiert wird als Retentat bezeichnet; die bevorzugt permeierende Komponente wird hier entsprechend abgereichert. In **Abb. 9** ist das Prinzip der Pervaporation schematisch wiedergegeben.

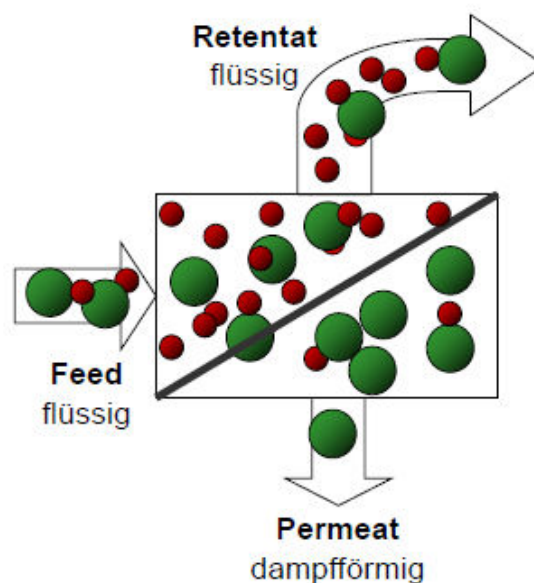


Abb. 9: Prinzip der Pervaporation

Die Triebkraft für die Permeation der einzelnen Mischungskomponente i durch die Membran ist die Differenz ihrer chemischen Potentiale $\Delta\mu_i$ zwischen Feed- und Permeatseite. Das chemische Potential ist eine Funktion des Druckes, der Temperatur, der Konzentration und des elektrischen Feldes. Die Potentialdifferenz kann demnach sowohl durch Anlegen eines möglichst niedrigen Druckes auf der Permeatseite, durch einen Temperaturgradienten entlang der Membran (die Temperatur muss auf der Feedseite signifikant höher sein, als auf der Permeatseite) als auch durch Verminderung des Partialdruckes der Permeanden auf der Permeatseite mittels eines Gasstromes erreicht werden.

3.1.2 Das Lösungs-Diffusions-Modell

Das Lösungs-Diffusions-Modell ist das am weitesten verbreitete Modell für die Beschreibung des Stofftransportes durch die aktive Schicht einer Pervaporationsmembran. Ursprünglich wurde das Modell von Graham [33] entwickelt, um die Gaspermeation und die Permeation von flüssigen Stoffen durch Kautschukfilme zu beschreiben. Dabei lässt sich der transmembrane Stofftransport in 3 Schritte unterteilen:

1. Sorption einer Komponente i aus der flüssigen Feedmischung in das Membranmaterial
2. Diffusion der Komponente i durch die Membran nach dem 1. Fickschen Gesetz
3. Desorption der Komponente i in den Permeatraum

Die Permeation von Molekülen wird damit sowohl von thermodynamischen (Sorption und Desorption) als auch von kinetischen Faktoren (Diffusion) bestimmt. Als Maß für die Permeation der Moleküle durch die Membran dient die Permeabilität, welche sich aus dem Produkt des Löslichkeitskoeffizienten S_i und des Diffusionskoeffizienten D_i ergibt. (Gl. 1).

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad \text{Gl. 1}$$

Der Löslichkeitskoeffizient ist dabei abhängig von der Wechselwirkung des permeierenden Stoffes mit dem Membranmaterial, der Kondensierbarkeit des Stoffes und dem freien Volumen des Membranmaterials. Der Diffusionskoeffizient beschreibt die Beweglichkeit der Moleküle in der Membran und wird daher von der Molekülgröße und -form des permeierenden Stoffes, dem freien Volumen in der Membran und der Kettenbeweglichkeit des Polymers beeinflusst [34, 35].

Der transmembrane Fluss wird mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes beschrieben (**Gl. 2**), so dass bei der Diffusion Zusammenhänge zwischen Stoffstrom, Membrandicke und treibender Kraft quantitativ hergestellt werden können [36, 37].

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i^M}{dl} \quad \text{Gl. 2}$$

Dabei ist J_i der Fluss der Komponente i , D_i der Diffusionskoeffizient und $\frac{dc_i^M}{dl}$ der Konzentrationsgradient der Komponente i senkrecht zur Membranfläche.

Durch Integration von **Gl. 2** wird die Membrandicke in die Berechnungen miteinbezogen und man erhält **Gl. 3**.

$$J_i = \frac{D_i}{\delta_M} (c_{iF}^M - c_{iP}^M) \quad \text{Gl. 3}$$

mit

δ_M : Dicke der Membran

c_{iF}^M : Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i am feedseitigen Membranrand

c_{iP}^M : Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i am permeatseitigen Membranrand

Beim Stofftransport von Gasen durch eine Lösungs-Diffusions-Membran ist die Gleichgewichtskonzentration c_i^M eines Gases i eine Funktion seines Partialdruckes (**Gl. 4**) [17]

$$c_i^M = S_i^G \cdot p_i \quad \text{Gl. 4}$$

mit

S_i^G : Löslichkeitkoeffizient des Gases in der Membran

p_i : Partialdruck des Stoffes i in der Gasphase

Durch Substitution der Gleichgewichtskonzentrationen aus **Gl. 3** mit **Gl. 4** erhält man **Gl. 5**.

$$J_i = D_i \cdot S_i \frac{(p_{iF}^M - p_{iP}^M)}{\delta_M} = P_i \frac{(p_{iF}^M - p_{iP}^M)}{\delta_M} \quad \text{Gl. 5}$$

Auf Grund des Phasenüberganges der während des Pervaporationsprozesses für die flüssigen Mischungskomponenten stattfindet, kann **Gl. 5** auch auf die Pervaporation angewendet werden, so dass neben der Trenneigenschaft des Membranmaterials auch das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht der Mischungskomponenten als Triebkraft berücksichtigt wird. Dabei kann der Partialdruck des Stoffes i bei Anlegen eines Vakuums auf der Permeatseite vernachlässigt werden [38]. Der Partialdruck p_i der Komponente i auf der Feedseite ergibt sich aus **Gl. 6**.

$$p_i = p_i^{\text{Satt}} x_i \gamma_i \quad \text{Gl. 6}$$

mit

p_i^{Satt} : Sättigungsdampfdruck der Komponente i bei gegebener Temperatur

x_i : Molenbruch der Komponente i im Feed

γ_i : Aktivitätskoeffizient der Komponente i bei gegebener Feedmischung

Aus den Permeabilitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten i und j in binären Mischungen kann schließlich die ideale Selektivität α_{ideal} berechnet werden **Gl. 7**.

$$\alpha_{\text{ideal}} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i}{S_j} \cdot \frac{D_i}{D_j} = \alpha_{i,j}^{\text{Sorption}} \cdot \alpha_{i,j}^{\text{Diffusion}} \quad \text{Gl. 7}$$

mit

i : bevorzugt permeierende Komponente

$\alpha_{i,j}^{\text{Sorption}}$: Löslichkeits- bzw. Sorptionsselektivität

$\alpha_{i,j}^{\text{Diffusion}}$: Diffusionsselektivität

Da die Trennleistung einer Membran oft stark von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten beziehungsweise dem Membranpolymer beeinflusst wird, weicht die ideale Selektivität α_{ideal} meist stark von der gefundenen, realen Selektivität α_{real} ab [17]. Die reale Selektivität einer Membran in einem binären System wird wie in **Gl. 8** angegeben definiert.

$$\alpha_{\text{real}} = \frac{w_i^P / w_j^P}{w_i^F / w_j^F} \quad \text{Gl. 8}$$

mit

i : bevorzugt permeierende Komponente

w_i^P und w_j^P : Gewichtsbruch der Komponenten i beziehungsweise j im Permeat

w_i^F und w_j^F : Gewichtsbruch der Komponenten i beziehungsweise j im Feed

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

Die Trennleistung einer Membran kann auch durch den Anreicherungsfaktor β beschrieben werden, welcher vor allem im technischen Bereich, bei Multikomponentenmischungen und auch in dieser Arbeit Verwendung findet.

Er ergibt sich aus dem Verhältnis der Gewichtsbrüche einer Komponente im Permeat und im Feed:

$$\beta_{\text{real}} = \frac{w_i^P}{w_i^F} \quad \text{Gl.9}$$

3.1.3 Freies Volumen und Stofftransport

Nach Pace und Datyner [39] erfolgt die Diffusion der im Membranpolymer sorbierten Komponenten durch Kanäle, die bestehende Mikrohohlräume miteinander verbinden. Die Kanäle bilden sich dabei lediglich temporär und werden durch thermisch ausgelöste Segmentbewegungen der Polymerkette hervorgerufen. **Abb. 10** zeigt eine Computersimulation, welche die Änderung der potentiellen Energie für ein Sauerstoffmolekül (dargestellt durch den schwarzen Punkt) während des Sprunges von einem Mikrohohlraum zum nächsten, verdeutlicht [40].

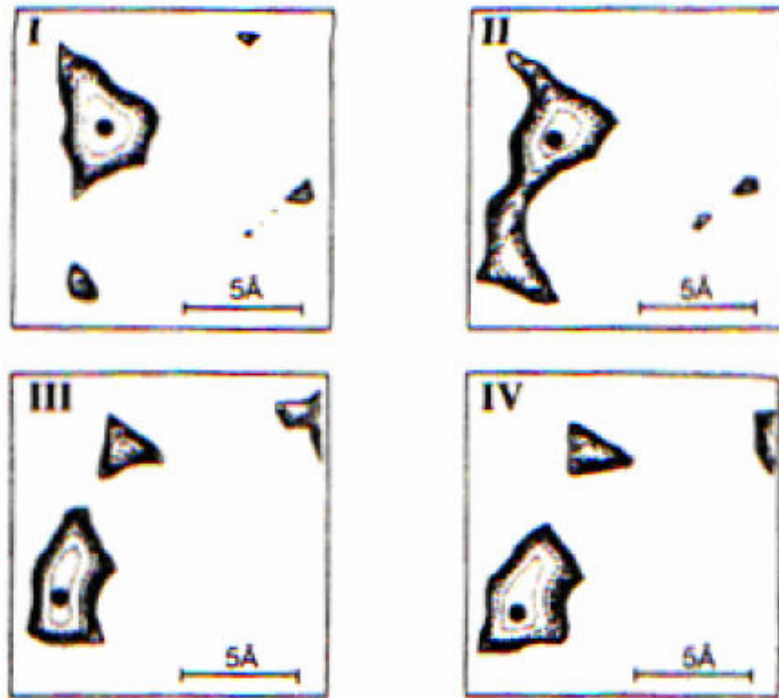


Abb. 10: Transportsprünge eines Sauerstoffmoleküls in einer Polymethylenmatrix nach 6 (I), 12,1 (II), 13,3 (III) und 16,1 (IV) ps, [40]

Das Teilchen befindet sich zu Beginn des Vorganges in einem der Mikrohohlräume (I). Geben die Segmente der Polymerkette in Folge der thermisch angeregten Bewegung einen hinreichend großen Kanal zu einem benachbarten Hohlraum frei, kann das Molekül durch den Kanal in den leeren Hohlraum diffundieren (II). Schließt sich der Kanal nach erfolgreichem Sprung wieder, ist der Transport erfolgreich abgeschlossen (III) und (IV).

Die Selektivität einer Membran korreliert demnach mit dem Anteil des freien Volumens im Polymer, also der Größe und Anzahl der Mikrohohlräume. Umfangreiche Segmentbewegungen erhöhen die Durchlässigkeit des Membranmaterials und erlauben damit auch sperrigen Molekülen den Durchtritt durch die Membran. Finden, wie bei kettenstarrten Polymeren lediglich kleine Segmentbewegungen statt, die nur enge Kanäle hervorrufen, kann die Diffusionsselektivität einen großen Beitrag zur Gesamtselektivität leisten.

3.1.4 Die Glasübergangstemperatur und das Konzept des freien Volumens

Polymere mit amorphen Bereichen können beim Erwärmen vom glasartig erstarrten Zustand in eine gummiartige Schmelze übergehen. Dieses Erweichen erfolgt über einen weiten Temperaturbereich und wird als Glasübergang, der entsprechende Temperaturbereich als

Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet. Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist die intermolekulare Kettenbeweglichkeit (Makro-Brownsche Bewegung) vollständig und die Bewegung der Kettensegmente innerhalb des Makromoleküls (Mikro-Brownsche Bewegung) weitgehend eingefroren. Oberhalb der Glasübergangstemperatur setzt die Mikro-Brownsche Bewegung verstärkt ein und physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise das spezifische Volumen, die Wärmekapazität und das Elastizitätsmodul ändern sich sprunghaft [41].

Die Glasübergangstemperatur lässt sich auch über das Konzept des freien Volumens beschreiben. Das freie Volumen V_f beschreibt den leeren Raum zwischen den Polymerketten, die das Volumen V_0 annehmen und wird durch die konformativen Einschränkungen (Bindungswinkel, sterische Hinderung) der Polymermoleküle hervorgerufen. Das Gesamtvolumen V eines Polymeren ergibt sich aus **Gl. 10**.

$$V = V_0 + V_f$$

Gl. 10

Während das freie Volumen V_f unterhalb T_g über einen weiten Temperaturbereich konstant ist und als eingefrorenes freies Volumen V_f^* bezeichnet wird, steigt es im Bereich der Glasübergangstemperatur sprunghaft an. In **Abb. 11** ist dieses Verhalten graphisch dargestellt.

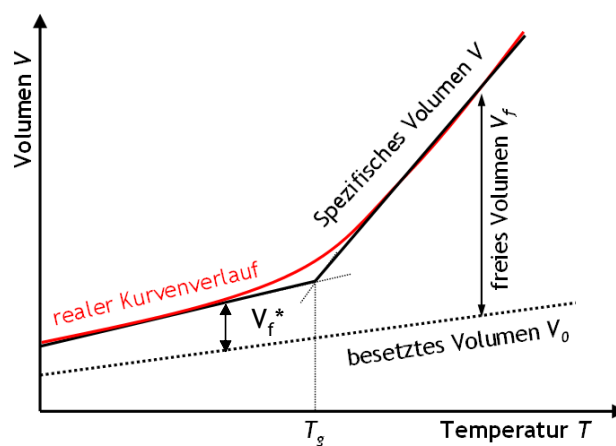


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit des freien Volumens [17]

Da das Trennverhalten von Lösungs-Diffusions-Membranen vom freien Volumen des jeweiligen Membranmaterials abhängt, ist es entscheidend, ob die Temperatur während des Pervaporationsexperimentes ober- oder unterhalb der Glasübergangstemperatur des Membranmaterials liegt. Um dies zu untersuchen wurden im Rahmen dieser Arbeit Zugversuche an gequollenen Membranproben durchgeführt, da anhand des Verlaufes der Zug-Dehnungskurven (s. **Kap. 3.3**) erkannt werden kann, ob sich das Membranmaterial im glas- oder gummiartigen Zustand befindet.

3.2 Polyimide als Membranmaterial

3.2.1 Allgemeines zu Polyimiden

Polyimide weisen als charakteristisches Strukturelement Imidgruppen auf, welche sowohl in linearer oder cyclischer Konstitution vorliegen können (**Abb. 12**).

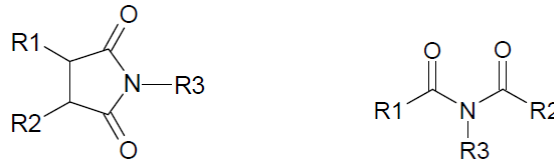


Abb. 12: cyclische und acyclische Konstitution der Imidgruppe

Des Weiteren unterscheidet man je nach eingesetztem Monomer aliphatische von aromatischen Polyimiden, wobei letztere von größerem industriellen Interesse sind. So gehören beispielsweise das kommerziell hergestellte Ultem von G.E. oder das Kapton von der Firma Du Pont zu dieser Strukturklasse.

Polyimide gehören auf Grund ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität zu den Hochleistungskunststoffen. Sie sind bei Raumtemperatur gegenüber organischen Lösungsmitteln und konzentrierten Säuren stabil, zeigen hohe Strahlungsresistenzen und weisen sehr gute Halbleiter Eigenschaften und Flammfestigkeit auf [41].

Neben hoher mechanischer und chemischer Widerstandskraft, zeichnen sich Polyimide zudem durch gute Stofftransport-Charakteristika aus. So erreichten beispielsweise Staudt-Bickel und Koros [42] mit 6FDA basierenden Polyimiden in der Olefin/Paraffin Gastrennung bis zu drei Mal höhere Selektivitäten im Vergleich zu Cellulose-Derivaten und Polysulfonen als Membranmaterialien.

3.2.2 Synthese von Polyimiden

Bereits 1908 wurden von Bogert et al. [43] erste Synthesestrategien für Polyimide entwickelt. Da diese und folgende einstufige Synthesen jedoch auf Grund der schlechten Löslichkeit der Polyimide nicht die erwarteten Ergebnisse erzielten, gilt Sroogs [44] zweistufige Synthesestrategie heute als Standard.

Im ersten Schritt werden dabei Dianhydride und Diamine durch Polyaddition in die lösliche Amidsäure überführt. In der zweiten Stufe erfolgt schließlich die cyclische Kondensation zum

Imid. Die Wasserabspaltung kann dabei sowohl thermisch als auch chemisch initiiert werden. Der Reaktionsweg zum Imid ist in **Abb. 13** dargestellt.

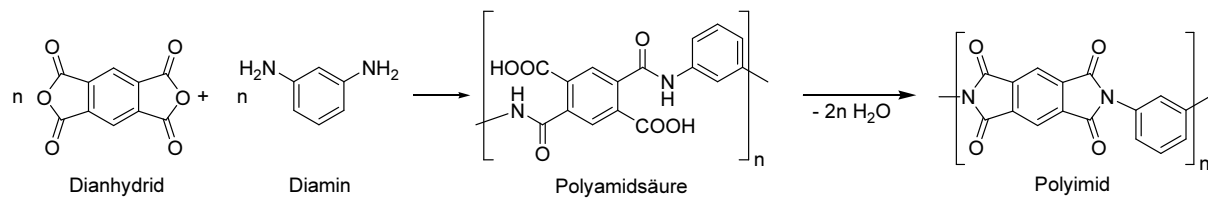


Abb. 13: Reaktionsschema der Polyimidsynthese

Bei der Synthese der Polyimide handelt es sich um eine Stufenwachstumsreaktion, so dass hohe Polymerisationsgrade erst bei sehr hohen Umsätzen realisiert werden können. Um hohe Molekulargewichte zu erreichen, müssen daher bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten werden:

- Sowohl die Monomere als auch die verwendeten Lösungsmittel müssen eine hohe Reinheit aufweisen und wasserfrei sein
- Bei dem Lösungsmittel muss es sich um ein basisches Lösungsmittel handeln. Das bei der Amidsäurebildung abgespaltene Proton kann dadurch aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und damit die Rückreaktion zum Anhydrid verhindert werden
- Auf eine exakte Einwaage muss geachtet werden
- Die Acylierung des Amins erfolgt exotherm, so dass sich vor allem Temperaturen zwischen -5 °C und 35 °C positiv auf den Reaktionsverlauf auswirken
- Das Anhydrid wird als Feststoff erst nach dem Auflösen der Diamine zu dem Reaktionsgemisch zugegeben, so dass es langsam reagieren kann [44, 45]

Da die Synthese von Copolyimiden analog zu der von Polyimiden verläuft, gelten die genannten Bedingungen auch für die Synthese von Copolyimiden.

3.2.3 Das Phänomen der Quellung

Sowohl bei der Pervaporation als auch bei der Gastrennung mittels Polyimidmembranen oder anderen Membranmaterialien kann das Phänomen der Quellung auftreten. Dabei tritt die Quellung vor allem dann auf, wenn hohe Konzentrationen der bevorzugt sorbierten Komponente eines Stoffgemisches im Membranmaterial vorhanden sind. So wurde beispielsweise von Matsui et al. [46] bei Pervaporationsexperimenten mit Toluol

(20 Gew. %)/iso-Octan Mischungen und vernetzten Poly(methylacrylat-co-acrylsäure) bei 100 °C mit $\alpha = 21$ eine hohe Selektivität erreicht. Mit der Zunahme des Toluolgehaltes im Feed wurde jedoch eine drastische Reduktion der Selektivität auf $\alpha = 8$ (80 Gew. % Toluol im Feed) beobachtet. Der Quellungsgrad nahm dabei von 7 % (20 Gew. % Toluol im Feed) auf 36 % (80 Gew. % Toluol im Feed) stark zu. Im Vergleich dazu wurde bei temperaturabhängigen Experimenten mit Toluol (50 Gew. %)/iso-Octan Mischungen, die im Bereich von 60 °C bis 100 °C durchgeführt wurden, lediglich eine Zunahme der Quellung von 15 % auf 17 % beobachtet. Die Quellung von Polyimidmembranen wurde von Ren et al. [47] untersucht. Hier fand mit 6FDA-6FpDA Membranen und 60 Gew. % Toluol im Feed, bei 60 °C eine so starke Quellung statt, dass sich das Membranmaterial auflöste.

Bei der Quellung reichert sich die bevorzugt permeierende Komponente in den Mikrohohlräumen an und erweitert deren Struktur. Die Packungsdichte sinkt und das freie Volumen wird vergrößert, so dass sorbierte, niedermolekulare Komponenten in gequollenen Membranen häufig höhere Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen und sich eine geringere Diffusionsselektivität ergibt. Als Folge davon verursacht die Quellung demnach verminderte Gesamtselektivitäten. Da die sorbierten Komponenten als Weichmacher fungieren und damit die intermolekularen Wechselwirkungen herabsetzen, wirkt sich die Quellung neben der Verringerung der Trennleistung auch auf die Kettenbeweglichkeit des Polymers aus. Die mechanische Belastbarkeit und Lebensdauer der Membran kann dadurch stark herabgesetzt werden und unter Umständen zur vollständigen Auflösung der Membran führen. In **Abb. 14** ist die Quellung schematisch dargestellt.

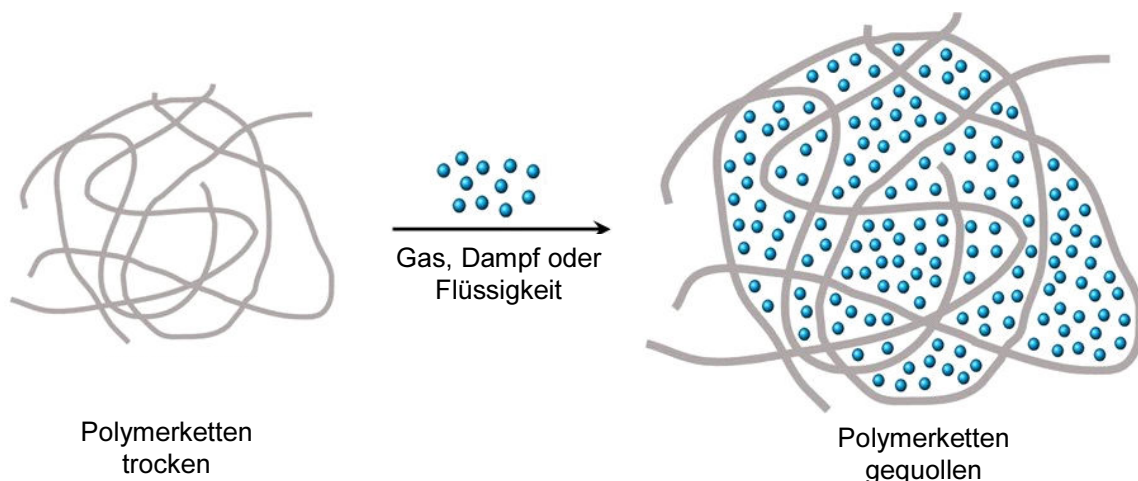


Abb. 14: schematische Darstellung des Quellungs Vorganges [17]

Die Quellung kann durch Vernetzung des Polymers vermindert werden. Die Vernetzung vermindert die Kettenbeweglichkeit und stabilisiert die Polymerstruktur. Die Aufweitung der Polymersegmente durch die sorbierten Komponenten kann somit eingeschränkt werden. Die Vernetzung wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

3.2.4 Vernetzung von Copolyimiden

Durch die Vernetzung von linearen Polymerketten entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, durch das die Formstabilität der Polymermatrix erhöht wird. In den vergangenen Jahren sind auf Grund der guten chemischen und thermischen Eigenschaften insbesondere ionisch und kovalent vernetzte Copolyimide zur Verminderung der Quellung und zur Verbesserung der Temperaturreistenz entwickelt worden. Da in dieser Arbeit lediglich kovalent vernetzte Copolyimide untersucht wurden, wird im Folgenden nur auf diese Art der Vernetzung eingegangen.

Die in **Kap. 3.2.2** beschriebene Synthese von Polyimiden kann beispielsweise durch Einsatz eines weiteren Diamins auch zur Synthese vernetzbarer Copolyimide eingesetzt werden. Staudt-Bickel und Koros [34] setzten als zusätzliche Diaminkomponente 3,5-Diaminobenzoesäure (DABA) ein, dessen Carboxylgruppe nachträglich als Vernetzungsstelle dienen kann. Der maximale Vernetzungsgrad des Copolyimids kann durch das Verhältnis $m:n$ der beiden Diamine eingestellt werden (**s. Abb. 15**).

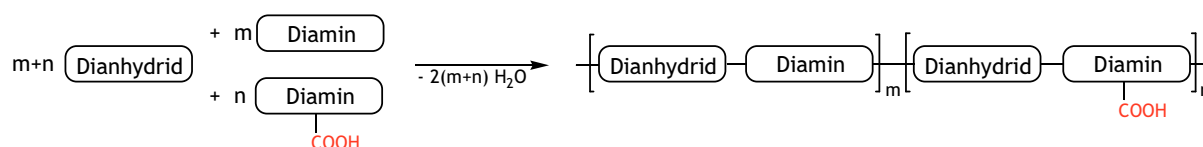


Abb. 15: schematische Darstellung der Copolyimidsynthese [17]

Der Einbau Carboxylgruppen tragender Diamine kann jedoch auch ohne weitere Vernetzung einen positiven Einfluss auf das Trennverhalten haben. So stellten Staudt-Bickel und Koros [34] bereits für ein Carboxylgruppen enthaltendes aber noch unvernetztes 6FDA-mPD/DABA 9:1 (6FDA: Hexafluoroisopropylidendiphthalsäureanhydrid; mPD: 1,3 Phenylendiamin) Polymer bei der CO_2/CH_4 Trennung eine verbesserte Quellungsresistenz gegenüber CO_2 fest. Dies wurde auf eine physikalische Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt.

Die Vernetzungsreaktion erfolgt während der Membranherstellung, wobei die Vernetzung der Carboxylgruppen über Dialkohole erfolgen kann. Auf Grund der geringen Reaktivitäten wird

ein Katalysator zugesetzt, so dass bei hohen Temperaturen eine säurekatalysierte Veresterung der Carboxylgruppen stattfindet (s. **Abb. 16**).

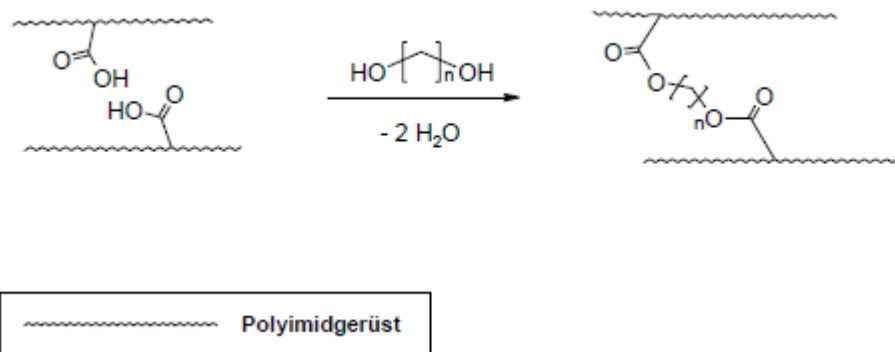


Abb. 16: schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion mit Dialkoholen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl vernetzte als auch unvernetzte Membranen in Voruntersuchungen mit Flugturbinentreibstoff untersucht. Im Vergleich zu unvernetzten Membranmaterialien wurde hier mit vernetzten Membranen eine geringere Sorption der Mischungskomponenten beobachtet. Zudem sollten die binären Mischungen in den Pervaporationsexperimenten mit einer sehr geringen Aromatenkonzentration untersucht werden, so dass nur eine geringe Quellung zu erwarten war. Auf Grund der Tatsache, dass vernetzte Membranen erfahrungsgemäß geringere Flüsse aufweisen und da sich die unvernetzten Membranen bei hohen Temperaturen sowohl in den untersuchten binären Mischungen als auch im Flugturbinenkraftstoff als beständig erwiesen, wurden daher ausschließlich unvernetzte Membranen in den Pervaporationsexperimenten eingesetzt.

3.3 Elastizität und Zugversuch

Anhand der elastischen Eigenschaften eines Polymers können Aussagen über die Starrheit der Polymerketten getroffen werden. Bei der Pervaporation wird die Diffusion der in der Membran sorbierten Komponenten durch den Grad der Kettenstarrheit beeinflusst. Daher können Untersuchungen bezüglich der Polymersteifigkeit als Interpretationshilfe für das Permeationsverhalten herangezogen werden.

Das klassische Experiment zur Ermittlung der Elastizität eines Polymeren ist der Zugversuch. Hierbei wirkt auf einen Probenkörper eine Zugkraft ein, welche ihn bei konstanter Geschwindigkeit von der Ausgangslänge L_0 zu einer bestimmten Länge L dehnt.

Bei ideal elastischen Körpern ist der Betrag der Verstreckung von der Dauer der Einwirkung unabhängig. Die angreifende Zugkraft f wird auf die anfängliche Querschnittsfläche A_0 des Prüflings bezogen und als Zugspannung σ angegeben. Die Berechnung der Zugspannung erfolgt nach dem Hookschen Gesetz (**Gl. 11**).

$$\sigma = \frac{f}{A_0} \quad \text{Gl. 11}$$

Die Dehnung ε wird definiert durch **Gl. 12**

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Gl. 12}$$

wobei L_0 die Länge des Prüfkörpers vor der Beanspruchung und L die Länge danach darstellt. Die aus dem Zugversuch erhaltenen Werte für die Zugspannung und die Dehnung werden in einem Zug-Dehnungsdiagramm aufgetragen. In Abhängigkeit von der Form des Kurvenverlaufes, lassen sich Polymere in drei Hauptklassen einteilen (**Abb. 17**)

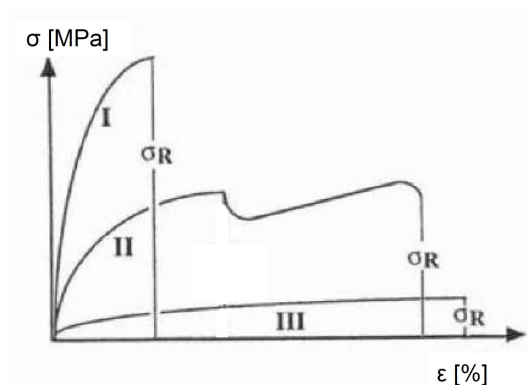


Abb. 17: Zug-Dehnungsdiagramme unterschiedlicher Polymerklassen, modifiziert nach [41]

Die erste Gruppe (I) besteht aus Polymeren, die einen sehr steilen und geradlinigen Kurvenverlauf aufweisen, der beim Bruch nicht wesentlich abgebogen ist. Der Bereich im Zug-Dehnungsdiagramm, bei dem die Abweichung von der Linearität einsetzt wird Proportionalitätsgrenze genannt. Von hier an gilt das Hooksche Gesetz nicht mehr. Zu der ersten Gruppe werden harte Thermoplaste und Duromere gezählt, wie beispielsweise die in dieser Arbeit eingesetzten Copolyimide, Polystyrol und Polymethylmethacrylat.

Die zweite Gruppe von Polymeren (II) zeigt die Erscheinung einer Kaltverstreckung. Zu Beginn verläuft die Kurve steil und geradlinig; die Verformung mit steigender Kraft ist nur gering. Ab einem bestimmten Punkt tritt eine sehr starke Längenänderung ein und die

Zugspannung bleibt konstant oder verringert sich. Die Zug-Dehnungskurve verläuft dann nahezu parallel zur Abszisse. Der Punkt an dem dieses Fließverhalten auftritt, wird Streckgrenze bzw. Fließgrenze ε_y (engl. yield point) genannt. Die zugehörige Zugspannung wird als Streckspannung oder Fließspannung σ_y bezeichnet. Wenn sämtliche Polymerketten durch den Fließvorgang in eine neue Position zueinander gebracht wurden, hört das Fließen auf und die Zugspannung steigt wieder an, bis schließlich der Bruch erfolgt. Die Zugspannung an diesem Punkt wird als Reißspannung σ_R und die entsprechende Dehnung als Reißdehnung ε_R bezeichnet. Dieser Gruppe werden viele Thermoplaste, wie beispielsweise Kapton, Polyolefine, Polyamid 6 und Polyethylenterephthalat zugeordnet. Aber auch die in dieser Arbeit untersuchten 6FDA-haltigen Copolyimide zeigen im gequollenen Zustand die Kaltver Streckung. Hierbei ist anzumerken, dass bei amorphen Polymeren die Streckgrenzen nur unterhalb der Glasübergangstemperatur auftreten [48].

In der dritten Gruppe (III) befinden sich Polymere, die schon bei geringen Zugkräften große Verformungen aufweisen. In der Zug-Dehnungs-Kurve wird hier aber kein plötzliches Absinken der Zugspannung beobachtet, d.h. es tritt keine Fließgrenze auf. Zudem verläuft die Kurve im mittleren Bereich auch nicht ganz so waagerecht, wie es bei den ver streckbaren Stoffen der Fall ist (s. Gruppe II). Zu dieser Gruppe zählen die Kautschuke (Elastomere) sowie einige Thermoplaste mit sehr hohen Anteilen an Weichmachern.

Da unterhalb der Proportionalitätsgrenze die Dehnung der Zugspannung direkt proportional und damit das Hooksche Gesetz erfüllt ist (**Gl. 13**), kann aus der Steigung der Zug-Dehnungs-Kurve in diesem Bereich das so genannte Elastizitätsmodul E errechnet werden.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Gl. 13}$$

Das Elastizitätsmodul wird durch die Steifigkeit eines Polymeren bestimmt. Steife Polymere besitzen mit $E > 700 \text{ MPa}$ ein hohes Elastizitätsmodul, während Stoffe mit Elastizitätsmodulen von $700 \text{ MPa} \geq E [\text{MPa}] \geq 70 \text{ MPa}$ als halbsteif und mit $E < 70 \text{ MPa}$ als weich bezeichnet werden.

Polymere können über die oben genannte, allgemeine Einteilung hinaus in Abhängigkeit ihres Zug-Dehnungsverhaltens in weitere Klassen eingeteilt werden (s. **Tab. 8**)

Tab. 8: Einteilung von Polymeren nach ihrem Zug-Dehnungs-Verhalten [48]

Klasse	Elastizitätsmodul E	Streck- spannung σ_y	Reißdehnung ϵ_R	Beispiele
steif-spröde	gross	---	klein	Polystyrol, vernetztes Phenol-Formaldehyd-Harz, die in dieser Arbeit eingesetzten Copolyimide
steif-fest	gross	gross	klein	Polymethylmethacrylat
steif-zäh	gross	gross	gross	Polyoxymethylen, Bisphenol A-Polycarbonat, Kapton
weich-fest	klein	klein	klein	Polytetrafluorethylen
weich zäh	klein	klein	gross	Low density Polyethylen
weich elastisch	klein	---	gross	Polystyrol- <i>block</i> -Polybutadien- <i>block</i> -Polystyrol

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten zwischen der Streckgrenze (= Fließgrenze) ϵ_y und der Reißdehnung ϵ_R wird durch die Sprödigkeit (Zähigkeit) des Polymermaterials bestimmt. Kunststoffe mit Reißdehnungen $\epsilon_R < 20 \%$ (in den USA $\epsilon_R < 10 \%$) werden definitionsgemäß als spröde bezeichnet [48]

3.4 Röntgendiffraktometrie

3.4.1 Beugung von Röntgenstrahlen, Braggsches Gesetz

Die Röntgenbeugung durch Strukturen eines Probenmaterials kann wertvolle Informationen über dessen Aufbau liefern. Diese Methode wird als Röntgendiffraktometrie bezeichnet und wird unter anderem zur Charakterisierung und Feinstrukturuntersuchung von Substanzen angewandt. Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlen im Bereich von Atom- und Molekülgrößen liegen, wirken beispielsweise Kristalle, die ein dreidimensionales Gitter aus Atomen oder Molekülen darstellen, auf Röntgenstrahlen wie eine Vielzahl von parallelen Beugungsgittern. Bei der Beugung des Röntgenstrahls an den Kristallebenen, wird dieser in alle Richtungen emittiert. Zwischen den von verschiedenen Atomen gestreuten Strahlen kann eine Interferenz erfolgen, wobei es jedoch nur unter ganz bestimmten Winkelbeziehungen zu einer konstruktiven Interferenz der reflektierten oder abgelenkten Strahlen kommt. Die Bedingung für eine konstruktive Interferenz wird durch die Braggsche Gleichung (**Gl. 14**) quantitativ bestimmt.

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

Gl. 14

mit d = Abstand der Netzebenen in m
 θ = Beugungswinkel
 λ = Wellenlänge in m

3.4.2 Weitwinkelröntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie wird zwischen Weit- und Kleinwinkelbeugung unterschieden. Die Differenzen der beiden Methoden sind in **Tab. 9** dargestellt

Tab. 9: bestimmbare Netzebenenabstände und eingesetzte Beugungswinkel für WAXD und SAXD

	Netzebenenabstände [nm]	Beugungswinkel [°]
Röntgen-Weitwinkelbeugung (engl. wide angle x-ray diffractometry, WAXD)	0,1-2	2-50
Röntgen-Kleinwinkelbeugung (engl. small angle x-ray diffractometry, SAXD)	2-50	< 2

Die Weitwinkelstreuung ist demnach sensitiv für Nahordnungen in untersuchten Materialien. Kristalline Feststoffe weisen in den Röntgendiffraktogrammen charakteristische, scharfe Beugungsreflexe auf. Aus der Lage dieser Reflexe kann der Abstand der Kristallebenen bestimmt werden. Amorphe Polymere lassen sich ebenfalls mit der WAXD untersuchen. Diese zeigen jedoch nur eine diffuse Streuung („Halo“), was im Röntgendiffraktogramm als ein flacher, breiter Berg erkennbar ist. Der aus dem Maximum dieses Berges errechnete Ebenenabstand ist nicht mit dem Kristallebenenabstand gleichzusetzen, sondern ist als mittlerer Abstand der Molekülketten zu verstehen. Dieser Abstand wird als „d-spacing“ bezeichnet. Die diffuse Streuung wird bei amorphen Polymeren beobachtet, da der Kettenabstand in einem gewissen Rahmen variiert und auf Grund der unregelmäßigen Anordnung der Polymerketten auch andere Kettenabstände auftreten können. Bei teilkristallinen Proben sind im Diffraktogramm sowohl die breite Streuungserscheinung des amorphen Anteils als auch die scharfen Beugungsreflexe des kristallinen Bereichs enthalten.

3.5 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie

Die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (engl.: positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) ist eine anerkannte Methode, um das freie Volumen in Polymeren zu bestimmen. Dabei werden durch den β^+ Zerfall radioaktiver Isotope Positronen (e^+) freigesetzt. Für die Lebensdauerspektroskopie wird im Laboraufbau in der Regel das künstliche Isotop ^{22}Na verwendet, da es relativ hohe Positronenausbeuten aufweist. Zudem wird beim β^+ Zerfall des ^{22}Na zusätzlich zu dem Positron ein 1,27 MeV γ -Quant emittiert, wobei beide Ereignisse nahezu zeitgleich erfolgen. Dieser γ -Quant kann daher unter Verwendung eines Start-Stop Koinzidenz Gamma Spektrometers als Start-Signal für die Bestimmung der Lebensdauer des jeweiligen Positrons eingesetzt werden. Trifft das emittierte Positron auf die Polymerprobe, werden diese entweder elastisch rückgestreut oder dringen in das Material ein. Im Falle des Eintritts verliert das Positron innerhalb weniger Pikosekunden seine kinetische Energie. Dieser Prozess wird Thermalisation genannt und erfolgt unter anderem durch unelastische Wechselwirkungen mit Elektronen. Das thermalisierte Positron kann anschließend bis zu einige hundert Nanometer in die Probe hinein diffundieren. Trifft während dieses Prozesses ein Positron auf ein Elektron, kann zum einen eine Paarvernichtung eintreten, die so genannte Annihilation. Zum anderen kann sich jedoch auch ein gebundenes Elektronen-Positronen Paar bilden, bei dem sich Elektron und Positron um einen gemeinsamen Schwerpunkt bewegen. Dieser Zustand wird als Positronium (PS) bezeichnet und lässt sich formal wie ein Wasserstoffatom behandeln. Das Positronium kann in zwei verschiedenen Grundzuständen vorliegen, dem Singulett Zustand $^1\text{S}_0$ (*para*-Positronium, *p*-PS) und dem Triplett Zustand $^3\text{S}_1$ (*ortho*-Positronium, *o*-PS). Wie in **Abb. 18** zu erkennen, sind im *p*-PS die Spins von Elektron und Positron antiparallel und im *o*-PS parallel ausgerichtet.

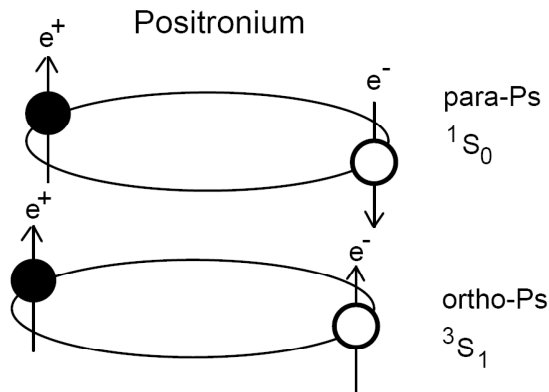


Abb. 18: Positronium in den Grundzuständen als *para*-Positronium, *p*-PS und als *ortho*-Positronium, *o*-PS [49]

Im Gegensatz zum *ortho*-Positronium zerstrahlt das *para*-Positronium im Vakuum bereits nach einer sehr kurzen Lebensdauer von $\tau_0^{p\text{-PS}} \approx 0,125 \text{ ns}$ unter Aussendung zweier 511 keV γ -Quanten. Beim *ortho*-Positronium erfolgt die intrinsische Zerstrahlung im Vakuum unter Aussendung dreier γ -Quanten nach einer sehr langen Lebensdauer von $\tau_0^{o\text{-PS}} \approx 142 \text{ ns}$. Auf Grund seiner geringen Lebensdauer spürt das *p*-PS kaum die Umgebung und zerstrahlt, während das *o*-PS durch seine hohe Lebensdauer durch eine Vielzahl möglicher Prozesse annihilirt. Die dabei am häufigsten auftretende Reaktion des *o*-PS ist der so genannte pick-off Zerfall, bei dem sich die Wellenfunktion des Positrons mit den Elektronen der Umgebung ausserhalb des Positroniums überlappt. Das Positron zerstrahlt dann unter Emission zweier γ -Quanten mit der jeweiligen Energie von 511 keV. In Polymeren ist das Positronium bevorzugt in den Hohlräumen lokalisiert. Durch Kollision des *o*-PS mit den Hohlraum bildenden Molekülen kommt es zur pick-off Annihilation und somit zur Verkürzung der Lebensdauer, so dass die Zerstrahlung je nach Größe des Hohlraumes unterschiedlich schnell erfolgt. Es besteht damit ein direkter Zusammenhang zwischen *o*-PS Lebensdauer und Porengröße. Die Messung der Lebensdauer erfolgt schließlich mittels der Zeitdifferenz zwischen dem Auftreten des 1,27 MeV Start γ -Quants und der Registrierung eines der beiden aus der Annihilation des *o*-PS stammenden 511 keV Stop γ -Quanten. Die Aktivität der Positronenquelle wird dabei so gewählt, dass sich im Mittel nur ein Positron in der Probe befindet. In **Abb. 19** ist der experimentelle Laboraufbau zur Lebensdauerermessung schematisch dargestellt.

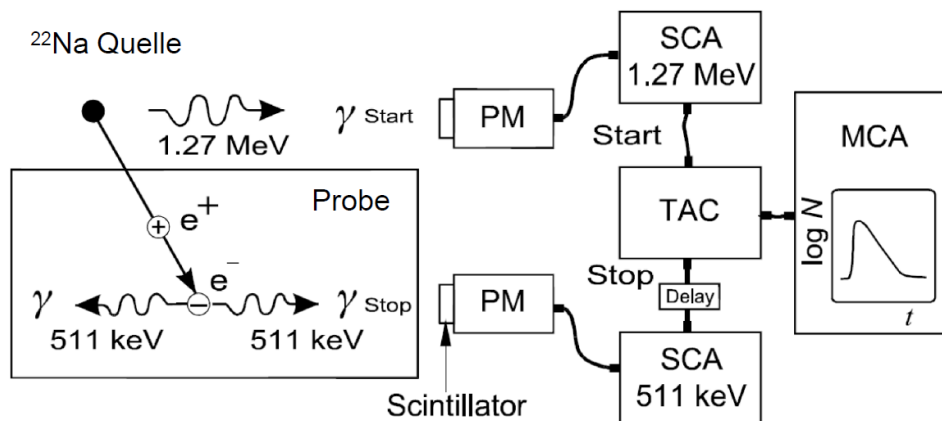


Abb. 19: Experimenteller Laboraufbau zur Lebensdauermessung mit PM: Photomultiplier (Umwandlung der γ -Quanten in ein elektrisches Signal), SCA: Single Channel Analyzer (Unterscheidung zwischen Start- und Stoppsignal), TAC: Time to Amplitude Converter (Umwandlung der Zeitdifferenz in Spannungsimpuls), MCA: Multi-Channel-Analyzer (Speicherung des Lebensdauerspektrums $N(t)$), modifiziert nach [49]

Der Zusammenhang von Lebensdauer und Porengröße wird mathematisch durch das Tao-Eldrup-Modell wiedergegeben (**Gl. 15**)

$$\tau^{o-Ps} = \lambda_0^{-1} \left(1 - \frac{R_h}{R_h + \delta_R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R_h}{R_h + \delta_R} \right)^{-1} \quad \text{Gl.15}$$

mit

λ_0^{-1} : reziproke, spinndurchschnittliche Ps Annihilationsrate von 0,5 nm

R_h : Radius des Hohlraumes

δ_R : Dicke der Elektronenlage als Maß für die Elektronendichte der umgebenden Moleküle

4 Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden alle angewandten Verfahren und Auswertemethoden genau beschrieben. Zunächst wird auf die Synthese der Copolyimide eingegangen und die Herstellung sowohl unvernetzter als auch vernetzter Membranen erläutert. Diesen Abschnitten folgt die Darstellung der einzelnen Methoden zur Charakterisierung der Copolyimide und Membranen. Die verschiedenen Durchführungen zur Bestimmung der Sorptionsselektivität werden erläutert und anschließend wird auf das Messprinzip, die Durchführung und die Auswertung von Dampfsorptionsisothermen eingegangen. Den Abschluss bildet das Kapitel über die Pervaporationsexperimente, in dem der Aufbau und die Inbetriebnahme der Apparatur, sowie die Durchführung der Messungen beschrieben werden.

4.1 Polyimidsynthese

Die in dieser Arbeit untersuchten Membranpolymere werden ausschließlich mit 4,4'-Hexafluoroisopropyliden-diphtalsäureanhydrid (6FDA) als Säureanhydrid und 3,5-Diaminobenzoessäure (DABA) als funktionalisiertes Diamin synthetisiert. Als zusätzliche Diamin Komponenten dienen sowohl 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylendiamin (3MPD) als auch 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (4MPD). Die daraus resultierenden Copolyimide haben die Zusammensetzung 6FDA-4MPD/DABA m:n und 6FDA-3MPD/DABA m:n mit den stöchiometrischen Verhältnissen m:n = 9:1 und 19:1. Die genannten Monomere sind in **Abb. 20** dargestellt.

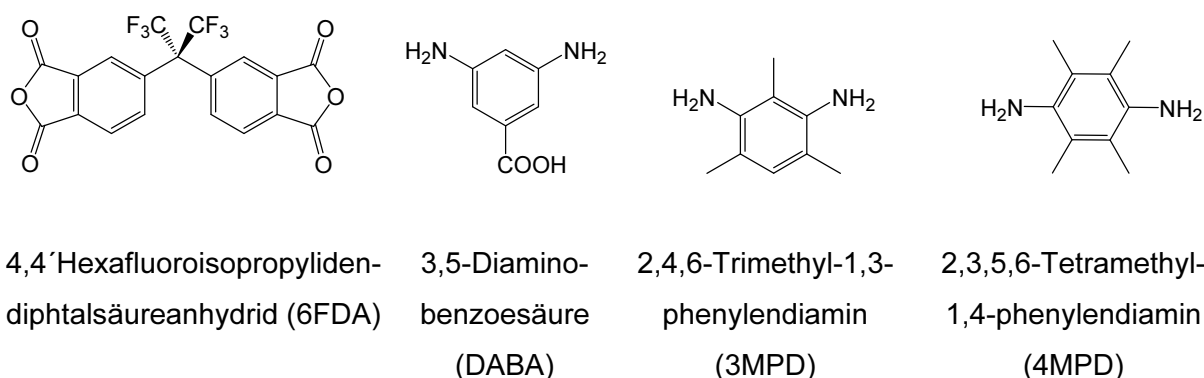


Abb. 20: Monomere zur Copolyimidsynthese

Wie bereits in **Kap. 3.2.2** beschrieben, verläuft die Copolyimidsynthese nach einem zweistufigen Reaktionsmechanismus, wobei im ersten Schritt in Folge einer Polyaddition die Polyamidsäure gebildet wird. In der zweiten Stufe erfolgt dann die Kondensation zum Copolyimid. **Abb. 21** gibt die Reaktion am Beispiel eines 6FDA-4MPD/DABA m:n schematisch wieder.

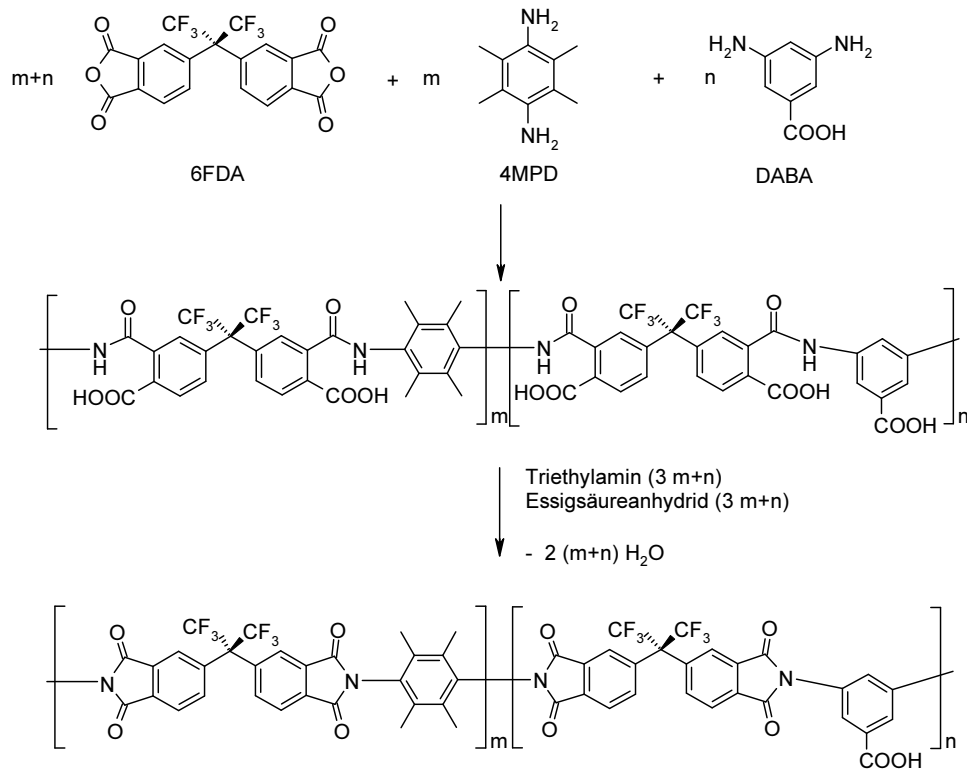


Abb. 21: Reaktionsschema der Copolyimidsynthese

Die exakten Synthesevorschriften für die dargestellten Copolyimide sind im Anhang zu finden.

4.2 Membranherstellung

4.2.1 Herstellung unvernetzter Membranen

Zur Membranherstellung wird das Polymerpulver in Tetrahydrofuran (THF, analytical reagent) gelöst und in eine plangeschliffene Edelstahlschale ausgegossen. Die Einwaage des Polymers und die Menge an Lösungsmittel sind dabei abhängig von der Größe und gewünschten Schichtdicke der Membran. Bei einer durch den Innendurchmesser der Schale

vorgegebenen Größe der Membran von 10 cm und einer gewünschten Schichtdicke von 30 µm werden 300 mg Polymerpulver in 10 ml THF gelöst. Beim Ausgießen wird die Lösung durch Anlegen eines leichten Druckluftstroms durch eine Glasfritte filtriert. Staubpartikel und Verunreinigungen, die Mikrodefekte in der Membran verursachen können, werden so aus der Lösung entfernt. Im Anschluss wird die Metallschale mit einem Trichter abgedeckt, damit die Polymerlösung auch beim Abdampfen des Lösungsmittels nicht mit Staubpartikeln verunreinigt wird. Das Lösungsmittel wird über Nacht bei Raumtemperatur und Normaldruck abgedampft. Die so erhaltenen Membranen werden am nächsten Tag vorsichtig mit Wasser aus der Metallschale abgelöst und der etwas dickere Rand wird abgeschnitten. Die Membranen werden zwischen zwei Filterpapiere gelegt und bis zur Einstellung der Gewichtskonstanz ein bis zwei Tage im Vakuumtrockenschrank bei 140 °C und 30 mbar getrocknet.

4.2.2 Herstellung vernetzter Membranen

Zur Herstellung vernetzter Membranen wird zunächst die Vernetzerlösung bestehend aus Vernetzer, Katalysator und Lösungsmittel hergestellt. Als Lösungsmittel dient bei der Herstellung vernetzter Membranen Dimethylacetamid (DMAc). Das Vernetzungsagens wird in sechsfach molarem Überschuss bezüglich der vernetzbaren Carboxylgruppen eingesetzt. Der Katalysator *p*-Toluolsulfonsäure wird in 0,6 molarer Menge zur Anzahl der vernetzbaren Gruppen des Polymers zugesetzt. Da nur sehr geringe Mengen des Katalysators eingewogen werden müssen, wird zur Minimierung des Wägefehlers die Vernetzerlösung als Stammlösung für mehrere Membranen hergestellt. Das Polymergranulat wird anschließend in 10 ml der Stammlösung gelöst und die Lösung, wie in **Kap. 4.2.1** beschrieben, zur Membranbildung ausgegossen. Das DMAc wird über Nacht (mind. 16 Stunden) bei 80 °C im Trockenschrank evaporiert. Die so erhaltenen Membranen werden mit Wasser vorsichtig aus der Schale gelöst und der etwas dickere Rand abgeschnitten. Die Vernetzung der Membran erfolgt bei 150 °C für mind. 16 Stunden im Trockenschrank. Anschließend werden die Membranen im Vakuumtrockenschrank bei 150 °C und 30 mbar getrocknet.

4.3 Charakterisierung

4.3.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der Gewichtsmittel M_w der synthetisierten Polymerchargen erfolgte sowohl am Max-Planck-Institut für Polymerforschung im Arbeitskreis Festkörperchemie von Prof. Wegner als auch im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Herrn Professor Ritter. Die genauen Angaben zu den verwendeten Geräten, Lösungsmitteln und Standards finden sich im Anhang.

4.3.2 ^1H -NMR-Spektroskopie

Das Copolyimidpulver, welches in der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht werden soll, wird in 0,7 ml THF- d_8 (Reinheit: 99,5 %, Bezugsquelle: Deutero GmbH) gelöst. Dabei wird so viel Probe eingesetzt (ca. 50 mg), bis eine annähernd gesättigte, dickflüssige Lösung entstanden ist. Die Proben werden an einem Bruker DRX 500 FT-NMR Gerät bei Raumtemperatur vermessen.

4.3.3 Dichtebestimmung

Die Dichten der unterschiedlichen Membrantypen werden mit Hilfe der Calciumchloridmethode bestimmt. Dabei werden für jeden Membrantyp jeweils 3 Proben in eine Lösung aus CaCl_2 Dihydrat und destilliertem Wasser eingebracht. Die Dichte der Lösung wird anschließend so lange mit CaCl_2 erhöht bzw. mit destilliertem Wasser erniedrigt, bis die Probe etwa in der Mitte des Lösungsmittelniveaus schwebt. In diesem Zustand entspricht die Dichte der Membran der Dichte der umgebenden Lösung. Nach Erreichen des Schwebezustands wird die Dichte der CaCl_2 -Lösung mittels eines Dichte-Messgerätes bestimmt. Die so erhaltenen drei Werte für den jeweiligen Membrantyp werden gemittelt und die relative Standardabweichung s_{rel} bestimmt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Membranproben für die Dichtebestimmung hatten eine Länge von 2 cm, eine Breite von 0,5 cm und eine Dicke zwischen 25 und 35 μm . Die Temperatur der Lösung wurde mit Hilfe eines Heizmagnetrührgerätes konstant auf 25 °C gehalten.

4.3.4 DSC und DTA/TGA Messungen

Die Differentiellen Kalorimetrie-Messungen (differential scanning calorimetry, DSC) werden an einer DSC 822^e der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Heizrate beträgt dabei für jeden Durchlauf 20 °C/min. Die Temperaturbereiche der jeweiligen Messdurchläufe sind nachfolgend aufgeführt (**Tab. 10**)

Tab. 10: verwendete Messdurchläufe bei der DSC Analyse

1. Durchlauf	20 °C - 200 °C
	200 °C - 20 °C
2. Durchlauf	20 °C - 450 °C
	450 °C - 20 °C
3. Durchlauf	20 °C - 450 °C

Um mögliche Lösungsmittelrückstände (Sdp. DMAc: 165 °C) aus dem Copolyimid zu entfernen, wird im ersten Messdurchlauf zunächst nur auf 200 °C aufgeheizt. Um im Anschluss die Glasübergangstemperatur zu bestimmen, werden die folgenden Messdurchläufe bis 450 °C durchgeführt. Da bei einigen Copolyimiden erst beim zweiten Aufheizen auf 450 °C ein Glasübergang zu beobachten war, wurden in dieser Arbeit für alle untersuchten Proben zwei Durchläufe von 20 °C bis 450 °C gemessen. Die in **Kap. 5.5** diskutierten Glasübergangstemperaturen sind daher immer dem zweiten Messdurchlauf bis 450 °C zuzuordnen.

Die Differentiellen Thermoanalysen (DTA) in Verbindung mit den Thermogravimetrischen Analysen (TGA) werden an einem NETZSCH STA 449C durchgeführt. Dabei wird die Temperatur von 30 °C auf 650 °C gesteigert. Die Heizrate beträgt 5 °C/min. Die Messungen erfolgen unter Stickstoff Atmosphäre.

4.3.5 Zug-Dehnungs-Experimente

4.3.5.1 Zug-Dehnungs-Experimente an unbehandelten Membranen

Das Zug-Dehnungs-Verhalten der synthetisierten Copolyimide wird mit einer Zugprüfmaschine des Modells Zwicki 2.5N der Firma Zwick Roell untersucht. Die angeschlossene Wärmekammer gewährleistet bei temperaturabhängigen Zug-Dehnungs-Messungen eine konstante Umgebungstemperatur. Der Aufbau der Zugmaschine ist in **Abb. 22** dargestellt.



Abb. 22: Zugprüfmaschine Zwick 2.5N mit Wärmekammer [50]

Da sowohl die Reißspannung σ_R als auch die Reißdehnung ϵ_R direkt mit dem Probenanfangsquerschnitt beziehungsweise der Probenanfangslänge korrelieren und die Reproduzierbarkeit der Messungen damit im Wesentlichen auch von der Einheitlichkeit der Probengröße abhängen, werden aus allen Membranen im Vorfeld der Messungen 4 Membranstücke mit der Länge von 4,5 cm und der Breite von 1,5 cm ausgeschnitten. Die als Prüfkörper verwendeten Membranen sollten mindestens eine durchschnittliche Dicke von 30 μm haben. Die in dieser Arbeit verwendeten Membranstücke waren zwischen 40 μm und 60 μm dick. Zur Durchführung der Messungen wird zwischen den Einspannbacken **Abb. 23** eine Einspannlänge von 3,5 cm und eine Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min eingestellt. Jede Messung wird drei- bis viermal mit Probenstreifen aus derselben Membran wiederholt und daraus die relative Standardabweichung s_{rel} in Prozent berechnet.



Abb. 23: Einspannbacken im Detail [51]

Um den Einfluss der Temperatur auf die mechanische Stabilität der Copolyimidmembranen zu untersuchen, wird die gewünschte Temperatur mit Hilfe des Temperaturreglers der Wärmekammer eingestellt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Membran in die Probenhalterungen eingespannt und noch mehrere Minuten bis zum Start der Messung gewartet, damit die Probe die Umgebungstemperatur annehmen kann.

4.3.5.2 Zug-Dehnungs-Experimente an gequollenen Membranen

Neben unbehandelten Membranen wurden auch gequollene Membranproben auf ihr Zug-Dehnungsverhalten hin untersucht. Auf Grundlage der so erhaltenen Kurvenverläufe konnte dann beurteilt werden, ob sich die Membranen unter den Bedingungen der Pervaporationsexperimente noch im glasartigen oder bereits im gummiartigen Zustand befinden.

Zur Vorbehandlung der Membranen werden diese zunächst wie in **Kap. 4.3.5.1** beschrieben zugeschnitten und die durchschnittlichen Dicken der einzelnen Probenstreifen bestimmt. Als Quellungsmittel dient hier eine Mischung aus Benzothiophen (0,3 Gew. %) und *n*-Dodecan (99,7 Gew. %). Da die maximale Temperatur während der Pervaporationsexperimente mit dieser Mischung bei 120 °C bzw. 140 °C lag und die maximal zu erreichende Temperatur in der Wärmekammer der Zugprüfmaschine 130 °C beträgt, wurden die Probenstreifen bei 130 °C für 24 Stunden erhitzt. Die Zug-Dehnungs-Messungen werden direkt nach dem Herausnehmen der Proben aus der heißen Lösung und dem nachfolgenden Abtupfen der Membranoberfläche durchgeführt. Um das Verdampfen der sorbierten Komponenten in der Wärmekammer so gering wie möglich zu halten und da die Membranen bereits auf die Temperatur von 130 °C erhitzt wurden, wird die Messung direkt nach dem Einspannen der Probestreifen gestartet und nicht wie in **Kap. 4.3.5.1** beschrieben noch mehrere Minuten gewartet.

Auch bei den Zug-Dehnungs-Experimenten an gequollenen Membranen werden zwischen den Probenhalterungen eine Einspannlänge von 3,5 cm und eine Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min eingestellt.

4.3.5.3 Auswertung der Zug-Dehnungs-Diagramme

Alle bei den Messungen erhaltenen Datensätze werden mit der Software Origin bearbeitet. Wie bereits in **Kap. 3.3** erläutert, wird das E-Modul E aus der Steigung der Hookschen Geraden berechnet. Dazu wird in Origin die Kurven in einem Intervall zwischen 1,137 und 1,773 % Dehnung linear gefittet und aus der Fitfunktion anschließend die Steigung und damit

das Elastizitätsmodul bestimmt. Die Reißspannung σ_R und die Reißdehnung ε_R werden aus den Endpunkten der Zug-Dehnungs-Kurven erhalten.

4.3.6 Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD)

Die WAXD-Experimente wurden von Prof. Dr. K. Rätzke am Lehrstuhl für Materialverbunde der Technischen Fakultät im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Faupel, Universität Kiel durchgeführt und ausgewertet. Bei dem angewandten Gerät handelt es sich um ein Seifert XRD 3000 Pulverdiffraktometer (Cu $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0,154$ nm).

4.3.6.1 WAXD von unbehandelten Membranen

Es wurden zwei Serien von Diffraktogrammen aufgenommen. Die erste Serie wurde in einem 2θ Winkelbereich zwischen 5° und 80° aufgenommen und diente zum Überblick in welchem Winkelbereich die diffusen Halos der Polymere auftreten. Dazu wurden die Proben gefaltet. Bei der zweiten Serie wurde auf Grundlage der vorher gemessenen Überblick-diffraktogramme der 2θ Winkelbereich auf 5° bis 35° beschränkt, so dass nur die Beugungserscheinungen der Polymerketten aufgenommen wurden. Für diese Detailaufnahmen wurden die Proben erneut gefaltet und mit Klebestreifen auf einem Objektglaträger befestigt.

4.3.6.2 WAXD von gequollenen Membranen

Um den Einfluss der sorbierten Komponenten auf den mittleren Abstand der Polymerketten („d-spacing“) zu untersuchen und damit die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente hinsichtlich der Permeation der Mischungskomponenten besser interpretieren zu können, wurden neben unbehandelten Membranen auch gequollene Membranproben vermessen.

Bei allen Proben handelt es sich um 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen (Charge PI 16). Für die Durchführung der Quellung werden im trockenen Zustand zunächst die durchschnittlichen Dicken der Membranen an jeweils zwölf Stellen gemessen und diese Werte anschließend gemittelt. Zusätzlich werden die Membranen gewogen und damit deren Trockenmasse bestimmt. Die Membranen werden in die entsprechenden Mischungen getaucht, über einen Zeitraum von etwa 96 Stunden erhitzt und anschließend aus der Lösung herausgenommen, mit einem Tuch abgetupft und erneut gewogen. Da in dieser Arbeit sowohl Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan- als auch 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,3 Gew.%) / *n*-Dodecan Mischungen in der Pervaporation untersucht

wurden, dienten diese Mischungen als Quellungsmittel. Um die Temperaturverhältnisse in den Pervaporationsexperimenten wiederzugeben und gleichzeitig den Einfluss der Quellungstemperatur auf das d-spacing zu beobachten, wurde die Quellung sowohl bei 105 °C als auch bei 120 °C durchgeführt. In **Tab. 11** sind die einzelnen Membranproben und deren Vorbehandlung vergleichend aufgeführt.

Tab. 11: Mischungen und Temperaturen, die zur Membranvorbehandlung eingesetzt wurden, alle Membranen sind aus 6FDA-4MPD/DABA 9:1 derselben Copolyimidcharge (PI16) hergestellt

	Mischung	Temperatur [°C]
Membran 1	Benzothiophen (0,25 Gew. %)/ <i>n</i> -Dodecan	105
Membran 2	Benzothiophen (0,25 Gew. %)/ <i>n</i> -Dodecan	105
Membran 3	2,3-Dimethylbenzothiophen (0,3 Gew. %)/ <i>n</i> -Dodecan	105
Membran 4	Benzothiophen (0,25 Gew. %)/ <i>n</i> -Dodecan	120

Um das Verdampfen der sorbierten Komponenten aus der Membran so gering wie möglich zu halten, werden die Proben sofort nach dem Abtupfen separat in gasdichte Glasflaschen verpackt und sofort in einer gekühlten Styroporbox verschickt. Um das Ausmaß der Verdampfung vom Zeitpunkt des Herausnehmens der Membran aus der Lösung bis zum Beginn der Messung einschätzen zu können, wurde im Vorfeld der Messungen ein gequollenes Membranstück bei 4 °C im Kühlschrank gelagert und nach 5 Tagen der Massenverlust kontrolliert. Innerhalb dieser Zeit ist das Gewicht der Probe von 23,9 mg auf 23,7 mg gesunken. Das auf dem Transport auftretende Verdampfen der sorbierten Komponenten sollte demnach vernachlässigbar sein.

4.3.6.3 Auswertung der Diffraktogramme

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgt in Origin. Dazu wird zunächst der Untergrund per Hand angepasst und anschließend abgezogen. Durch die so erhaltenen geglätteten Kurven der diffusen Halos wird sowohl ein Gauss-Fit als auch eine Parabel gelegt. Der dem Maximum dieser Fitfunktionen zugehörige 2 θ -Winkel wird in die Bragg'sche Gleichung (**Gl.14**) eingesetzt und somit der mittlere Kettenabstand (d-spacing) berechnet.

4.4 Positronen-Annihilations-Lebensdauer Spektroskopie (PALS)

Die PALS-Experimente wurden am Lehrstuhl für Materialverbunde der Technischen Fakultät im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Faupel, Universität Kiel durchgeführt und ausgewertet. Als Positronenquelle dient ^{22}Na . Die Polymere werden in Streifen geschnitten und übereinander gelegt, so dass mindestens 500 μm dicke Probenkörper entstehen. Diese Proben werden zu beiden Seiten der Positronenquelle angebracht, so dass eine Sandwichgeometrie entsteht und anschließend mit Aluminiumfolie umwickelt und fixiert. Für die unterschiedlichen Membranproben wird eine identische Positronenquelle benutzt. Die Messung wird bei Raumtemperatur durchgeführt und die Auswertung erfolgt mit dem Programm LT 9.0. Bei den untersuchten Membranproben handelte es sich um zwei unterschiedliche 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen und eine 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran.

4.5 Quellungsexperimente

4.5.1 Durchführung

Die Quellungsexperimente sollten zur Vorauswahl der in den Pervaporationsexperimenten einzusetzenden Membranmaterialien dienen. Da die in dieser Arbeit getätigten Untersuchungen von binären Mischungen auf die Entschwefelung von Flugturbinenkraftstoff hinarbeiten, sollte von Beginn an ein Material ausgewählt werden, das auch in Flugturbinenkraftstoff eine möglichst hohe Sorption bei ausreichender Stabilität aufweist. Daher wurden die Quellungsexperimente mit Jet A-1 durchgeführt. Alle anderen Experimente, bei denen die Sorption untersucht wurde, dienten im Gegensatz zu den hier beschriebenen Quellungsexperimenten zur besseren Interpretation der Pervaporationsergebnisse, so dass dort lediglich die in der Pervaporation verwendeten binären Mischungen eingesetzt wurden.

Zur Durchführung der Quellungsexperimente werden die verschiedenen Membranproben im trockenen Zustand gewogen und anschließend in eine Jet A-1 Mischung eingetaucht, wobei sich die Dicken der Membranen dabei im Bereich um 30 μm bewegten. Die Quellung erfolgt bei Raumtemperatur. Im Intervall von mehreren Tagen werden die Proben aus der Mischung herausgenommen, die überschüssige Mischung auf der Oberfläche mit einem Tuch

abgetupft und erneut gewogen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis sich nach etwa einer Woche das Gewicht der Membranstücke nicht mehr ändert und somit ein Sorptionsgleichgewicht eingestellt ist. Der Quellungsgrad (QG) der Membran wird anschließend nach **Gl. 16** berechnet.

$$QG = \frac{M_Q - M_T}{M_T} \cdot 100 \quad \text{Gl. 16}$$

mit M_Q für die Masse der gequollenen und M_T als Masse der trockenen Membran.

4.5.2 Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Quellung wurden zwei neue Membranproben der gleichen Polymerstruktur, jedoch zum Einem in unvernetztem und zum Anderem in vernetztem Zustand, ein weiteres Mal in Jet A-1 eingelegt. Dabei handelte es sich um 6FDA-4MPD/DABA 9:1, unvernetzt und 6FDA-4MPD/DABA 9:1 vernetzt mit Dodecandiol. Aus den ermittelten Quellungsgraden wurde für jedes Membranmaterial der Mittelwert bestimmt und die prozentuale Abweichung von diesem berechnet (**Tab. 12**).

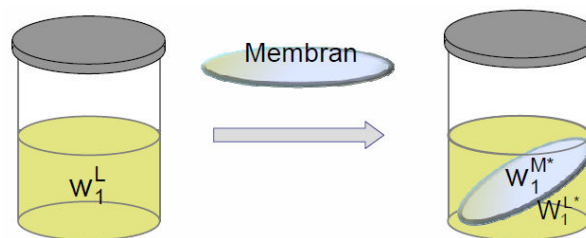
Tab. 12: Quellungsgrade sowie Mittelwerte und Abweichungen für unvernetzte und mit Dodecandiol vernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Proben

	Quellungsgrad Membran 1 [%]	Quellungsgrad Membran 2 [%]	Mittelwert [%]	Abweichung vom Mittelwert [%]
6FDA-4MPD/DABA 9:1, unvernetzt	1,8	1,4	1,6	14,2
6FDA-4MPD/DABA 9:1, Dodecandiol	0,8	0,7	0,75	5,3

4.6 Bestimmung der Sorptionsselektivität in flüssigen Gemischen

4.6.1 Gewichtsbruchänderung im geschlossenen System

Die Methode zur Bestimmung der Sorptionsselektivität über das Prinzip der Massenerhaltung im geschlossenen System wurde von Hladik [52] im Rahmen seiner Dissertation entwickelt. Dabei wird die Membran zur Sorption in eine Lösung bekannter Zusammensetzung getaucht. Anhand der Gewichtsbruchänderung der die Membran umgebenden Lösung kann dann der Gewichtsbruch der entsprechenden Komponenten im Membranpolymer bestimmt werden. **Abb. 24** gibt das Prinzip dieser Methode schematisch wieder.



w_1^{M*} : Gewichtsbruch der Komponente 1 in der Membran nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

w_1^L : Gewichtsbruch der Komponente 1 in der Lösung vor Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

w_1^{L*} : Gewichtsbruch der Komponente 1 in der Lösung nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

Abb. 24: Ermittlung der Sorptionsselektivität mittels Gewichtsbruchänderung im geschlossenen System

Der Gewichtsbruch der Komponente 1 in der Lösung vor Einstellung des Sorptionsgleichgewichts berechnet sich nach

$$w_1^L = \frac{m_1^L}{\sum_{i=1}^n m_i^L} \quad \text{Gl. 17}$$

mit

m_1^L : Masse der Komponente 1 vor Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

$\sum_{i=1}^n m_i^L$: Gesamtmasse der Lösung vor Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

Im Folgenden erstrecken sich die Summationsgrenzen immer von der Komponente 1 bis zur Komponente n und werden nicht mehr ausgeschrieben.

Der Gewichtsbruch der Komponente 1 in der Lösung nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts ergibt sich zu

$$w_1^{L*} = \frac{m_1^L - m_1^{M*}}{\sum m_i^L - \sum m_i^{M*}} = \frac{m_1^{L*}}{\sum m_i^{L*}} \quad \text{Gl. 18}$$

mit

m_1^{M*} : Masse der Komponente 1 in der Membran nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

$\sum m_i^{M*}$: Gesamtmasse der sorbierten Komponenten in der Membran nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

m_1^{L*} : Masse der Komponente 1 in der Lösung nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

$\sum m_i^{L*}$: Gesamtmasse der Lösung nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

Die Masse der Komponente 1 in der Membran ergibt sich schließlich durch Umformung von **Gl. 18** zu

$$m_1^{M*} = m_1^L - w_1^{L*} \cdot (\sum m_i^L - \sum m_i^{M*}) \quad \text{Gl. 19}$$

Der Gewichtsbruch der Komponente 1 w_1^{M*} in der Membran und die sich daraus ergebende Sorptionsselektivität $\alpha_{1,2}^{\text{Sorp.}}$ berechnen sich dann aus **Gl. 20** und **Gl. 21**

$$w_1^{M*} = \frac{m_1^{M*}}{\sum m_i^{M*}} \quad \text{Gl. 20}$$

$$\alpha_{1,2}^{\text{Sorp.}} = \frac{w_1^{M*} / w_2^{M*}}{w_1^L / w_2^L} \quad \text{Gl. 21}$$

mit

- 1 : bevorzugt sorbierte Komponente
- $w_{1/2}^{M*}$: Gewichtsbruch der Komponente 1 bzw. 2 in der Membran nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts
- $w_{1/2}^L$: Gewichtsbruch der Komponente 1 bzw. 2 in der Lösung vor Einstellung des Sorptionsgleichgewichts

Zur Bestimmung der Sorptionsselektivität müssen demnach folgende Größen experimentell bestimmt werden

- Trockenmasse der Membran
- Gesamtmasse der Lösung $\sum_{i=1}^n m_i^L$ vor Einstellung des Sorptionsgleichgewichts
- Masse der gequollenen Membran
- Gewichtsbrüche der Mischungskomponenten 1 und 2 in der Lösung vor ($w_{1/2}^L$) und nach ($w_{1/2}^{L*}$) der Gleichgewichtseinstellung

4.6.1.1 Durchführung

Um einen messbaren Effekt der Sorption auf die Zusammensetzung der Mischung zu erreichen und den Fehler möglichst gering zu halten, muss im Verhältnis zur vorgelegten Mischung eine große Masse an Membranmaterial eingewogen werden.

In ersten Versuchen wurden Membranen (Durchmesser ca. 9 cm, Dicke ca. 30 μm , Trockenmasse ca. 0,25 g) in Probengläsern, die üblicherweise in der Gaschromatographie eingesetzt werden, vorgelegt und anschließend komplett mit ca. 3 ml Mischung bedeckt. Dabei mussten die Membranen jedoch stark zusammengefaltet werden, so dass die Mischung nicht in alle Hohlräume vordringen konnte und Luftblasen entstanden, die nicht mehr entfernt werden konnten. Dadurch war eine reproduzierbare Sorption der Mischungskomponenten nicht mehr gewährleistet.

Eine Alternative zum Arbeiten mit möglichst kleinem Volumen der Mischung wäre es, eine große Masse an Membranmaterial einzusetzen. Dafür müssten jedoch sehr dicke Membranen hergestellt werden, bei denen die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes von sehr langer Dauer wäre. Da diese Methode demnach unpraktikabel ist, sollte die im zweiten Absatz dieses Kapitels beschriebene Vorgehensweise optimiert werden.

Um ein Knicken der Membran zu verhindern und dennoch so wenig Mischung wie möglich für die Sorption einzusetzen, wurde eine auf den Membrandurchmesser angepasste Messzelle angefertigt (**Abb. 25**).

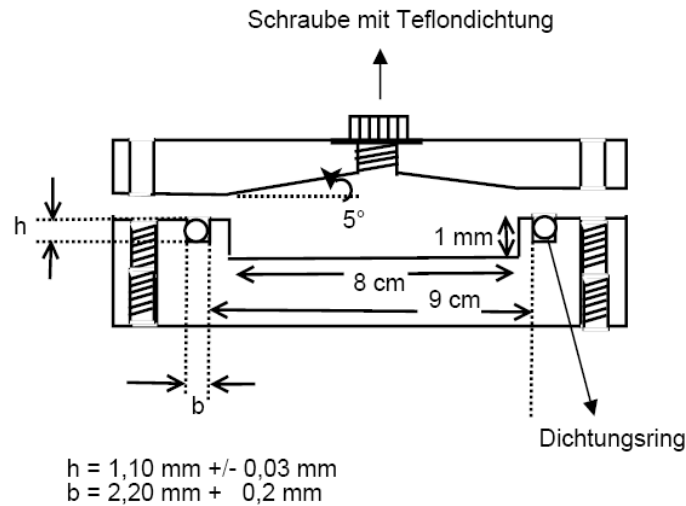


Abb. 25: Konstruktionszeichnung der Messzelle zur Ermittlung der Sorptionsselektivität

Die Messzelle ist aus Edelstahl gefertigt und der Dichtungsring im Zellenrand (Faber Industrietechnik, Innendurchmesser: 90 mm, Dicke: 1,5 mm) besteht aus Viton, so dass auch Sorptionsexperimente bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden können. Durch die geringe Tiefe des Innenraumes ist bei gleichmäßiger Benetzung der gesamten Membran das Volumen der Mischung auf ein Mindestmaß begrenzt. Die Neigung des Deckelinneren um 5° gewährleistet, dass Luftblasen aus der Mischung leicht entweichen können.

Für die Durchführung der Sorptionsexperimente werden zunächst die Trockenmasse und die durchschnittliche Dicke der Membran bestimmt. Die Zusammensetzung der Mischung wird gaschromatographisch ermittelt und deren Dichte mit einem Anton Paar DMA 35n Dichtemessgerät bestimmt. Der Boden der Messzelle wird mit der Mischung bedeckt. Im Anschluss wird die Membran in die Mischung eingelegt und die Messzelle vorsichtig verschlossen. Durch den Einlass im Deckel wird das noch freie Volumen in der Messzelle mit einer definierten Menge an Mischung vorsichtig bis zum Rand gefüllt. Der Einlass wird dann mit der Teflondichtung und der Edelstahlschraube verschlossen. Die eingesetzten Mischungsvolumina werden addiert und mittels der zuvor gemessenen Dichte in die entsprechende Masse umgerechnet. Die Messzelle wird zur Sorption in einem Trockenschrank bei der gewünschten Temperatur erhitzt. Da das Herausnehmen der Membran aus der Messzelle zum Zweck der Überprüfung des Sorptionsgleichgewichts zwangsläufig mit einem Verlust an Mischung verbunden ist, wird die Dauer der Messung auf einen Zeitraum von 7 Tagen festgelegt. Vorversuche haben gezeigt, dass sich bereits nach ca. 4 Tagen ein Gleichgewicht eingestellt hat. In **Abb. 26** ist beispielhaft die Sorption einer Benzothiophen

(0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan Mischung in eine 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran bei 100 °C dargestellt. Um ein Sorptionsgleichgewicht in der Messzelle sicherzustellen, wurde die Messdauer jedoch auf 7 Tage verlängert.

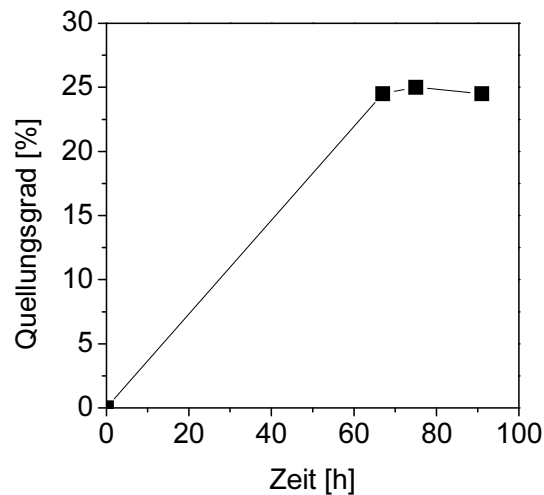


Abb. 26: Einstellung des Sorptionsgleichgewichts in einem Zeitraum von 91 h bei 100 °C mit einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran und Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan

Nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts wird die Messzelle geöffnet, die Membran mit einem fusselfreien Kleenex-Tuch abgetupft und deren Masse bestimmt. Die Sorptionsmischung wird gaschromatographisch analysiert und die Sorptionsselektivität nach **Gl. 19, 20** und **21** berechnet.

4.6.2 Bestimmung der Sorptionsselektivität mittels DTA/TGA

Neben der in **Kap. 4.6.1** beschriebenen Methode wurden die Sorptionsselektivitäten auch mittels Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TGA) in Verbindung mit Massenspektroskopie untersucht. In der DTA tritt die Verdampfung von den im Membranpolymer sorbierten Komponenten im Bereich ihrer jeweiligen Siedepunkte als endothermer Peak in Erscheinung. Die dabei auftretenden und in der TGA aufgezeichneten Massenverluste der Probe können dann der Verdampfung der entsprechenden sorbierten Komponente zugeordnet werden. Durch die bekannte Masse der gequollenen Membran vor der Messung und den in der TGA ermittelten prozentualen Massenverlusten bei jedem auftretenden Verdampfungspeak sollte demnach die Menge der jeweiligen Komponente im Membranpolymer quantifizierbar sein.

4.6.2.1 Durchführung

Die Differentialthermo- und Thermogravimetrischen Analysen wurden in der Anorganischen Chemie, Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. Frank durchgeführt (s. **Kap. 4.3.4**).

Zunächst sollte untersucht werden, ob die Verdampfung der sorbierten Komponente überhaupt detektierbar ist und über welchen Temperaturbereich sich die Verdampfung erstreckt. Die Messungen wurden mit einer Membran durchgeführt, welche bei Raumtemperatur in reinem Thiophen gequollen wurde. In der DTA wurde ein Temperaturbereich zwischen 30 °C und 650 °C untersucht. Die Heizrate betrug 5 °C/min.

Im Anschluss wurden Membranen untersucht, welche bei Raumtemperatur in einer binären Mischung (Thiophen (ca. 50 Gew.%) / *n*-Dodecan) eingelegt wurden. Nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts wurden die Membranen aus der Mischung entfernt und mit fusselfreien Kleenex-Tüchern trocken getupft. Die Temperatur in der DTA/TGA-Messung wurde hier zunächst auch mit 5 °C/min von 30 °C auf 650 °C gesteigert. Da nur ein breiter, undefinierter Verdampfungspeak detektiert wurde, diente im Folgenden ein Temperaturprogramm mit Heizrampen zur Separation der einzelnen Peaks. Dazu wurde im Bereich jeweiligen Siedepunkten der Komponenten (Sdp. *n*-Dodecan: 216 °C, Sdp. Thiophen: 84 °C) die Temperatur für mehrere Minuten konstant gehalten. In **Tab. 13** ist das eingesetzte Temperaturprogramm dargestellt.

Tab. 13: bei den DTA/TGA Analysen eingesetztes Temperaturprogramm

Temperaturbereich	Heizrate
26 °C – 80 °C	5 °C/min
80 °C	konstant für 10 min
80 °C – 220 °C	5 °C/min
220 °C	konstant für 10 min
220 °C – 650 °C	5 °C/min

4.6.2.2 Auswertung

Anhand der erhaltenen TGA-Kurven werden die Anfangs- und Endpunkte der Verdampfung der einzelnen Komponenten festgelegt und die entsprechenden prozentualen Massenverluste in den Bereichen bestimmt (**Abb. 27**).

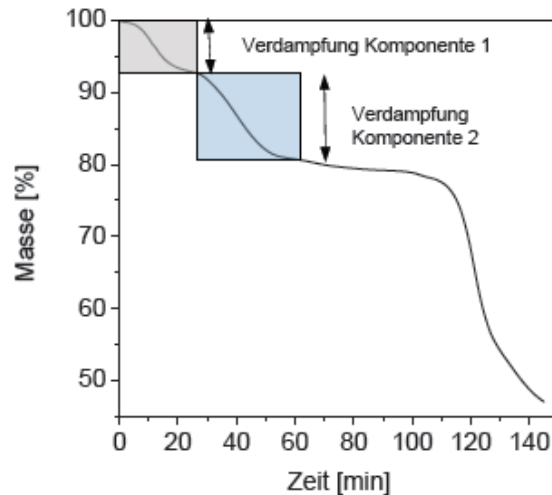


Abb. 27: Bestimmung der Massenverluste in der TGA hervorgerufen durch die Verdampfung sorbierter Komponenten

Anhand der Einwaage der gequollenen Membran kann aus den prozentualen Massenverlusten mit **Gl. 22** die Masse der verdampften Komponente 1, m_1^M berechnet werden.

$$m_1^M = \frac{\sum_{i=1}^n m_i^M}{100} \% m_1^V \quad \text{Gl. 22}$$

Dabei ist

$\sum_{i=1}^n m_i^M$: die Gesamtmasse der gequollenen Membran und

$\% m_1^V$: der prozentuale Massenverlust durch Verdampfung der Komponente 1.

Der Gewichtsbruch der Komponente 1, w_1^{M*} in der Membran sowie die sich daraus ergebende Sorptionsselektivität $\alpha_{1,2}^{Sorp.}$ lassen sich aus **Gl. 20** und **Gl. 21** berechnen.

4.7 Ermittlung von Sorptionsisothermen

4.7.1 Messprinzip und Aufbau der Dampfsorptionsapparatur

Die Sorptionsisothermen wurden mit einer BELSORP-aqua3 Dampfsorptionsapparatur der Firma Bel Japan, Inc. aufgenommen. Die Messungen mit dieser Apparatur erfolgen vollautomatisch. Ihnen liegt die Methode des konstanten Volumens zu Grunde. Dabei wird das Messvolumen zunächst exakt ermittelt. Die durch die Absorption hervorgerufene Druckänderung im System wird dann mittels des idealen Gasgesetzes von der Gerätesoftware in das absorbierte Dampfvolumen (V_a) bei Standarddruck (1,013 bar) und Standardtemperatur (0 °C) umgerechnet und auf 1 g Absorbens normiert. Die Einheit von V_a ergibt sich damit zu $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{g}^{-1}$. **Abb. 28** gibt den Aufbau des Messvolumens [53] wieder.

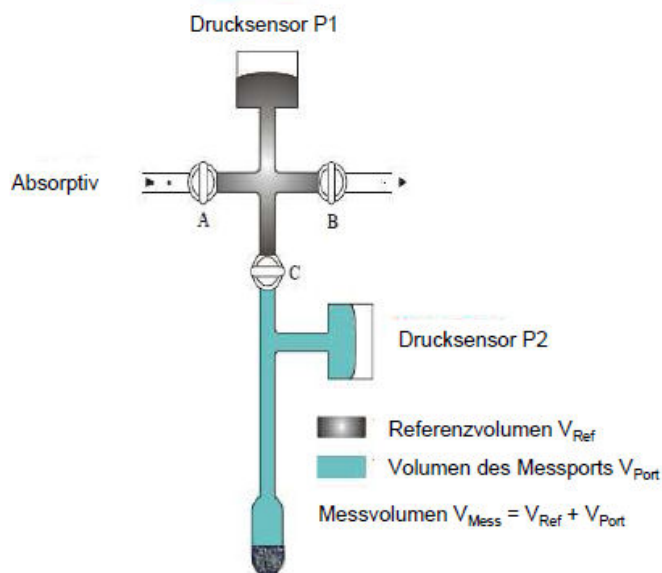


Abb. 28: schematische Darstellung des Messvolumens

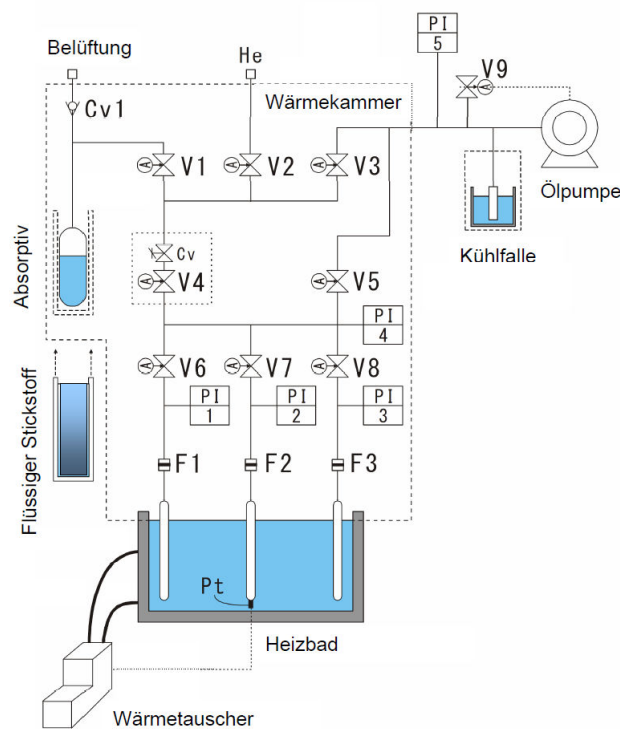
Dabei ist das Referenzvolumen V_{Ref} bekannt und wurde für jedes Gerät exakt ermittelt. Das Volumen des Messports V_{Port} ändert sich bei jeder Messung, abhängig von der Menge des Absorbens und dem Volumen des jeweiligen Probenrohrs. Zu Beginn jeder Messung wird daher das spezifische Totvolumen des Messports mit Hilfe von Heliumgas bestimmt. Dazu wird zunächst das gesamte System evakuiert und bei geschlossenem Ventil C durch Ventil A das Referenzvolumen mit Helium geflutet, wobei sich am Drucksensor P1 der entsprechende Druck $p_{1_{\text{voher}}}$ aufbaut. Durch Öffnen des Ventils C diffundiert Helium aus dem Referenzvolumen in den Messport. Nach einigen Sekunden wird C wieder geschlossen. Der Druck an P1 beträgt nun $p_{1_{\text{nachher}}}$ und der dem Volumen des Messports entsprechende Druck p_2 wird vom Drucksensor P2 registriert. Das Totvolumen V_{Port}^T kann nach **Gl. 23** berechnet werden.

$$V_{\text{Port}}^T = \frac{(p_{1\text{vorher}} - p_{1\text{nachher}}) \cdot V_{\text{Ref}}}{p_2}$$

Gl. 23

Die Verfahrensweise zur Bestimmung der Absorption verläuft grundsätzlich wie die des Totvolumens von V_{Port} . Das Absorptiv wird mit dem Druck $p_{1\text{vorher}}$ in das Referenzvolumen dosiert und das Ventil C geöffnet. Nach Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes können dann mit $p_{1\text{nachher}}$, $p_{2\text{vorher}}$, $p_{2\text{nachher}}$, dem Referenzvolumen V_{Ref} und dem Totvolumen V_{Port}^T die absorbierte Menge aus dem gesamten Messvolumen V_{Mess} bestimmt werden.

Der Messaufbau [53] der Dampfsorptionsapparatur ist in **Abb. 29** schematisch dargestellt.



Ventile			
V1	Einlass Absorptivdampf	V6-V8	Ventil zwischen Referenzvolumen und Messport 1-3
V2	Einlass Helium	V9	Belüftungsventil
V3	Gas Auslass	Cv1	Sicherheitsventil bei Überdruck des Absorptiv Dampfes
V4	Einlass Messvolumen	Cv	Flussregelung
V5	Auslass Messvolumen		

Drucksensoren	
P1-P3	Drucksensor für Messport 1-3
P4	Drucksensor für das Referenzvolumen
P 5	Vakuummessgerät

Abb. 29: schematischer Aufbau vom BELSORP-aqua3

Das Gerät enthält drei Messports, so dass drei Proben simultan vermessen werden können. Den gesamten Messaufbau umgibt eine beheizbare Wärmekammer, welche den Phasenübergang des flüssigen Absorptivs in die Dampfphase induziert und die Apparatur gleichmäßig beheizt, so dass die Kondensation des Absorptivs im Messvolumen, den Ventilen und Leitungen verhindert wird. Des Weiteren gewährleisten der Wärmetauscher und das Heizbad in Verbindung mit einem angeschlossenen Temperaturregler- und Fühler eine konstante Absorptionstemperatur.

Die Sintermetallfilter F1 bis F3, welche vor den Messungen in die Öffnungen der Probenröhrchen eingebracht werden, schützen die Apparatur vor einer möglichen Kontamination mit Partikeln des Absorbens.

Zur Ermittlung der Sorptionsisothermen wird die absorbierte Menge gegen den relativen Dampfdruck $p(i)/p(i)_0$ des Absorptivs i aufgetragen. Dabei entspricht $p(i)_0$ dem Sättigungsdampfdruck des Absorptivs bei der jeweiligen Absorptionstemperatur. Der gewünschte relative Dampfdruck wird durch Dosierung des verdampften Absorptivs mit Hilfe des Ventils Cv realisiert.

4.7.2 Grenzen des Verfahrens

Der Aufbau des BELSORP-aqua3 ist hauptsächlich für die Absorption von niedrig bis mittelhoch siedenden Absorptiven ausgelegt, so dass bei den Messungen bestimmte Spezifikationen beachtet werden müssen. Die daraus resultierenden Einschränkungen bei der Wahl des Absorptivs sind im Folgenden erläutert:

- Die beheizbare Wärmekammer kann eine maximale Temperatur von 80 °C nicht überschreiten. Komponenten, welche Siedepunkte weit über 100 °C besitzen, werden demnach nicht in dem Maße erhitzt, dass sich eine für die Messung ausreichende Menge an Dampf bildet.

- Der Sättigungsdampfdruck der Komponente soll sich bei der jeweiligen Absorptionstemperatur im Intervall zwischen 1 Pa ($1 \cdot 10^{-5}$ bar) und 12,5 kPa (0,125 bar) befinden. Bei einem Dampfdruck über 13,3 kPa (0,133 bar) nehmen die Drucksensoren irreversiblen Schaden. Als Absorptionstemperatur kann der Bereich zwischen 10 °C und 50 °C gewählt werden. Aus diesen Spezifikationen ergibt sich, dass Substanzen, wie beispielsweise Furan, welche schon bei vergleichsweise geringen Temperaturen hohe Sättigungsdampfdrücke aufweisen ($p = 57,8$ kPa bei 16,8 °C [54]), im BELSORP-aqua3 nicht einsetzbar sind.

4.7.3 Durchführung der Messungen

4.7.3.1 Ermittlung der Sättigungsdampfdrücke

Zunächst werden die Sättigungsdampfdrücke der zu vermessenden Absorptive bei der gegebenen Absorptionstemperatur mit Hilfe der Antoine-Gleichung (**Gl. 24**) bestimmt.

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T} \quad \text{Gl. 24}$$

Dabei ist

p : Sättigungsdampfdruck
 A, B, C : Antoine-Konstanten
 T : Temperatur

Mit Ausnahme der temperaturabhängigen Messungen wurde für alle Dampfsorptionsexperimente eine einheitliche Absorptionstemperatur von 29 °C gewählt, da die Sättigungsdampfdrücke aller untersuchten Substanzen bei dieser Temperatur im Bereich des erlaubten Druckintervalls liegen (siehe **Kap. 4.7.2**).

Die untersuchten Substanzen, die entsprechenden Antoine-Konstanten und die resultierenden Sättigungsdampfdrücke bei 29 °C sind in **Tab. 14** aufgeführt.

Tab. 14: Antoine-Konstanten und Sättigungsdampfdrücke der untersuchten Aromaten

	A	B [°C]	C [°C]	p [mm Hg]/[kPa]
Thiophen [55]	7,00119	1269,813	224,084	96,4 / 12,85
3-Methylthiophen [55]	6,98611	1363,862	216,784	22,15/2,95
Toluol [56]	6,95087	1342,31	219,187	34,87/4,65

Die temperaturabhängigen Dampfsorptionsmessungen von Toluol und 6FA-4MPD/DABA 9:1 beziehungsweise 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membranen wurden bei 29 °C, 40 °C und 50 °C durchgeführt. Da die Messungen bei 40 °C und 50 °C im Hause Rubotherm durchgeführt wurden und daher die zur Berechnung der Sättigungsdampfdrücke verwendeten Antoine-Konstanten nicht bekannt sind, können hier nur die eingesetzten Sättigungsdampfdrücke bei den jeweiligen Temperaturen angegeben werden. Der Sättigungsdampfdruck von Toluol bei 40 °C beträgt 7,89 kPa, während bei 50 °C ein Wert von 12,29 kPa erreicht wird.

4.7.3.2 Vorbehandlung des Absorbens

Die Probenrohre, in welchen sich während der Messungen das Absorbens befindet, werden vor jeder Messung im Trockenschrank bei 120 °C über Nacht gelagert, um restliche Spuren von Wasser zu entfernen. Im Anschluss werden die Probenrohre gewogen und mit dem Absorbens, in diesem Fall dem Membranmaterial, gefüllt. Um auch das Membranmaterial von möglicherweise adsorbierten Wasserspuren zu befreien, werden die befüllten Probenrohre unter Stickstoffatmosphäre bei 120 °C für ca. 5 Stunden erhitzt. Die Probenrohre werden erneut gewogen und aus der Differenz mit den leeren Probenrohren die Masse des jeweiligen Membranmaterials bestimmt.

4.7.3.3 Entgasung des Absorptivs

Im Vorfeld jeder Messung wird das Absorptiv von möglicherweise darin gelösten Gasen befreit. Bei diesem Vorgang werden gleichzeitig Dampfreste aus der vorausgegangenen Messung entfernt. Das Absorptiv wird dazu vorsichtig und schrittweise mittels flüssigen Stickstoffs eingefroren. Im Anschluss daran wird die komplette Dampfsorptionsapparatur für ca. 5 Minuten evakuiert. Mit Hilfe der beheizbaren Wärmekammer wird das gefrorene Absorptiv bei 40 °C innerhalb von ca. 15 Minuten wieder aufgetaut. Um eine ausreichende Entgasung zu gewährleisten, wird der beschriebene Vorgang zwei weitere Male wiederholt.

4.7.3.4 Messung der Sorptionsisothermen

Die Messung der Sorptionsisothermen erfolgt nach der Installation der Probenrohre und der Eingabe der Messparameter vollautomatisch. Bei diesen Parametern handelt es sich um das Gewicht der Membranproben, den Sättigungsdampfdruck des Absorptivs bei der gegebenen Absorptionstemperatur und die Verdampfungstemperatur des Absorptivs.

4.7.4 Auswertung der Sorptionsisothermen

Die absorbierte Dampfmenge wird in der Gerätesoftware in Volumen bei Standardtemperatur und –druck V_a [cm³ (STP)·g⁻¹] angegeben. Zur Bestimmung des Gewichtsbruchs der sorbierten Komponente in der Membran, werden die absorbierten Volumina mit **Gl. 25** in die absorbierten Massen m_i [g·g⁻¹] umgerechnet.

$$m_i = \frac{V_a}{22414} \cdot M \quad \text{Gl. 25}$$

mit

22414 : Molares Volumen des idealen Gases [ml·mol⁻¹] bei 0 °C und 1,013 bar

M : Molare Masse des Absorptivs

Da die so berechnete Masse des Absorptivs auf 1 g Absorbens normiert ist, kann der Gewichtsbruch w_i des in der Membran sorbierten Lösungsmittels durch folgende Gleichung (**Gl. 26**) ermittelt werden:

$$w_i = \frac{m_i}{m_i + 1} \quad \text{Gl. 26}$$

4.8 Pervaporationsexperimente

4.8.1 Aufbau der Apparatur

Die Pervaporationsexperimente wurden mit einer Apparatur durchgeführt, welche nach dem Vorbild von Katarzynski [17] aufgebaut wurde. Grundsätzlich wird das Equipment in die Bereiche der Feed- und Permeatseite unterteilt, welche durch die Membran in der Trennzelle voneinander separiert werden. Der schematische Aufbau ist in **Abb. 30** wiedergegeben, **Abb. 31** zeigt eine fotografische Darstellung der Pervaporationsapparatur.

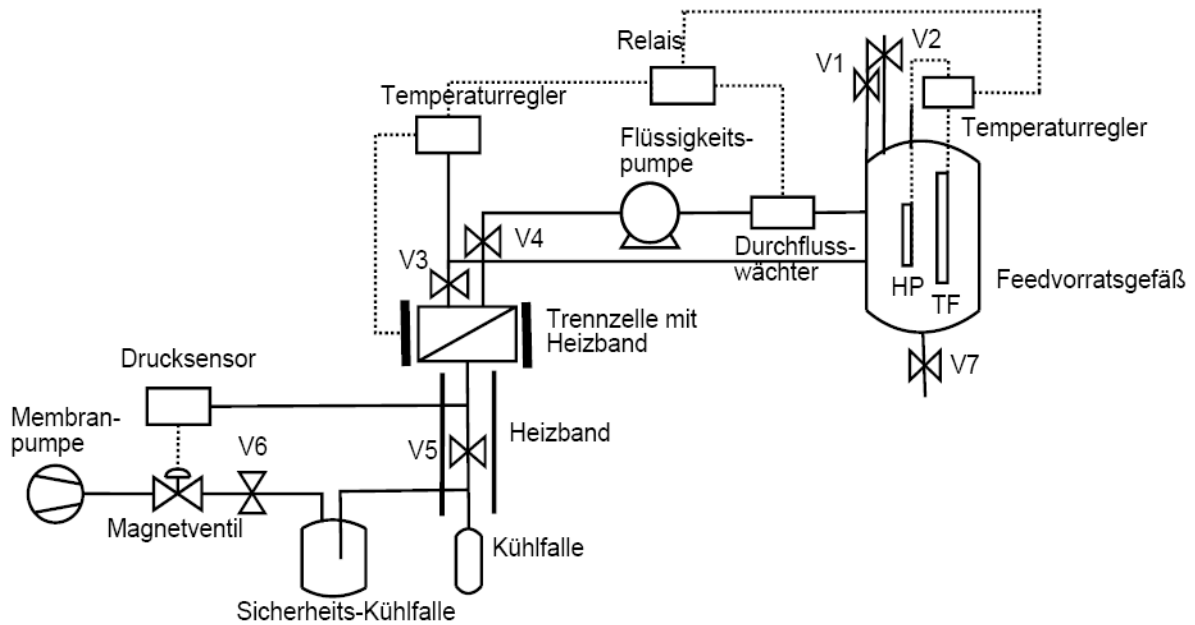


Abb. 30: Schaltbild der Pervaporationsapparatur; mit HP: Heizpatrone, TF: Temperaturfühler



Abb. 31: Foto der Pervaporationsapparatur

Die Feedseite ist komplett aus Edelstahlteilen aufgebaut, um auch Experimente bei hohen Temperaturen durchführen zu können. Auf der Feedseite befindet sich das Feedvorratsgefäß (Fassungsvolumen: ca. 1000 ml), in das die zu untersuchende Mischung (Feed) eingefüllt

wird. Die in das Gefäß eingebrachte Heizpatrone (HP) gewährleistet in Verbindung mit einem Pt-100 Temperaturfühler (TF) und einer Zweipunkt-Regeleinheit der Firma Horst (HT 30) eine konstante Feedtemperatur. Die Flüssigkeitspumpe (Ismatec, Reglo-Z, 1830 Pumpenkopf) befördert die zu trennende Mischung aus dem Vorratsgefäß zur Trennzelle. Der am Rückfluss der Trennzelle angebrachte Pt-100 Temperaturfühler ist über einen zusätzlichen Temperaturregler (Horst, HT MC1) mit einem um die Trennzelle gewickelten Heizband gekoppelt. Da es während der Permeation der Komponenten durch die Membranen zu einem Phasenübergang kommt, wird die dafür benötigte Verdampfungswärme dem System entzogen. Das Heizband gleicht zum einen die durch die Evaporation entstehenden Temperaturverluste des Feeds aus und kompensiert zum anderen den Wärmeverlust, der auf dem Weg vom Vorratsgefäß zur Trennzelle auftritt. In der Trennzelle selbst ist somit eine konstante Feedtemperatur gewährleistet.

Der Teil der Mischung, der nicht durch die Membran permeiert, das sogenannte Retentat fließt zurück ins Vorratsgefäß, womit der Feedkreislauf geschlossen ist.

Der andere Teil, das Permeat, wird mittels flüssigen Stickstoffs auskondensiert und in einer Kühlfalle gesammelt. Die Leitung zur Kühlfalle ist zusätzlich mit einem Heizband umwickelt, um ein vorzeitiges Auskondensieren der hochsiedenden Mischung in diesem Rohr zu verhindern. Die Temperatur dieses Heizbandes wird durch einen Hochleistungs-Wechselspannungssteller (FG Elektronik, NS 2002) geregelt. Das Rohr auf der Permeatseite ist aus Glas angefertigt worden und besitzt im Vergleich zu den anderen Rohrleitungen aus Edelstahl einen größeren Innendurchmesser. Die Vergrößerung des Innendurchmessers war notwendig, da bei der Pervaporation von Mischungen mit mehrkernigen Aromaten ein Auskondensieren dieser Komponenten beobachtet wurde. Da die eingesetzten Aromaten, wie beispielsweise Phenanthren, unter den Permeatbedingungen Feststoffe sind, führte dies zu einer Verstopfung der Edelstahlrohre [17]. Durch die Verwendung von Glas können die Verstopfungen sofort erkannt werden.

Der permeatseitige Druck wird mit Hilfe einer Membranpumpe (Vacuubrand, MZ2C) realisiert, durch einen Druckregler (Vacuubrand, CVC 2) gemessen und mittels Magnetventil konstant gehalten.

Für den Fall, dass die Membran reißt, verhindert die zwischen Kühlfalle und Magnetventil geschaltete Sicherheitskühlfalle, dass Permeat in das Magnetventil und die Pumpe fließt.

Der auf der Feedseite zwischen Feedvorratsgefäß und Flüssigkeitspumpe eingebaute Durchflusswächter (Profimess, SW-01 mit 160 °C-Option) gewährleistet zum einen die konstante Überströmgeschwindigkeit der Membran und dient zum anderen als Sicherheitselement. Sollte die Membran reißen, sinkt der Flüssigkeitsstand im Feedvorratsgefäß sehr stark ab und die Heizpatrone heizt in den leeren Gasraum. Der

Abfluss der Feedmischung befindet sich daher oberhalb der Heizpatrone, so dass im Falle eines gravierenden Membrandefekts der Flüssigkeitsstand nur bis zur Höhe dieses Feedausganges absinkt. Die sich darunter befindende Heizpatrone ist dann immer noch von der Feedmischung umgeben. Der Durchflusswächter schaltet zusätzlich bei fehlendem Flüssigkeitsstrom ein Relais aus, an welches alle Heizsysteme gekoppelt sind. Im Falle des Reißen der Membran werden so alle Heizsysteme ausgeschaltet. Der beschriebene Sicherheitsmechanismus ist in **Abb. 32** schematisch wiedergegeben.

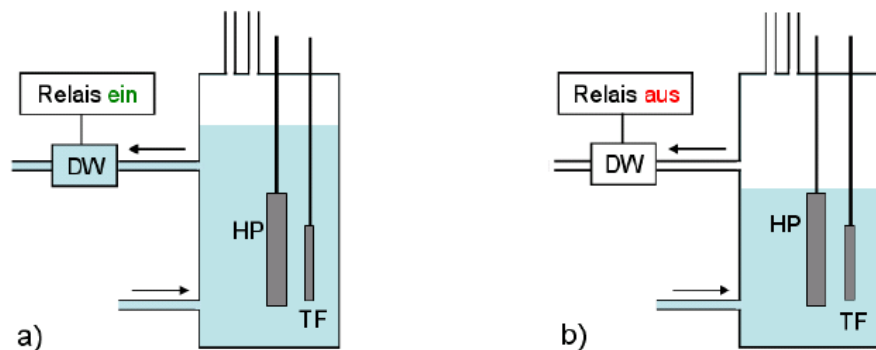


Abb. 32: schematische Darstellung des Feedvorratsgefäßes im a) Standardbetrieb und bei b) Sicherheitsabschaltung [17], DW: Durchflusswächter, HP: Heizpatrone, TF: Temperaturfühler

Das Kernstück der Anlage, die Trennzelle, ist in **Abb. 33** dargestellt.



Abb. 33: Foto der Trennzelle

In der Zelle befindet sich eine Ronde aus mehreren Lagen Drahtgewebe der Firma Haver & Boecker (POROSTAR STANDARD 6-lagig, Porengröße: 40 µm, Werkstoff: Cr/Ni/Mo-Stahl, Durchmesser: 75,96 mm). Da die Trennzellen ursprünglich für die Benutzung von Sintermetallfiltern mit einer Dicke von 5 mm ausgelegt waren und die POROSTAR-Ronde eine geringere Dicke aufweist, wurde zusätzlich ein Abstandsring angefertigt, um die Höhendifferenz auszugleichen und damit weiterhin die Dichtigkeit der Trennzelle zu gewährleisten. Die Konstruktionszeichnung des Abstandsringes gibt **Abb. 34** wieder.

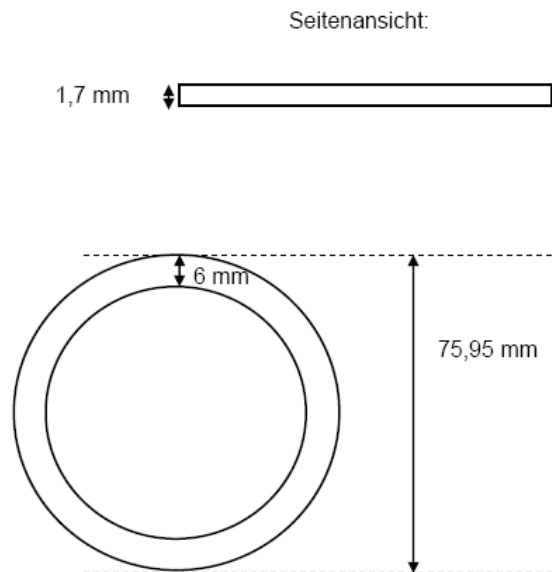


Abb. 34: Konstruktionszeichnung des Abstandsringes

Die POROSTAR-Ronde ist aus mehreren Lagen Edelstahldrahtgewebe aufgebaut. Dabei besitzt die feinste Schicht des Gewebes einen Porendurchmesser von 40 μm . Die direkt darüber und darunter liegenden Schichten weisen Porendurchmesser von 140 μm auf. Die zuvor eingebaute Sintermetallplatte besaß dagegen lediglich einen Porendurchmesser von 20 μm . In der Vergangenheit wurde bei Pervaporationsexperimenten atypisches Flussverhalten beobachtet. Als ein möglicher Erklärungsansatz diente die Vermutung, dass ein Auskondensieren der mehrkernigen Aromaten in der Sintermetallplatte zu einer Verstopfung der Poren führen könnte. Der Einbau der POROSTAR-Ronde sollte daher als Weiterentwicklung und Verbesserung der bestehenden Messanordnung eingebaut werden. Zum Schutz der Membran wird auf die Ronde Filterpapier aufgelegt. Des Weiteren befinden sich in der Zelle zwei Dichtungsringe. Der Innere (Viton, 5 mm Dicke, Innendurchmesser 68 mm, Freudenberg) dichtet die Membran und der zweite Ring (Viton, 3 mm Dicke, Innendurchmesser 80 mm, Freudenberg) die äußere Nut ab. Das Feed wird von der Seite in den Ringkanal des Trennzellendeckels geleitet. Die Öffnung für den Abfluss aus der Trennzelle befindet sich in der Mitte. Dadurch ist das Überströmen der kompletten Membranfläche gewährleistet. In die Unterseite der Trennzelle ist ebenfalls ein Ringkanal eingelassen, der das Permeat in die Mitte zum Auslass leitet. Die aktive Membranfläche der Trennzelle beträgt 33,2 cm^2 .

4.8.2 Inbetriebnahme der Apparatur

Das Feedvorratsgefäß wird zunächst bei geschlossenen Ventilen V3 und V4 mit der zu untersuchenden Mischung gefüllt. Der Füllstand sollte dabei oberhalb des Auslassrohres liegen. Da durch das Erhitzen der Lösung, gerade bei niedrigsiedenden Komponenten, ein nicht zu vernachlässigender Dampfdruck entstehen kann, sollte das Gefäß jedoch nicht ganz befüllt werden. In dieser Arbeit wurden Volumina von durchschnittlich 750 ml eingesetzt.

Die einzusetzende Membran wird zunächst passend zur Trennzelle zugeschnitten. Mit einer Mikrometerschraube wird an mindestens zwölf Stellen der Membran die Dicke bestimmt und die so erhaltenen Werte gemittelt. Die Dicken der untersuchten Membranen lagen durchschnittlich zwischen 23 und 36 μm , wobei hier die maximale relative Standardabweichung 9,4 % betrug. Das Filterpapier und die Membran werden in die Zelle eingelegt und mit dem Dichtungsring fixiert. Mit Hilfe der Membranpumpe wird ein Unterdruck auf der Permeatseite erzeugt und damit die Membran angesaugt. Der Innendichtungsring wird manuell angedrückt, so dass er komplett abdichtet und die Permeatseite evakuiert werden kann. Nach Erreichen des gewünschten Permeatdruckes wird die Trennzelle geschlossen und anschließend mit dem Heizband umwickelt.

Die Ventile V3 und V4 werden geöffnet und die Flüssigkeitspumpe in Betrieb genommen. Die Umwälzgeschwindigkeit beträgt ca. 130 ml/min. Im Anschluss wird das Relais und damit die Heizsysteme eingeschaltet. Die gewünschte Temperatur wird an den Regeleinheiten eingestellt. Die Temperatur im Feedvorratsgefäß wird auf Grund der Temperaturverluste auf dem Weg zur Trennzelle immer um ca. 10 °C-15 °C höher eingestellt, als in der Trennzelle erwünscht.

4.8.3 Durchführung der Messungen

Nachdem die Mischung in der Trennzelle die gewünschte Betriebstemperatur erreicht hat, werden die Ventile V5 und V6 geschlossen und der Kolben durch einen Probenkolben ersetzt, dessen Masse zuvor bestimmt wird. Das Ventil V6 wird geöffnet und ca. 30 sek. gewartet bis die Membranpumpe die Permeatseite wieder evakuiert hat. Dann wird Ventil V6 geöffnet und die Anfangszeit der Messung notiert. An Ventil V7 wird eine kleine Menge Feed zur Analyse entnommen. Ist eine analysierbare Menge Permeat in der Kühlfalle auskondensiert, wird die Probe zügig mit einem neuen austarierten Kolben ausgetauscht und die Endzeit der Messung bestimmt. Der Probenkolben mit dem gefrorenen Permeat wird mit einem Silikonstopfen verschlossen und vorsichtig aufgetaut. Die Permeatmenge wird durch

erneutes Wiegen des Kolbens bestimmt und die Zusammensetzung des Permeates wird gaschromatographisch ermittelt. Es wurden im „steady-state“- Bereich, also bei konstantem Fluss, noch drei bis sechs weitere Proben gemessen und aus deren Werten für den Fluss und den Anreicherungsfaktor der Mittelwert gebildet.

4.8.4 Bestimmung des Flusses und der Anreicherung

Aus den gemessenen Größen und zwar der Masse m_p des Permeats, der Messdauer t und der Membranfläche A kann der Fluss berechnet werden (**Gl. 27**). Unter Einbeziehung der Membrandicke wird der Fluss auf die Schichtdicke normalisiert, so dass diesbezüglich eine Vergleichbarkeit unterschiedlich dicker Membranen gewährleistet wird.

$$J = \frac{m \cdot \delta_M}{A \cdot t} \quad \text{Gl. 27}$$

Die Einheit des Flusses ergibt sich damit zu $\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Der Anreicherungsfaktor β wird mittels Gaschromatographie der Feed- beziehungsweise Permeatproben bestimmt. Die dafür aufgenommenen Kalibrationskurven weisen sowohl für die Benzothiophen/n-Dodecan als auch für die Mischung 2,3-Dimethylbenzothiophen Mischung eine maximale Abweichung von 0,01 Gew.% auf.

5 Resultate und Diskussion

Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die Charakterisierung der synthetisierten Copolyimide und der daraus hergestellten Membranen eingegangen. Die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Sorptionsselektivität werden vorgestellt, die Eignung der jeweiligen Methode diskutiert und abschließend bewertet. Im Anschluss werden aus den Kurvenverläufen der ermittelten Dampfsorptionsisothermen, Aussagen über den Einfluss der Polymerstruktur, des Absorptivs und der Temperatur getroffen.

Im zweiten Teil folgen die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente, welche die Abhängigkeit des Trennverhaltens von der Temperatur, der Polymerstruktur, der in der Mischung eingesetzten Schwefel Komponente und des Permeatdruckes darstellen.

Bei fast allen Methoden wurden, soweit es möglich war, Tests zur Reproduzierbarkeit der Messergebnisse durchgeführt. Die daraus erhaltenen Abweichungen wurden in die Diskussion und die Bewertung der beobachteten Effekte mit einbezogen.

5.1 Allgemeines zur Fehlerbetrachtung

Bei vielen in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft und der systemimmanente Messfehler im Rahmen der Möglichkeiten bestimmt. Daher findet sich im Folgenden vor der Darstellung der Ergebnisse der jeweiligen Experimente ein Kapitel, welches deren Reproduzierbarkeit und Abweichungen diskutiert. In den Fällen, bei denen drei oder mehr Proben des gleichen Membrantyps (Copolyimidtyps) oder sogar der gleichen Membrancharge (Copolyimidcharge) vergleichend untersucht wurden, dienen **Gl. 28** und **Gl. 29** zur Bestimmung der relativen Standardabweichung. Die empirische Standardabweichung s dient als Maß für die Streuung der einzelnen Messwerte um ihren Mittelwert.

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad \text{bzw.} \quad s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}{(n-1)}} \quad \text{Gl. 28}$$

mit

s : empirische Standardabweichung

$\bar{x}$: arithmetischer Mittelwert

x_i : Messwert i

n : Umfang der Stichprobe

Die relative Standardabweichung s_{rel} in Prozent wird erhalten, wenn die empirische Standardabweichung zum Mittelwert in Relation gesetzt wird

$$s_{\text{rel}}[\%] = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 29}$$

Die empirische Standardabweichung wird normalerweise aus verschiedenen Messwerten für ein und dieselbe Probe ermittelt. Die in dieser Arbeit erhaltenen Messwerte, wurden jedoch meistens unter Zerstörung oder Veränderung der Probe erhalten, so dass für eine weitere Messung auch eine neue Probe benutzt werden musste. Die so ermittelten Standardabweichungen sind demnach nicht als empirische Standardabweichungen im engeren mathematischen Sinne zu verstehen, sind also keine „echten“ Standardabweichungen.

Falls nur zwei Proben zur Bestimmung der Messabweichungen dienten, wurde der Mittelwert aus den beiden erhaltenen Ergebnissen gebildet und die Abweichung der Einzelmessungen von ihrem Mittelwert bestimmt.

5.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

5.2.1 Reproduzierbarkeit

Um die Abweichungen bei der Bestimmung der Gewichtsmittel M_w einschätzen zu können, wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung im Arbeitskreis Festkörperchemie, Prof. Wegner, von einer Polymercharge (6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 2)) zwei Messungen durchgeführt. Dabei ergab sich eine Abweichung der Einzelmessungen von 0,97 %. Die ermittelten Werte und die entsprechende Abweichung ist in **Tab. 15** wiedergegeben.

Da mit dem Gerät des MPI-P Mainz, ausgestattet mit einem Mehrwinkellichtstreuendetektor, die absoluten Gewichtsmittel der Copolyimide bestimmt wurden, das Gerät des

Arbeitskreises von Prof. Ritter mit UV- und Brechungsindex- Detektor jedoch lediglich mit relativen Detektionsmethoden arbeitet, mussten zur Evaluation der Abweichung zwischen den Geräten des MPI-P Mainz und der Universität Düsseldorf Vergleichsmessungen durchgeführt werden. Dazu wurde die Polymercharge (PI 2), welche am MPI zwei Mal vermessen wurde und die Polymercharge PI 9 erneut im Arbeitskreis Prof. Ritter untersucht. Die entsprechenden Gewichtsmittel M_w sind in **Tab. 15** aufgelistet.

Tab. 15: Gewichtsmittel M_w gemessen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung mittels Lichtstreuendetektor und am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf, Arbeitskreis Prof. Ritter

	M_w [g/mol]
MPI für Polymerforschung, (PI 2) Messung 1	48800
MPI für Polymerforschung, (PI 2) Messung 2	49760
Arbeitskreis Prof. Ritter, (PI 2)	60805*/57584**
MPI für Polymerforschung, (PI 9)	54000
Arbeitskreis Prof. Ritter, (PI 9)	54752*/55868**

* UV-Detektor, ** RI-Detektor, () Bezeichnung der Polymercharge

Im Vergleich zu den mit der Absolutmethode detektierten Gewichtsmitteln M_w (MPI-P Mainz) ergibt sich bei der Copolyimidcharge PI 2 eine Abweichung von 23,4 % (UV-Detektor) und 16,9 % (Brechungsindex (RI)-Detektor). Charge PI 9 zeigt Differenzen von 1,4 % (UV-Detektor) und 3,5 % (RI-Detektor). Die geringere Abweichung der Gewichtsmittel für die Charge PI 9 sind vermutlich in der Tatsache begründet, dass das Gerät der Universität Düsseldorf wenige Tage vor dieser Messung neu kalibriert wurde.

5.2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der GPC-Messungen sind in **Tab. 16** zusammengefasst.

Tab. 16: Auflistung der synthetisierten Copolyimidchargen und deren mittlere Molekulargewichte M_w

Polymer	Chargenbezeichnung	M_w [g/mol]	GPC Gerät
6FDA-4MPD/DABA 9:1	PI 1	126100	MPI-P Mainz
6FDA-4MPD/DABA 9:1	PI 2	48800	MPI-P Mainz
6FDA-4MPD/DABA 9:1	PI 2	49760	MPI-P Mainz
6FDA-4MPD/DABA 9:1	PI 2	60805*/57584**	Universität Düsseldorf
6FDA-3MPD/DABA 9:1	PI 3	72000	MPI-P Mainz
6FDA-4MPD/DABA 19:1	PI 5	86000	MPI-P Mainz
6FDA-4MPD/DABA 19:1	PI 6	64200	MPI-P Mainz
6FDA-3MPD/DABA 9:1	PI 9	54000	MPI-P Mainz
6FDA-3MPD/DABA 9:1	PI 9	54752*/55868**	Universität Düsseldorf
6FDA-3MPD/DABA 19:1	PI 10	63200	MPI-P Mainz
6FDA-4MPD/DABA 9:1	PI 12	45220	MPI-P Mainz
6FDA-3MPD/DABA 9:1	PI 13	115100	MPI-P Mainz
6FDA-3MPD/DABA 9:1	PI 14	86733*/79791**	Universität Düsseldorf
6FDA-4MPD/DABA 9:1	PI 15	76960*/74756**	Universität Düsseldorf
6FDA-4MPD/DABA 9:1	PI 16	116700	MPI-P Mainz
6FDA-4MPD/DABA 9:1	PI 18	47486*/47302**	Universität Düsseldorf
6FDA-3MPD/DABA 9:1	PI 19	50107*/49442**	Universität Düsseldorf
6FDA-4MPD/DABA 9:1	S 50	85111*/88515**	Universität Düsseldorf
6FDA-4MPD/DABA 9:1	S 53	34732*/36192**	Universität Düsseldorf
6FDA-4MPD/DABA 19:1	S 54	65141*/66865**	Universität Düsseldorf

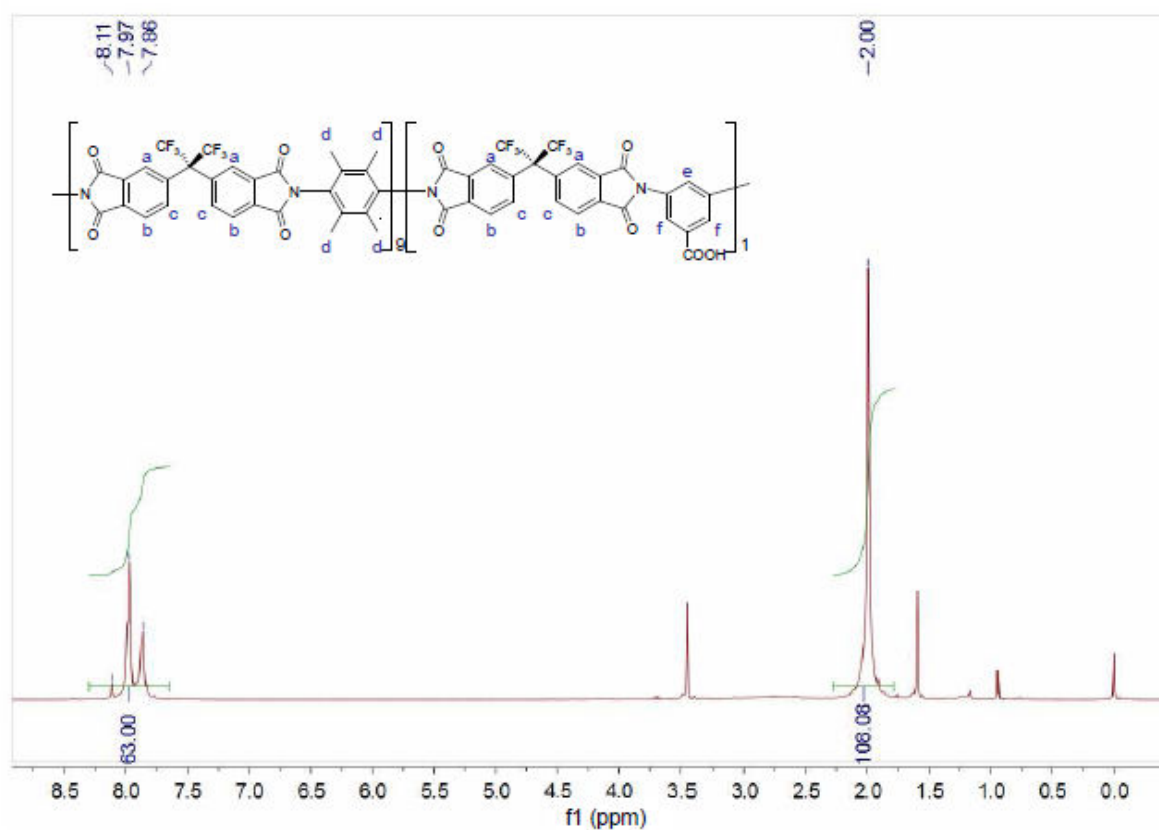
* UV-Detektor, ** Brechungsindex (RI)-Detektor, ohne Indizierung: absolute Messwerte

Einige repräsentative Chromatogramme für 6FDA-4MPD/DABA 9:1, 6FDA-3MPD/DABA 9:1, 6FDA-4MPD/DABA 19:1 und 6FDA-3MPD/DABA 19:1 Copolyimide sind im Anhang zu finden.

5.3 ^1H -NMR-Spektroskopie

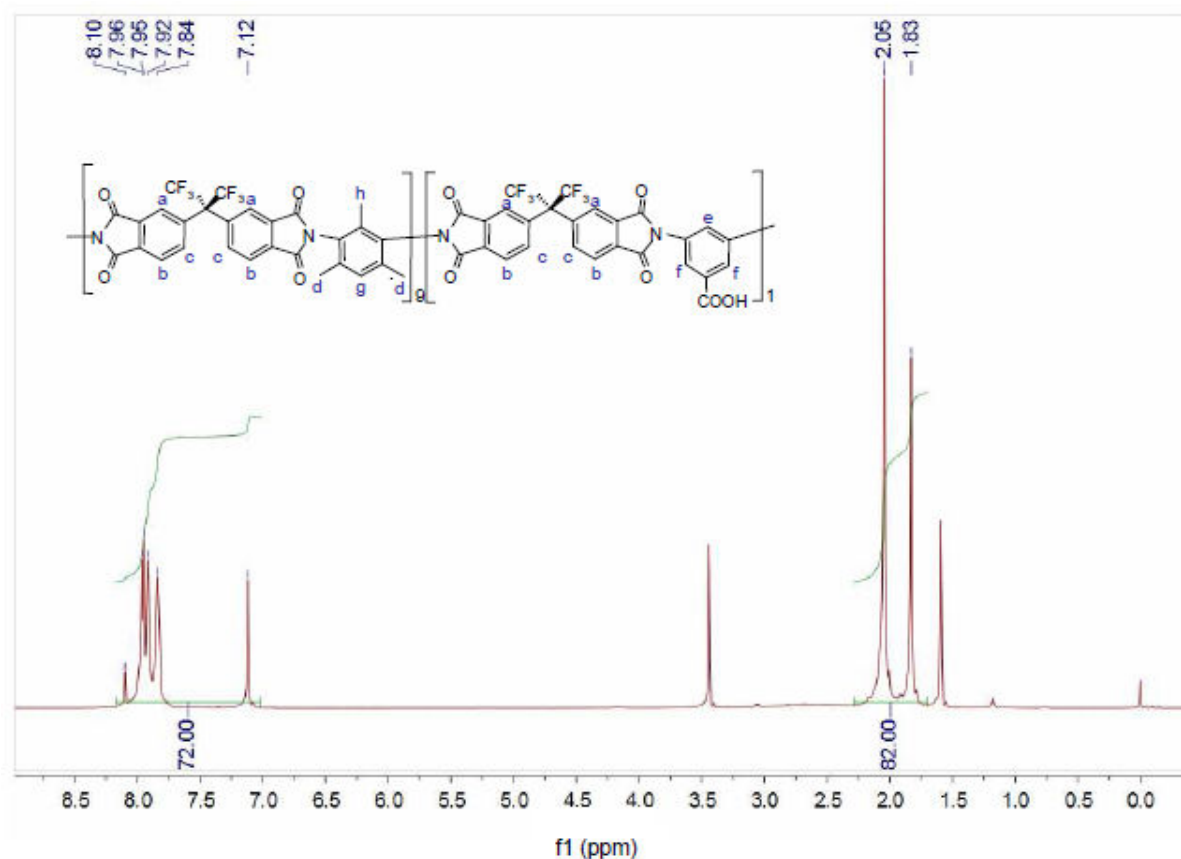
Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie lässt sich die Zusammensetzung der in dieser Arbeit synthetisierten Copolyimide analysieren. Zudem wurde untersucht, ob mit dieser Methode durch den Vergleich der Peakintensitäten von aromatischen und aliphatischen Protonen ($H_{\text{arom.}}/H_{\text{aliph.}}$) Schlüsse über die Zusammensetzung der unterschiedlichen Copolyimidstrukturen gezogen werden können.

In **Abb. 35** sind die Zuordnungen der ^1H -Signale und die entsprechende Struktur beispielhaft für ein 6FDA-4MPD/DABA 9:1 dargestellt. **Abb. 36** gibt das entsprechende für ein 6FDA-3MPD/DABA 9:1 wieder.



δ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
2,0	s	108,08	d
7,86/7,97	m	63	a,b,c,e
8,11	s		f

Abb. 35: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (500 MHz, THF-d_8) und die entsprechenden Zuordnungen der Signale



δ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
1,83	s	82	h
2,0	s		d
7,12	s	72	g
7,84/7,92/7,95/7,96	m		a,b,c,e
8,10	s		f

Abb. 36: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR Spektrum von 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (500 MHz, THF-d_8) und die entsprechenden Zuordnungen der Signale

Wie Mrsevic [57] am Beispiel des ^1H -NMR Spektrum eines 6FDA-4,4'-ODA zeigte, sollten die aromatischen Protonen des 6FDA als zwei Dubletts (Protonen c und b) und ein Singulett

(Protonen a) zu erkennen sein. Da jedoch die 6FDA Protonen der 4MPD beziehungsweise 3MPD Kompartimente geringfügig andere Verschiebungen aufweisen als die 6FDA Protonen der DABA Kompartimente und sich für eines der Protonen des DABA (Proton e) eine ähnliche chemische Verschiebung ergibt, überlagern sich einzelnen Signale zu einem Multiplett. Bezüglich der aromatischen Protonen des 6FDA und DABA (Proton e) ist daher eine differenzierte Zuordnung nicht möglich.

Wie bereits einleitend erwähnt, könnte die Verhältnisbildung $H_{\text{arom.}}/H_{\text{aliph.}}$ zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist jedoch nur begrenzt einsetzbar und bedarf bei jeder untersuchten Copolyimidstruktur einer Überprüfung seiner Anwendbarkeit. So berechnete Katarzynski [17] im Rahmen ihrer Dissertation das Verhältnis $H_{\text{arom.}}/H_{\text{aliph.}}$ der Copolymere m:n, mit m von 1 bis 50 und n = 1. Der erhaltene Kurvenverlauf ist in Abb. 37 dargestellt.

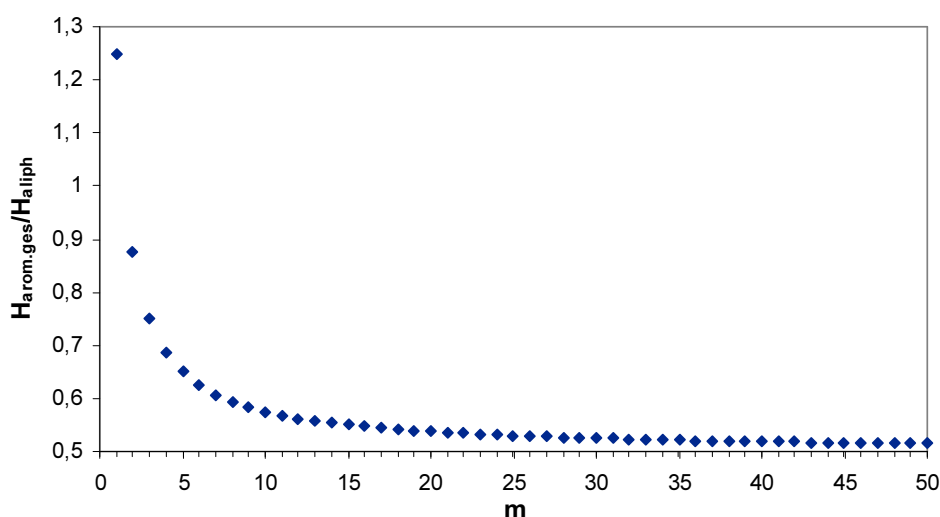


Abb. 37: Kurvenverlauf des Verhältnisses $H_{\text{arom.}}/H_{\text{aliph.}}$ in Abhängigkeit vom Diaminverhältnis m:n mit n = 1, [17]

Anhand der Abbildung wird deutlich, dass für Diaminverhältnisse zwischen 1:1 und 4:1 die berechneten Protonenverhältnisse $H_{\text{arom.}}/H_{\text{aliph.}}$ stark differieren, während im weiteren Kurvenverlauf mit zunehmenden m der Kurvenverlauf stark abflacht. Ab einem Diaminverhältnis m:n von 15:1 unterschieden sich die Protonenverhältnisse $H_{\text{arom.}}/H_{\text{aliph.}}$ lediglich in der dritten Nachkommastelle, so dass schon geringe Unterschiede in der Bestimmung der Integrationsgrenzen zu deutlichen Abweichungen bezüglich der berechneten Protonenverhältnisse $H_{\text{arom.}}/H_{\text{aliph.}}$ führen können. Bei allen in dieser Arbeit gemessenen Spektren befinden sich sowohl im Integrationsbereich der aromatischen als auch der aliphatischen Peaks nicht identifizierbare Signale niedrigerer Intensität. In **Abb. 38** ist dies am Beispiel eines 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Copolyimids dargestellt. Die Bestimmung

der Integrationsgrenzen wird dadurch erschwert und willkürlich, so dass auch die Auswertung der Copolyimide mit einem Diaminverhältnis von 9:1 mit einem großen Fehler behaftet ist, der sich auf die Bestimmung der Diaminverhältnisse entscheidend auswirkt. Aus diesem Grund wird daher in dieser Arbeit auf die Verhältnisbildung verzichtet. Als möglicher Lösungsansatz für dieses Problem könnten ^1H -NMR Messungen bei erhöhter Temperatur dienen. Hierbei sollte DMSO- d_6 als Lösungsmittel eingesetzt werden, da dieses auf Grund seiner hohen Siedetemperatur für temperaturabhängige Messungen besser geeignet ist. Durch dieses Verfahren erreichte Mrsevic unter Anwendung von ^1H -NMR Messungen mit 300 MHz und einem 6FDA-4MPD/DABA 4:1 Copolyimid eine deutlich bessere Aufspaltung [57].

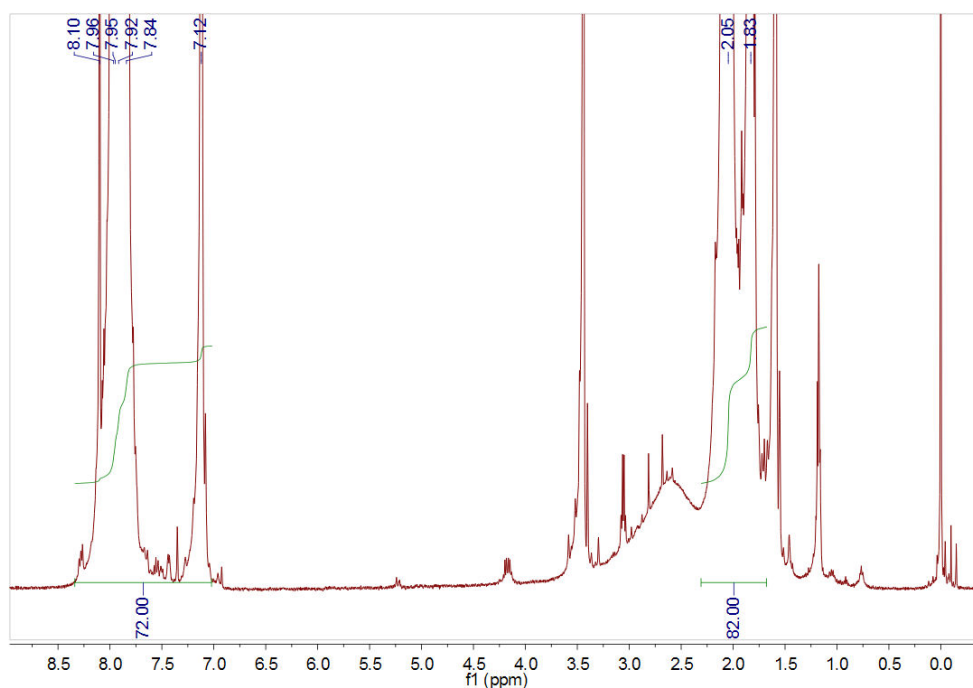


Abb. 38: ^1H -NMR Spektrum eines 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Copolyimides, (500 MHz, THF- d_8)

5.4 Dichtebestimmung

5.4.1 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Dichten wurde nicht explizit überprüft, da die für das 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranmaterial gemessene Dichte ($1,31 \text{ g/cm}^3$) sehr gut mit der in der Literatur von Pithan [58] ($1,31 \text{ g/cm}^3$) angegebenen Dichte des gleichen Membranmaterials übereinstimmen.

5.4.2 Ergebnisse

In **Tab. 17** sind die ermittelten Dichten für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen aufgelistet.

Tab. 17: ermittelte Dichten für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen

	Dichte δ_{Mem} [g/cm ³]
6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 16)	1,31 (0,04)
6FDA-3MPD/DABA 9:1 (PI 14)	1,31 (0,07)

() relative Standardabweichung der Einzelmessungen in %

Anhand der Tabelle lässt sich erkennen, dass die Dichten von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen nicht differieren.

5.5 DSC und TGA

5.5.1 Reproduzierbarkeit der DSC Messungen

Um zu prüfen, welche Schwankungen bei den Bestimmungen der Glasübergangstemperaturen auftreten, wurden von derselben Membrancharge zwei Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 18** aufgeführt.

Tab. 18: Abweichungen der Glasübergangstemperaturen bei der Vermessung derselben Copolyimidcharge

	T _g Messung 1 [°C]	T _g Messung 2 [°C]	Mittelwert [°C]	Abweichung vom Mittelwert
6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 2)	413	418	415,5	0,6 %

5.5.2 Ergebnisse der DSC-Messungen

Um den Einfluss des mittleren Molekulargewichts, der verschiedenen Diaminstrukturen und des DABA Gehalts auf die Glasübergangstemperatur zu untersuchen, wurden DSC Messungen durchgeführt.

Die Untersuchungsergebnisse bezüglich des Einflusses der mittleren Molekulargewichte sind in **Tab. 19** dargestellt. Dazu wurden unterschiedliche 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Chargen vermessen, welche teilweise stark in ihren Gewichtsmitteln differieren. Alle in **Tab. 19** dargestellten Gewichtsmittel der verschiedenen Copolymerchargen wurden am MPI-P Mainz mittels Lichtstreuendetektor bestimmt.

Tab. 19: Einfluss des mittleren Molekulargewichts auf die Glasübergangstemperatur

	T_g [°C]	M_w [g/mol]
6FDA-4MPD/DABA 9:1, PI 2	413	48800
6FDA-4MPD/DABA 9:1, PI 2	418	48800
6FDA-4MPD/DABA 9:1, PI 12	421	45220
6FDA-4MPD/DABA 9:1, PI 16	421	116700

Anhand der ermittelten Werte lässt sich für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Copolyimide keine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom mittleren Molekulargewicht feststellen.

Im Gegensatz dazu wird sowohl im Vergleich zwischen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Polymeren als auch bei Vergleich der 6FDA-4MPD/DABA 19:1 und 6FDA-3MPD/DABA 19:1 Copolyimide eine deutliche Reduktion des T_g für das 3MPD-haltige Copolyimid beobachtet. Da die T_g des 6FDA-3MPD/DABA 9:1 auf Grund der erhaltenen Kurvenverläufe nur geschätzt werden kann (s. **Abb. 83**) wurden die Glasübergangstemperaturen des 6FDA-4MPD/DABA 19:1 (S 54) und des 6FDA-3MPD/DABA 19:1 (PI 10) verglichen (**Tab. 20**).

Tab. 20: Einfluss der Diaminstruktur auf die Glasübergangstemperaturen

	T_g [°C]
6FDA-4MPD/DABA 19:1, S 54	424
6FDA-3MPD/DABA 19:1, PI 10	395

Tendenziell lässt sich dieses Verhalten jedoch auch bei den 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Copolyimiden beobachten.

Die Untersuchungsergebnisse bezüglich des DABA Gehaltes sind für 6FDA-4MPD/DABA n:m Copolyimide in **Tab. 21** zusammengefasst. Dabei entspricht die angegebene Glasübergangstemperatur für das 6FDA-4MPD/DABA 9:1 dem Mittelwert der in **Tab. 19** dargestellten Glasübergangstemperaturen der verschiedenen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Chargen.

Tab. 21: Einfluss des DABA Gehaltes auf die Glasübergangstemperatur

	T_g [°C]
6FDA-4MPD/DABA 9:1, Mittelwert	418
6FDA-4MPD/DABA 19:1, S 54	424

Bezüglich der 6FDA-4MPD/DABA Copolyimide lässt sich mit sinkendem DABA Gehalt eine leichte Erhöhung der Glasübergangstemperatur beobachten. Dies kann durch den im 6FDA-4MPD/DABA 19:1 größeren Anteil des starren 4MPD erklärt werden.

5.5.3 Ergebnisse der TGA Messungen

In **Tab. 22** sind die durch Zersetzung des Polymers auftretenden Massenverluste bei 470 °C, 500 °C und 550 °C für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Copolyimide zusammengefasst.

Tab. 22: Massenverluste der in der Pervaporation eingesetzten Membrantypen bei verschiedenen Temperaturen

	Massenverlust [%]		
	470°C	500 °C	550 °C
6FDA-4MPD/DABA 9:1, PI 2	4	7	27
6FDA-3MPD/DABA 9:1	3	6	25

Anhand der Tabelle und unter Bezugnahme auf **Abb. 39** wird deutlich, dass oberhalb einer Temperatur von ca. 460 °C ein drastischer Verlust der Copolyimidmasse auftritt, welcher durch die Zersetzung des Polymers bedingt ist. Wieneke untersuchte im Rahmen seiner Dissertation die thermische Zersetzung von Copolyimiden und fand, dass dieser drastische Massenverlust unter anderem auf die Abspaltung der CF_3 -Gruppen zurückzuführen ist. In der Massenspektroskopie wurden hier ab 460 °C HCF_2 Fragmente, ab 498 °C CF_3 Fragmente und ab 546 °C COF_3 Fragmente beziehungsweise HF Fragmente detektiert [59].

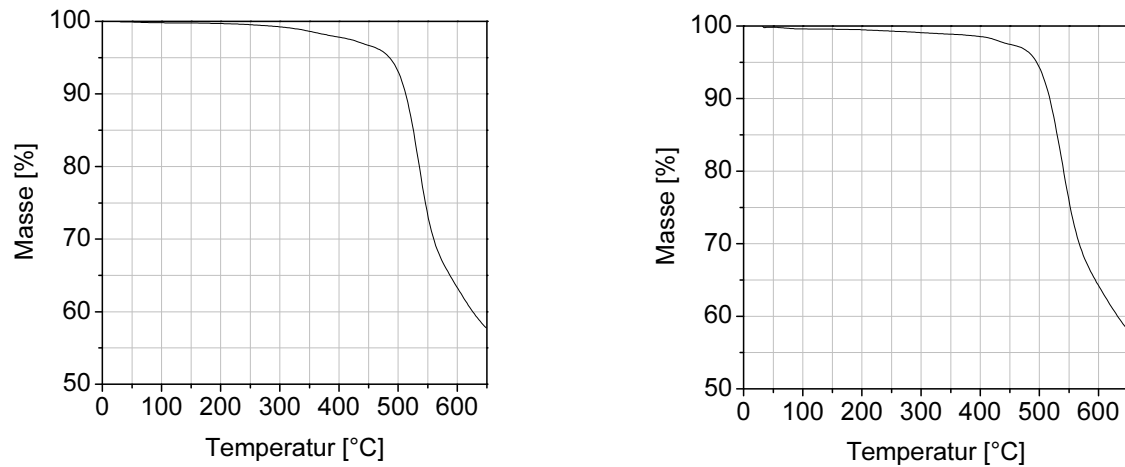


Abb. 39: Thermogravimetrische Analysen von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 2) (links) und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (rechts) unter Stickstoffatmosphäre

5.6 Zug-Dehnungs-Experimente

5.6.1 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Zug-Dehnungs-Messungen wurde mit jeweils drei Prüfstreifen aus zwei verschiedenen unbehandelten Membranen bei 130 °C untersucht. Um die maximal möglichen Abweichungen im Zugversuch zwischen unterschiedlichen Membranen zu beurteilen, dienten zwei verschiedene 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Chargen als Membranmaterial. Die erhaltenen Werte für die Reißdehnung, Reißspannung und das E-Modul sind in **Tab. 23** vergleichend dargestellt und mit dem mittleren Molekulargewicht M_w der verschiedenen Polymerchargen korreliert.

Tab. 23: Abweichung des Zug-Dehnungs-Verhaltens von zwei 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranproben unterschiedlicher Polymerchargen bei 130 °C

	Reißdehnung ϵ_R [%]	Reißspannung σ_R [MPa]	E-Modul E [MPa]	M_w [g/mol]
Membran 1 [PI 12]	3,2 (15,9%)	53,8 (9,9%)	1871 (9,5%)	45220
Membran 2 [PI 16]	4,1 (17,1%)	60,1 (5,3%)	1876 (5,2%)	116700
Mittelwert	3,7	57	1874	
Abweichung vom Mittelwert	13,5%	5,4%	0,1%	

[] Bezeichnung der Polymercharge; () relative Standardabweichung der Einzelmessungen

Auffällig an diesem Vergleich ist, dass trotz der großen Unterschiede im Molekulargewicht M_w der beiden Membranen, sowohl die Reißspannung als auch das E-Modul nur geringe Abweichungen aufweisen. Hinsichtlich der Reißdehnung wird mit 13,5 % eine größere Abweichung beobachtet, welche jedoch auf die großen Standardabweichungen der Einzelmessungen zurückzuführen ist. Katarzynski untersuchte im Rahmen ihrer Dissertation die Abweichungen im Zug-Dehnungs-Verhalten von zwei Membranproben, die ebenfalls aus unterschiedlichen Copolyimidchargen gefertigt wurden. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde für die Reißdehnung eine Abweichung vom Mittelwert von 8,4 %, für die Reißspannung eine Abweichung von 4,6 % und für das E-Modul eine Abweichung vom Mittelwert von 1,6 % beobachtet [17]. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den in dieser Arbeit gefundenen Abweichungen überein.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die zugeschnittenen Prüfstreifen nicht der DIN-Norm entsprechen, die einen Prüfkörper in der Knochenform vorsieht. Die in dieser Arbeit gefundenen Werte sind damit zwar untereinander vergleichbar, lassen jedoch nur bedingt Vergleiche mit nach DIN-Norm vermessenen Literaturdaten zu. Um die sich daraus ergebenden Abweichungen einschätzen zu können, führte Katarzynski [17] Vergleichsmessungen mit einer kommerziell erhältlichen Kapton®-Folie (25 µm) durch. Dabei wurde die Membran auf 6,0 cm Länge und 1,5 cm Breite zugeschnitten, vermessen und die erhaltenen Zug-Dehnungs-Daten mit den in der Literatur angegebenen Werten verglichen. Je nach Datenblatt [60, 61] für die gleiche Kapton®-Serie wurden im Vergleich zu den zugeschnittenen Proben Abweichungen von 9,3 % [60] bzw. 39,4 % [61] für die Reißdehnung, 14,8 % [60] bzw. 18,0 % [61] für die Reißspannung und 2,6 % [61] für das E-Modul gefunden.

Die im Rahmen dieser Arbeit aus Zugversuchen mit Prüfstreifen erhaltenen Ergebnisse liegen demnach in der richtigen Größenordnung, so dass der Vergleich mit Zug-Dehnungs-Messungen, die nach DIN-Norm durchgeführt wurden, möglich ist.

5.6.2 Einflüsse auf das Zug-Dehnungsverhalten

Anhand von Zug-Dehnungs-Diagrammen lassen sich wesentliche Charakteristika eines Polymeren ableiten. Wie bereits in **Kap. 3.3** erläutert, erlaubt der bei den Messungen erhaltene Kurvenverlauf eine Einteilung in eine der drei Haupttypen von Polymeren: Duroplaste oder harte Thermoplaste, Thermoplaste und Elastomere oder Thermoplaste mit hohen Anteilen an Weichmachern [41]. Grundsätzlich lassen sich die in dieser Arbeit untersuchten Copolyimide anhand ihrer Zug-Dehnungs-Diagramme der Gruppe der Duroplasten oder harten Thermoplasten zuordnen, wie in **Abb. 40** am Beispiel einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran gezeigt ist.

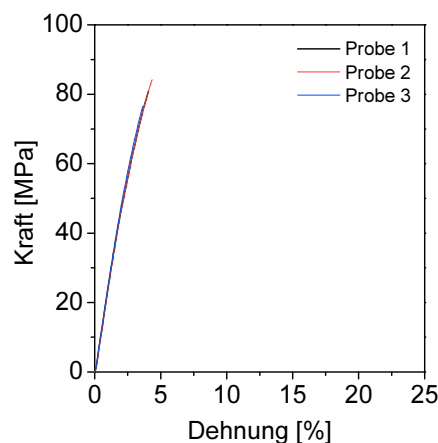


Abb. 40: Zug-Dehnungs-Diagramm einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran (Copolyimidcharge PI 12) bei Raumtemperatur, E-Modul $E = 2322$ MPa

Da die Kettenstarrheit oder -steifigkeit in den Copolyimidmembranen entscheidend für die Diffusion der niedermolekularen Komponenten durch das Membranmaterial ist und mittels des Elastizitätsmoduls Aussagen über die Steifigkeit eines Polymers getroffen werden können, ist das Zug-Dehnungs-Experiment eine geeignete Methode, um die Unterschiede im Permeationsverhalten der Mischung bei Einsatz verschiedener Membrantypen abzuschätzen. So zeigten beispielsweise Untersuchungen an aromatischen Polyamiden, basierend auf un-, methyl- und phenyl-substituierten 4,4'-Bis(1,4-phenylen-dioxid)dibenzoesäuren, dass durch Substitution des Wasserstoffs an der Phenylendioxid-Einheit mit einem Phenylrest, das E-Modul in geringem Maße gesteigert wurde [62]. Die Polyamide mit

unsubstituierten Phenylendioxid-Einheiten erreichten ein E-Modul von 1690 MPa, während das mit dem Phenylrest substituierte Derivat mit 1830 MPa einen geringfügig höheren Wert erreichte.

Des Weiteren wurde von Banerjee et al. [63] die Differenz zwischen den Elastizitätsmoduln von verschiedenen Polyetherimiden untersucht. Dabei wurden zum einen parasubstituierte 1,4-Phenylreste und zum anderen metasubstituierte 1,3-Phenylreste in den Polyetherimiden eingesetzt. Das metasubstituierte Polyetherimid zeigte mit 1740 MPa ein kleineres Elastizitätsmodul als das entsprechende parasubstituierte Polymer (2510 MPa).

Um zu untersuchen, ob die zusätzliche Methylgruppe im 4MPD im Vergleich zum 3MPD sowie die meta Substitution des 3MPD, Einfluss auf die Elastizitätsmoduln der Copolyimide nehmen, wurden diese insbesondere im Hinblick auf den Unterschied in der Kettensteifigkeit zwischen 4MPD- und 3MPD-haltigen Membranen mittels Zug-Dehnungs-Experimenten untersucht. In **Tab. 24** sind die Ergebnisse der bei Raumtemperatur und bei 100 °C durchgeführten Messungen zusammengestellt.

Tab. 24: Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Untersuchungen von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen, E-Moduln im Vergleich

	E-Modul <i>E</i> [MPa]
6FDA-4MPD/DABA 9:1, [PI 12], RT	2322 (0,5 %)
6FDA-3MPD/DABA 9:1, [PI 13], RT	2078 (2,1 %)
6FDA-4MPD/DABA 9:1, [PI 12], 100 °C	1968 (3,8 %)
6FDA-3MPD/DABA 9:1, [PI 13], 100 °C	1896 (3,0 %)

() relative Standardabweichung der Einzelmessungen, [] Copolyimidcharge

Die bei Raumtemperatur vermessenen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen weisen bezüglich des Mittelwertes ihrer E-Module eine Abweichung von 5,5 % auf. Unter Berücksichtigung der in **Kap. 5.6.1** ermittelten Abweichung zwischen den E-Moduln des gleichen Membranmaterials und der Tatsache, dass die relative Standardabweichung der Einzelmessungen bis zu 2,1 % beträgt ist kein signifikanter Effekt durch die Substitution des 4MPD durch 3MPD zu beobachten. Da die Abweichung der bei 100 °C gemessenen E-Moduln mit 1,9 % noch geringer ausfällt und mit bis zu 3,8 % hohe relative Standardabweichungen der Einzelmessungen gefunden wurden, kann auch hier ein Einfluss der Polymerstruktur auf das Zug-Dehnungsverhalten ausgeschlossen werden.

Weiterhin wurde der Einfluss der Temperatur auf das Zug-Dehnungs-Verhalten untersucht. Dazu wurden 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen derselben Copolyimidcharge (PI 12) bei

Raumtemperatur, 100 °C und 130 °C vermessen. **Tab. 25** gibt die erhaltenen Werte für die Reißdehnung, die Reißspannung und das E-Modul wieder.

Tab. 25: Zug-Dehnungs-Charakteristika des 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 12) bei variierender Temperatur

Temperatur [°C]	Reißdehnung [%]	Reißspannung [MPa]	E-Modul [MPa]
23	4.0 (10,0 %)	80.5 (4,8 %)	2322 (0,5 %)
100	4,9 (10,6 %)	74,1 (4,0 %)	1968 (3,8%)
130	3,2 (15,9 %)	53,8 (9,9 %)	1871 (9,5%)

() relative Standardabweichung der Einzelmessungen

Mit Zunahme der Temperatur werden sowohl die Werte für die Reißdehnung als auch die für das E-Modul verringert. Dieses Verhalten wurde erwartet, da mit zunehmender Temperatur das Polymergrundgerüst flexibler wird und somit die Dehnung durch weniger Kraftaufwand erfolgen kann. Der Bruch der Probe erfolgt im Allgemeinen durch Kettenabriss und Abgleiten benachbarter Ketten [64]. Insbesondere letzteres kann bei erhöhter Temperatur vermehrt auftreten, so dass damit die Abnahme der Reißspannung mit Zunahme der Temperatur von Raumtemperatur auf 130 °C erklärt werden kann. Bezüglich der Reißdehnung ist kein signifikanter Unterschied zu beobachten.

5.6.3 Einfluss der Sorption niedermolekularer Komponenten

Anhand des Kurvenverlaufes von Zug-Dehnungs-Diagrammen lässt sich beurteilen, ob sich ein Polymer im glasartigen oder im gummiartigen Zustand befindet. So zeigen glasartige, starre Polymere, wie beispielsweise Kapton, im Allgemeinen steil ansteigende Kurvenverläufe in Verbindung mit einer hohen Reißspannung (165 MPa) und einer geringen Reißdehnung (40 %) [60]. Im Gegensatz dazu weist ein gummiartiges Polymer, wie beispielsweise vulkanisiertes Polyisopren Reißspannungen von ca. 20 MPa und Reißdehnungen von bis zu 850 % auf [65].

Da in der Polymermatrix sorbierte niedermolekulare Komponenten als Weichmacher fungieren und damit die Glasübergangstemperatur des Polymers herabsetzen können, würde dies in der Pervaporation zu einem beträchtlichen Verlust der Trennleistung führen. Dieser Effekt wurde bereits bei Gaspermeationsexperimenten mit CO₂/CH₄ Mischungen beobachtet [66].

Um zu untersuchen, ob bei den in dieser Arbeit durchgeführten Pervaporationsexperimenten ein ähnlicher Effekt auftritt oder ob sich das Membranmaterial unter den Bedingungen der Pervaporation noch im glasartigen Zustand befindet, wurden die Zug-Dehnungs-Experimente zusätzlich mit gequollenen Membranproben durchgeführt.

In **Abb. 41** sind die Zug-Dehnungs-Diagramme von unbehandelten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranproben und von Membranen, welche bei 130 °C mit einer Benzothiophen (0,3 Gew. %)/*n*-Dodecan Mischung mehrere Stunden vorbehandelt wurden, im Vergleich dargestellt. Da die maximale Temperatur während der Pervaporationsexperimente mit dieser Mischung bei 120 °C bzw. 140 °C lag und die maximal zu erreichende Temperatur in der Wärmekammer der Zugprüfmaschine 130 °C betrug, wurden die Zug-Dehnungs-Experimente bei 130 °C durchgeführt.

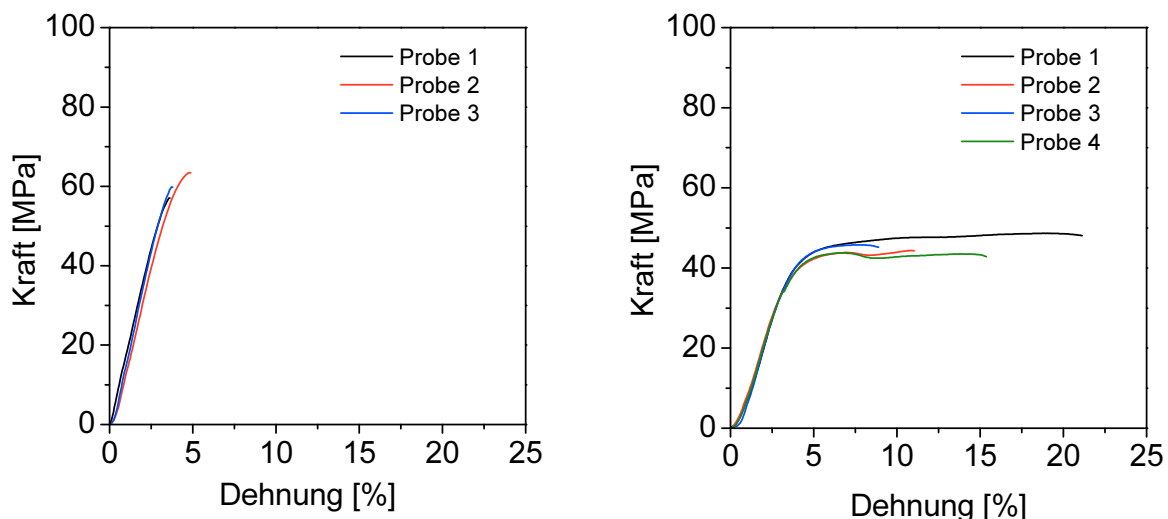


Abb. 41: Zug-Dehnungs-Messungen von unbehandelten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 16) Membranen (links) und in Benzothiophen (0,3 Gew. %)/*n*-Dodecan gequollenen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 16) Membranen (rechts) bei 130 °C

Die Zug-Dehnungs-Messungen der unbehandelten Membranproben zeigen den charakteristischen Verlauf für ein Polymer im glasartigen Zustand mit einer hohen Reißspannung (60,1 MPa) und einem hohen E-Modul (1876 MPa ($\sigma = 5,2\%$)) bei geringen Reißdehnungen (4,1 %). Durch die Sorption der Komponenten der Benzothiophen (0,3 Gew. %)/*n*-Dodecan Mischung wird ein gänzlich anderer Kurvenverlauf beobachtet. Zwar ist auch hier ein steiler Kurvenanstieg zu erkennen, jedoch wird bei 45,1 MPa ($\sigma = 4,9\%$) ein so genannter yield point erreicht, der die Kaltverstreckung des Materials einleitet. Die erhaltenen Reißdehnungen variieren dabei mit Werten von 21,1 %, 11,0 %, 8,9 % und 15,4 % sehr stark. In Bezug auf das E-Modul der gequollenen Proben ist eine Verringerung

des Wertes (1375 MPa ($\sigma = 4,2 \%$)) im Vergleich zu den unbehandelten Membranproben zu beobachten.

Sowohl die Kaltver Streckung als auch die Reduktion des E-Moduls wird durch die Sorption der niedermolekularen Substanzen hervorgerufen, die dann im Copolyimid als Weichmacher fungieren. Dadurch steigt die Kettenbeweglichkeit, so dass eine Umordnung und damit eine gleichmäßige Ausrichtung der Kettensegmente erfolgen kann. Da jedoch, wie in **Kap. 3.3** erläutert, nur Polymere, die sich unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur befinden eine Kaltver Streckung aufweisen, hat die Sorption der niedermolekularen Komponenten keine Umwandlung in den gummiartigen Zustand zur Folge.

5.7 Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD)

Die Weitwinkelröntgendiffraktometrie dient zur Bestimmung der mittleren Kettenabstände („d-spacing“) in den Membranproben. Da der Abstand zwischen den Polymerketten die Diffusion der niedermolekularen Komponenten in der Membran beeinflusst, kann die Weitwinkelröntgendiffraktometrie zur besseren Interpretation des Permeationsverhaltens der Komponenten in den Pervaporationsexperimenten herangezogen werden.

5.7.1 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde für die nativen Membranen durch die Vermessung von drei unbehandelten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen derselben Copolyimidcharge untersucht. Die Ergebnisse sind in **Tab. 26** zusammengefasst.

Tab. 26: Abweichungen der bei Raumtemperatur gemessenen mittleren Kettenabstände für unbehandelte 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranproben

	$2\theta_{\max}$ Gauss-Fit	$2\theta_{\max}$ Parabel	d (nm)
Membran 1 (PI 1)	13,71	13,7	0,645
Membran 2 (PI 1)	14,15	14,14	0,625
Membran 3 (PI 1)	-	13,67	0,647
() Copolyimidcharge			

Aus den so erhaltenen drei Werten für den mittleren Kettenabstand d wurde eine relative Standardabweichung von 1,9 % bestimmt.

Der Fehler aus Auswertung und Messung wird bezüglich des 2θ -Winkels mit $0,1^\circ$ angegeben [67], so dass bei einem $2\theta_{\max}$ von $13,8^\circ$ im Vergleich zu $13,7^\circ$ (Membran 1) ein mittlerer Kettenabstand von $0,641\text{ nm}$ errechnet wird. Die Abweichungen in den mittleren Kettenabständen können demnach nicht auf die Messungenauigkeit der WAXD Messungen zurückgeführt werden, sondern sind vermutlich durch die Membranherstellung (verschiedene Abdampfgeschwindigkeiten des THF usw.) bedingt.

5.7.2 Einfluss der Polymerstruktur auf die Kettenabstände

Um das in den Pervaporationsexperimenten gefundenen Trennverhalten der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen mit den jeweiligen mittleren Kettenabständen d korrelieren zu können, wurden die Membranen mittels Weitwinkelröntgendiffraktometrie untersucht. Die Ergebnisse der aufgenommenen Diffraktogramme sind in **Tab. 27** dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den Werten der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran um die Mittelwerte der 3 Einzelmessungen handelt (**Kap. 5.7.1**)

Tab. 27: 2θ Winkel und mittlere Kettenabstände von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen

	2θ Winkel [$^\circ$]	d [nm]
6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 1)	13,84	0,639
6FDA-3MPD/DABA 9:1 (PI 19)	13,94/16,42	---

Wie aus **Tab. 27** ersichtlich, konnte die Winkellage des Maximums und damit der mittlere Kettenabstand bei der 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran nicht eindeutig bestimmt werden. Das Diffraktogramm scheint aus zwei übereinander liegenden diffusen Halos zu bestehen, die unterschiedliche Maxima aufweisen (**Abb. 42**).

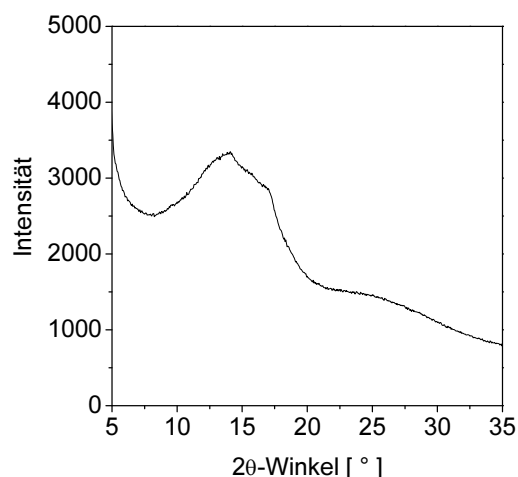


Abb. 42: WAXD der 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran

Neben dem Einfluss der Diaminstruktur wurde die Abhängigkeit des Kettenabstandes vom DABA Gehalt des Copolyimids untersucht. Dabei wurden die mittleren Kettenabstände einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 mit denen einer 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membran verglichen. Da der letztgenannte Copolyimidtyp nicht in den Pervaporationsexperimenten eingesetzt wurde, diente diese Untersuchung vor allem dem Zweck, grundlegende Kenntnisse über den Einfluss der Diaminverhältnisse auf die Anordnung der Molekülketten in den jeweiligen Membranen zu erhalten. **Tab. 28** gibt die Ergebnisse für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membranen wieder. Auch hier handelt es sich bei den Werten der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran um die Mittelwerte der 3 Einzelmessungen (**Kap. 5.7.1**).

Tab. 28: 2θ-Winkel und mittlere Kettenabstände von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membranen

	2θ-Winkel [°]	d [nm]
6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 1)	13,84	0,639
6FDA-4MPD/DABA 19:1 (S 54)	13,5	0,655

() Copolyimidcharge

Wie erwartet lässt sich anhand der Messungen mit sinkendem DABA Gehalt ein höherer Kettenabstand erkennen. Dies würde im Bereich des Erwartungshorizontes liegen. Zum einen wird die Ausbildung von Wasserstoffbrücken reduziert, woraus eine geringere Assoziation der Polymerketten resultiert. Zum anderen ist im 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Copolyimid der Anteil des 4MPD erhöht, welches auf Grund seiner vollständigen Methylierung bekanntermaßen das freie Volumen in Membranen vergrößert. Da jedoch die ermittelte Abweichung der Kettenabstände desselben Membrantyps 1,6 % beträgt und sich

die Abweichung zwischen der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membran zu 1,5 % errechnet, liegt der beobachtete Effekt im Bereich des Fehlers.

Auffällig an den erhaltenen Diffraktogrammen ist, dass sowohl eine der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen (Membran 3) als auch die 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membran kleine Beugungsreflexe und somit kristalline oder zumindest geordnete Bereiche aufweisen. In **Abb. 43** sind die Diffraktogramme aller 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen und die der 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membran dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass der Untergrund bei diesen Diffraktogrammen nicht abgezogen und die Abbildung nur zur optischen Verdeutlichung eingefügt wurde.

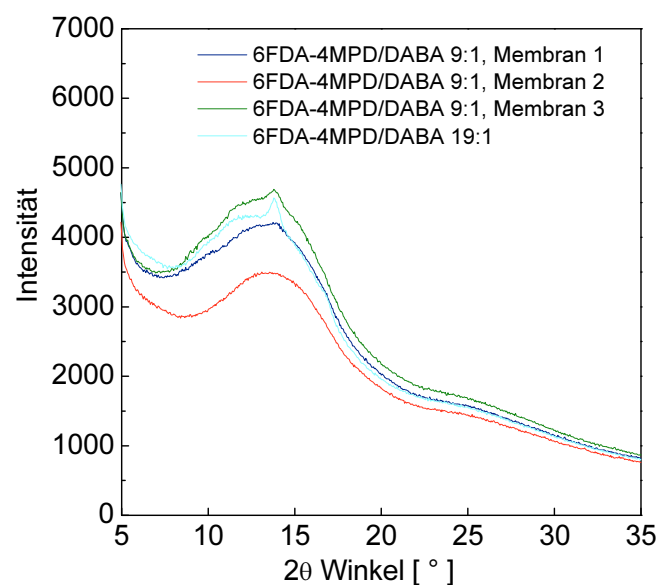


Abb. 43: WAXD aller vermessenen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen und die der 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membran

Der Volumenanteil des kristallinen Bereichs in der 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Membran wird auf ca. 5 % geschätzt [67]. Die Kristallinität der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Probe ist dementsprechend geringer.

5.7.3 Einfluss der Sorption auf die Kettenabstände

Um zu untersuchen, ob die Sorption der Mischungskomponenten während der Pervaporationsexperimente Einfluss auf die Kettenabstände des Membranmaterials nimmt, wurden neben den unbehandelten Membranen auch gequollenen Membranproben untersucht. Als Membranmaterial diente dabei immer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 aus derselben Copolyimidcharge (PI16). Die Sorption wurde sowohl in Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Do-

decan als auch in 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,3 Gew. %)/*n*-Dodecan durchgeführt. Um die Temperaturverhältnisse der Pervaporationsexperimente wiederzugeben, erfolgte die Sorption für beide Mischungen bei 105 °C. Zusätzlich wurde eine Messung mit Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan durchgeführt, bei der die Sorptionstemperatur auf 120 °C festgelegt wurde. Dadurch sollten Informationen über den Einfluss der Temperatur auf die Kettenabstände erhalten werden. **Abb. 44** gibt die Diffraktogramme der jeweiligen Membranproben wieder. Auch hier ist der Untergrund nicht abgezogen worden, wodurch die Abbildung nur zur optischen Verdeutlichung dient. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte separat.

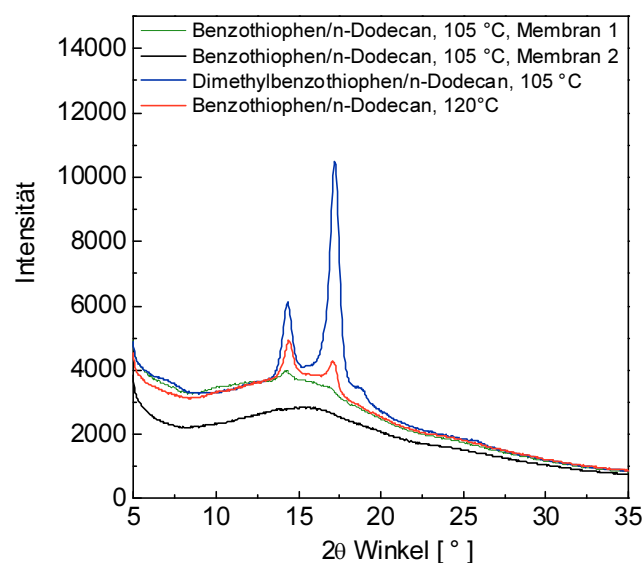


Abb. 44: Diffraktogramme der gequollenen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranproben (PI 16) im Vergleich

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass drei der vier gequollenen Membranproben zusätzlich zum breiten, amorphen Untergrund deutliche kristalline Beugungsreflexe aufweisen. In ihrer Intensität sind diese weitaus stärker als die Reflexe, die bei den unbehandelten Membranproben (siehe **Abb. 43**: 6FDA-4MPD/DABA 19:1) beobachtet wurden. In **Abb. 45** ist das Diffraktogramm der in 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan bei 105 °C gequollenen Membranprobe (6FDA-4MPD/DABA 9:1, PI16) nochmals detailliert wiedergegeben.

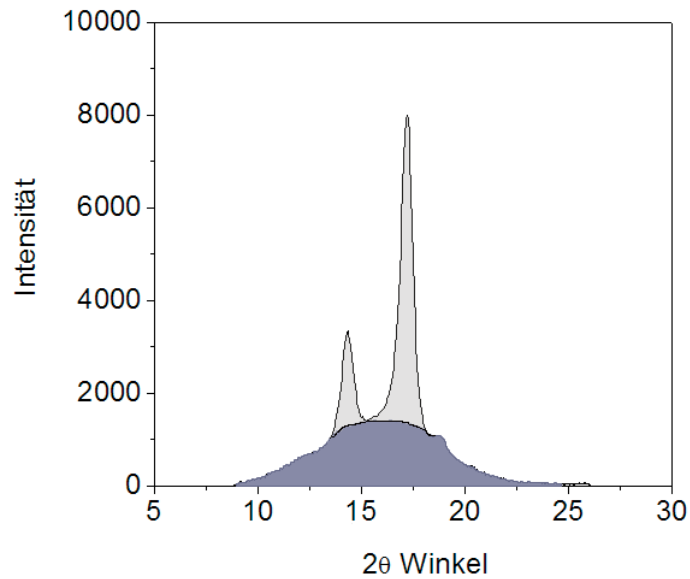


Abb. 45: Diffraktogramm der in 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan gequollenen Membran (6FDA-4MPD/DABA 9:1, PI 16), aufgeteilt in amorphe (dunkel) und kristalline (hell) Phasen

Qualitativ kann das Diffraktogramm in zwei kristalline und eine amorphe Phase aufgeteilt werden, wobei ein geschätztes Kristallin / Amorph Verhältnis von 2:1 vorliegt [67].

Dieser Effekt könnte durch ein Phänomen verursacht werden, welches in der Literatur [68, 69] als Lösungsmittel induzierte Kristallisation (engl.: solvent induced crystallization, SIC) beschrieben ist. Dabei fungieren sorbierte niedermolekulare Komponenten als Weichmacher, welche die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten unterbrechen, die Kettenbeweglichkeit steigern und damit die Glasübergangstemperatur des Polymers senken. Durch ihre erhöhte Beweglichkeit können sich die Kettensegmente umordnen und schließlich kristalline Bereiche ausbilden. Dass eine deutliche Erniedrigung der Glasübergangstemperatur auch während der Quellung der in dieser Arbeit untersuchten Membranmaterialien auftritt, konnte anhand der E-Modul Untersuchungen (**Kap. 5.6.3**) gezeigt werden.

Wolf et al. [70] untersuchten die SIC anhand Polyetheretherketonen (PEEK). Als Lösungsmittel dienten unter anderem Toluol und Benzol. Die Struktur der erhaltenen Kristalle wurde mit den Strukturen verglichen, welche durch thermische Methoden induziert wurden. Die SI Kristalle zeigten dabei im Vergleich mit den thermisch induzierten Kristallen dichtere und höher organisierte Strukturen. Der durch die SIC erhaltene Kristallinitätsgrad bewegte sich für alle untersuchten Lösungsmittel im Bereich von 35 %.

Im Allgemeinen kann mit Zunahme der Lösungsmittelmenge im Polymer eine Erhöhung der Intensitäten der kristallinen Beugungsreflexe beobachtet werden [71]. In **Tab. 29** sind daher die Vorbehandlung der Membranproben, die Peaklagen der kristallinen Beugungsreflexe,

und die nach der Sorption bestimmten Quellungsgrade der jeweiligen Membranen zusammengefasst.

Tab. 29: Korrelation der kristallinen Beugungsreflexe mit den jeweiligen Quellungsgraden der einzelnen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranproben (PI 16)

	2 θ -Winkel der kristallinen Beugungsreflexe [°]	Quellungsgrad QG [%]
Benzothiophen (0,25 Gew.%) / <i>n</i> -Dodecan, 105 °C, Membran 1	14,3	22
Benzothiophen (0,25 Gew.%) / <i>n</i> -Dodecan, 105 °C, Membran 2	---	21
2,3-Dimethylbenzothiophen (0,3 Gew.%) / <i>n</i> -Dodecan, 105°C	14,35/17,2	21
Benzothiophen (0,25 Gew.%) / <i>n</i> -Dodecan, 120 °C	14,4/17,1	24

Anhand der Quellungsgrade der in Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan gequollenen Membranproben lässt sich, wie erwartet, eine Korrelation zwischen der Intensität der kristallinen Beugungsreflexe und der aufgenommenen Lösungsmittelmenge ableiten. So zeigt beispielsweise Membran 1 einen geringeren Quellungsgrad und eine geringere Intensität des Beugungsreflexes als die bei 120 °C gequollene Membran, die bezüglich der in Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan gequollenen Membranproben den höchsten Quellungsgrad und die am stärksten ausgeprägten Reflexe aufweist. Dass trotz der nahezu identischen Quellungsgrade der Membranen 1 und 2 bei Membran 2 keine Kristallinität beobachtet wird, ist möglicherweise durch ein Verdampfen des Lösungsmittels im Zeitraum zwischen der Probenvorbereitung und der Fertigstellung der Messung (s. **Kap. 4.3.6.2**) bedingt. Weiterhin auffallend ist, dass bei der mit 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,3 Gew.%) / *n*-Dodecan behandelten Membran zwar der gleiche Quellungsgrad wie bei Membran 2 beobachtet wird, die kristallinen Beugungsreflexe dieser Probe jedoch die mit Abstand höchste Intensität aufweisen. Als möglichen Erklärungsansatz können hier die Dampfdrücke des Benzothiophens und des 2,3-Dimethylbenzothiophens herangezogen werden. Da mit 0,02 mbar (bei 25 °C) der Dampfdruck des 2,3-Dimethylbenzothiophens um eine Größenordnung kleiner als der des Benzothiophens (0,18 mbar, 25 °C) ist, könnten in dem Zeitraum zwischen Probenvorbereitung und Abschluss der Messung größere Lösungsmittelmengen an Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung verdampfen, als an 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan. Die Kristallisation der in Benzothiophen/*n*-Dodecan gequollenen Membran würde somit durch das Verdampfen stärker verringert, als die Kristallisation der in 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan gequollenen Membran.

Möglicherweise sind auch zusätzlich zu den Dampfdruckdifferenzen strukturelle Unterschiede zwischen Benzothiophen und 2,3-Dimethylbenzothiophen ausschlaggebend.

In Anbetracht dieser Ergebnisse ist von Interesse, ob die SIC auch während der Pervaporationsexperimente auftritt. Die entstehenden kristallinen Domänen im Membranmaterial könnten Assoziate bilden, welche vermutlich zu einer Verringerung des Flusses führen würde. Die Tatsache, dass dieses Verhalten bei den durchgeführten Pervaporationsexperimenten nicht beobachtet wurde, ist jedoch kein eindeutiges Ausschlusskriterium für die Ausbildung einer Lösungsmittel-induzierten Kristallisation während der Pervaporation. Diesbezüglich sind weitere Untersuchungen notwendig, welche Bestandteile zukünftiger Forschungsvorhaben sein sollten.

5.8 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie

Mit Hilfe der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) kann das durchschnittliche freie Volumen in Polymeren abgeschätzt werden. Diese Untersuchungen können demnach als wichtige Interpretationshilfen für die Auswertung des Trennverhaltens unterschiedlicher Copolyimidstrukturen in der Pervaporation dienen. Da im Rahmen dieser Arbeit sowohl 3MPD- als auch 4MPD-haltige Copolyimide bezüglich ihres Trennverhaltens untersucht wurden, sollte mittels der PALS der Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe im 4MPD auf das freie Volumen der Copolyimide analysiert werden. Bei der Lebensdauerspektroskopie werden die Lebensdauern des so genannten *ortho*-Positroniums (*o*-Ps) betrachtet, welche direkt mit der mittleren Größe der Hohlräume im Polymer korrelieren (s. **Kap. 3.5**). Je nach der mittleren Größe der Hohlräume wird die Lebensdauer des *ortho*-Positroniums verkürzt oder verlängert. Im Folgenden werden daher die Lebensdauern des *ortho*-Positroniums und die Dispersitäten als Maß für die mittlere Hohlraumgröße beziehungsweise für die Verteilungsbreite der Hohlräume angegeben. Die Verteilungsbreite der Hohlräume ergibt sich aus der amorphen Struktur des Copolyimids, da die Hohlräume hier keine einheitliche Größe aufweisen und die Lebensdauern des *ortho*-Positroniums damit lediglich als durchschnittliche Werte zu betrachten ist.

5.8.1 Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen und die Abweichungen der Messergebnisse desselben Membranmaterials zu bestimmen, wurden zwei 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen, hergestellt aus der Copolyimidcharge PI 1, untersucht. Dabei handelte es sich um dieselben Membranproben, die in den WAXD-Messungen zur Bestimmung des mittleren Kettenabstandes eingesetzt wurden. Die Ergebnisse sind in **Tab. 30** dargestellt.

Tab. 30: Vergleich der gemessenen *o*-PS Lebensdauern und Dispersionen zweier unterschiedlicher 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen (PI 1) und deren Abweichungen

	<i>o</i> -PS Lebensdauer [ns]	Dispersion [ns]
6FDA-4MPD/DABA 9:1, Membran 1	3,65	1,5
6FDA-4MPD/DABA 9:1, Membran 2	3,73	1,4
Abweichung vom Mittelwert [%]	1,1	3,4

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Membranproben weichen bezüglich der *o*-PS Lebensdauer mit 1,1 % nur in geringem Maße voneinander ab. Bezüglich der Dispersion sind ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

5.8.2 Einfluss der Polymerstruktur auf die Hohlraumgröße

In **Tab. 31** sind die *o*-PS Lebensdauern und Dispersionen der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen vergleichend aufgetragen. Bei den Werten für die 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran handelt es sich dabei um die Mittelwerte der beiden vermessenen Proben.

Tab. 31: Ergebnisse der PALS für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (Mittelwert aus Membran 1 und 2) und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen im Vergleich

	<i>o</i> -PS Lebensdauer [ns]	Dispersion [ns]
6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 1)	3,69	1,45
6FDA-3MPD/DABA 9:1 (PI 19)	3,35	1,2
() Copolyimidcharge		

Die 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran zeigt im Vergleich zur 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran bei verringerter Dispersion eine deutlich verkürzte Lebensdauer des *ortho*-Positroniums auf, was mit einer kleineren mittleren Hohlraumgröße gleichzusetzen ist. Dies

lässt sich dadurch erklären, dass das 3MPD im Vergleich zum 4MPD eine Methylgruppe weniger besitzt und sich dadurch das freie Volumen im Copolyimid verringert.

5.9 Ermittlung der Sorptionsselektivität

Die in den Pervaporationsexperimenten ermittelte Gesamtselektivität α_{real} setzt sich multiplikativ aus dem Beitrag der Sorption α_s und dem der Diffusion α_D zusammen, so dass die Diffusionsselektivität aus α_s und α_{real} berechnet werden kann. Insbesondere bei den in dieser Arbeit untersuchten Mischungen sind die Sorptionsselektivitäten von grundlegendem Interesse, da auf Grund der Größe und der Starrheit der Benzothiophenderivate eine Einschränkung der Diffusion zu erwarten wäre. Ob der Einfluss der Diffusionsselektivität den limitierenden Faktor bezüglich der Gesamtselektivität α_{real} darstellt, soll mit Hilfe der ermittelten Sorptionsselektivitäten untersucht werden.

So bestimmten Okamoto et al. [72] beispielsweise die Diffusions- und Sorptionsselektivitäten von Benzol (50 Gew. %)/Cyclohexan Mischungen unter Einsatz von BPDA-TrMPD/PD (3/1) Copolyimidmembranen (BPDA: 3,3',4,4'-Biphenyl-tetracarboxyldi-anhydrid; TrMPD: 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylendiamin; PD: 1,3-Phenylendiamin) und einer Temperatur von 50 °C. Die gemessene Selektivität $\alpha_{\text{real}} = 11$ setzte sich aus einer Sorptionsselektivität von $\alpha_s = 4,8$ und einer Diffusionsselektivität von $\alpha_D = 2,2$ zusammen, so dass in diesem System das Benzol, nicht zuletzt auf Grund seiner geringeren Größe im Vergleich zum Cyclohexan, sowohl hinsichtlich der Sorption als auch hinsichtlich der Diffusion bevorzugt wird.

Aufbauend auf den gefundenen Ergebnissen bezüglich der Sorptions- und Diffusionsselektivitäten könnten den Anforderungen entsprechende, maßgeschneiderte Copolyimidmaterialien für die Abreicherung mehrkerniger, schwefelhaltiger Aromaten entwickelt und in der Pervaporation eingesetzt werden.

Eine häufig durchgeführte Methode zur Bestimmung der Sorptionsselektivitäten ist das Evaporieren der sorbierten Komponenten aus dem Membranmaterial und die anschließende Analyse der Zusammensetzung der kondensierten Mischung. Um dabei eine hinreichend große Menge des Kondensates zu erhalten, müssen große Mengen an Membranmaterial zur Sorption eingesetzt werden, was üblicherweise durch sehr dicke Membranen realisiert wird. Damit sich unter Einsatz dicker Membranproben das Sorptionsgleichgewicht während einer Zeitspanne einstellen kann, die noch im Rahmen der Anwendbarkeit liegt, sind daher hohe

Sorptions- und Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten im Membranmaterial notwendig. Diese Voraussetzung ist beispielsweise bei gummiartigen Membranpolymeren gegeben. Da es sich bei den in dieser Arbeit eingesetzten Copolyimiden jedoch um glasartige Polymere handelt und damit sowohl die Sorption als auch die Diffusion langsam erfolgt, würde der Einsatz dicker Membranen dazu führen, dass sich das Sorptionsgleichgewicht über einen sehr langen Zeitraum einstellt. Zusätzlich bestehen die in den Pervaporationsexperimenten eingesetzten Mischungen ausschließlich aus Komponenten mit sehr hohen Siedepunkten, so dass in Vorversuchen mit dieser Methode die sorbierten Komponenten nicht vollständig aus dem Membranmaterial evaporiert werden konnten beziehungsweise bereits in den Zuläufen zur Kühlfalle auskondensierten. Da dieses Verfahren demnach nicht auf die zu untersuchenden Mischungskomponenten und Membranmaterialien anzuwenden ist, wurden andere Lösungsansätze evaluiert. Dabei wurde die von Hladik [52] beschriebene Methode der Gewichtsbruchänderung im geschlossenen System, die Bestimmung der Sorptionsselektivität mittels DTA in Verbindung mit TGA und die Ermittlung von Dampfsorptionsisothermen mit anschließender Berechnung der idealen Sorptionsselektivitäten als die Lösungsansätze mit dem größten Potential angesehen.

5.9.1 Gewichtsbruchänderung im geschlossenen System

5.9.1.1 Reproduzierbarkeit

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurden für 3 6FDA-3MPD/DABA 19:1-Membranen die Sorptionsselektivitäten bestimmt. Als Mischung diente Benzothiofen (0,24 Gew. %)/*n*-Dodecan ($\delta = 0,749 \text{ g/ml}$ bei 23°C) und die Messung wurde bei 120°C durchgeführt. Im Folgenden sind die experimentell bestimmten Größen beispielhaft für Messung 1 aufgeführt (**Tab. 32**).

Tab. 32: Experimentell bestimmte Werte zur Berechnung der Sorptionsselektivität (Messung 1)

Experimentell zu bestimmende Werte	
Trockenmasse Membran	129 mg
Gesamtmasse der Mischung, $\sum_{i=1}^n m_i^L$	8014 mg
Masse der Membran nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes	133 mg
Masse der sorbierten Komponenten, $\sum m_i^{M*}$	4 mg
Gewichtsbruch Benzothiophen in der nativen Mischung, w_{Bt}^L	0,00244
Gewichtsbruch Benzothiophen in der Mischung nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes, w_{Bt}^{L*}	0,00238
Masse Benzothiophen in der nativen Mischung, m_{Bt}^L	19,6 mg
Masse Benzothiophen in der Membran	0,52 mg
Gewichtsbruch Benzothiophen in der Membran	0,129

Die ermittelten Sorptionsselektivitäten der drei Messungen sind in **Tab. 33** wiedergegeben

Tab. 33: Vergleich der berechneten Sorptionsselektivitäten

	$\alpha^{\text{Sorp.}}$	$\alpha^{\text{Sorp.}}$	$\alpha^{\text{Sorp.}}$
	Messung 1	Messung 2	Messung 3
6FDA-3MPD/DABA 19:1 (PI 10)	61	183	82

Aus **Tab. 33** wird ersichtlich, dass bereits Membranen, welche aus derselben Membrancharge hergestellt wurden, drastische Abweichungen aufweisen. Daher wurden die Experimente zur Bestimmung der Sorptionsselektivität mittels Gewichtsbruchänderung im geschlossenen System an dieser Stelle abgebrochen.

Eine mögliche Fehlerquelle bei diesem Verfahren ist die Tatsache, dass die eingesetzte Lösung während des Sorptionsvorganges in der Messzelle nicht durchmischt werden kann. Da nach Abschluss des jeweiligen Sorptionsexperimentes die gesamte Mischung, aufgeteilt in 3 verschiedene Probengefäße, gaschromatographisch untersucht wurde, konnten zwischen den vermessenen 3 Proben erhebliche Unterschiede in ihren Zusammensetzungen beobachtet werden. So wies beispielsweise bei Messung 2 ein Teil der Mischung einen durchschnittlichen Benzothiophen Gehalt von 0,32 Gew.%, der andere jedoch 0,24 Gew.% auf. Die mangelnde Durchmischung der Sorptionslösung kann im Phasengrenzbereich Membran/Lösung zu einer so genannten Konzentrationspolarisation führen, welche die Sorption beeinflusst, damit das Gleichgewicht verschiebt und schließlich

zu erheblichen Abweichungen bezüglich der errechneten Sorptionsselektivitäten führen kann. Um diesen Fehler zu minimieren, könnte die Membran im Vorfeld der Messungen in kleinere Teile zugeschnitten werden, so dass der Lösung während des Sorptionsexperimentes mehr Raum zur Durchmischung zur Verfügung steht. Zusätzlich sollte die Messzelle während des Sorptionsvorganges mehrmals geschüttelt werden.

Desweiteren wurde beobachtet, dass während des Befüllens der geschlossenen Messzelle geringe Mengen der Sorptionslösung aus den Gewinden austraten. Da bereits ein Verlust von 0,3 ml Lösung die Sorptionsselektivität von 60,7 auf 58,8 senkt, könnte ein verbessertes Dichtungssystem eine weitere Fehlerminimierung gewährleisten.

5.9.1.2 Bewertung des Verfahrens

Unter Berücksichtigung der genannten Fehlerquellen und trotz der drastischen Abweichungen, kann das beschriebene Verfahren potentiell als eine geeignete Methode zur Bestimmung der Sorptionsselektivitäten höhermolekularer Mischungen angesehen werden. Da die gefundenen Fehlerquellen leicht zu beheben sind, die Sorptionsmessungen insgesamt ohne großen präparativen Aufwand erfolgen können und neben binären Mischungen auch ternäre oder multinäre Mischungen hinsichtlich ihres Sorptionsverhaltens untersucht werden könnten, sollte eine weitere Verbesserung der Messzelle und eine Optimierung des Verfahrens für zukünftige Experimente angestrebt werden.

5.9.2 Bestimmung der Sorptionsselektivität mittels DTA/TGA

Da dieser Methode keine Erfahrungswerte zu Grunde lagen, wurden zunächst einige Vorversuche durchgeführt.

Zunächst sollte untersucht werden, ob die Verdampfung sorbierter Komponenten überhaupt in den Thermoanalysen zu erkennen ist. Des Weiteren musste gewährleistet sein, dass die Verdampfung bei den entsprechenden Siedepunkten der Komponenten stattfindet, sich der Vorgang nicht über einen weiten, undefinierbaren Temperaturbereich erstreckt und die evaporierten Komponenten in den Massenspektren zu identifizieren sind. Da Thiophen eine sehr hohe Affinität zu den verwendeten Membranmaterialien aufweist und damit eine große Sorption gewährleistet ist, wurden diese Vorversuche mit einer in Thiophen bei Raumtemperatur gequollenen 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran durchgeführt. **Abb. 46** gibt die erhaltenen Kurvenverläufe für die DTA und TGA wieder.

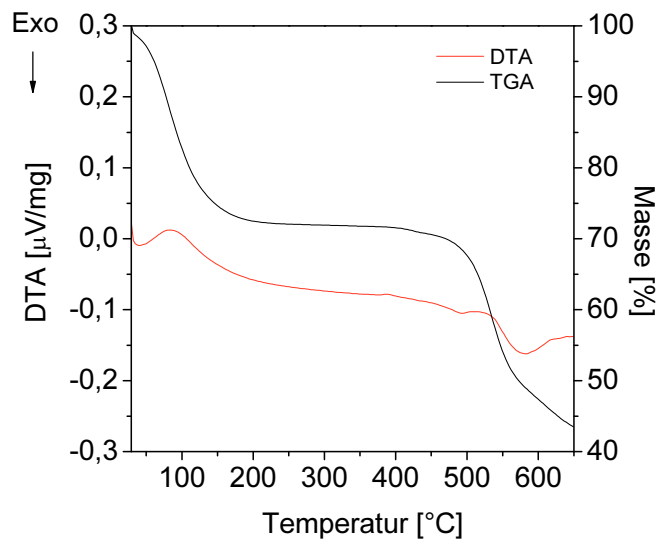
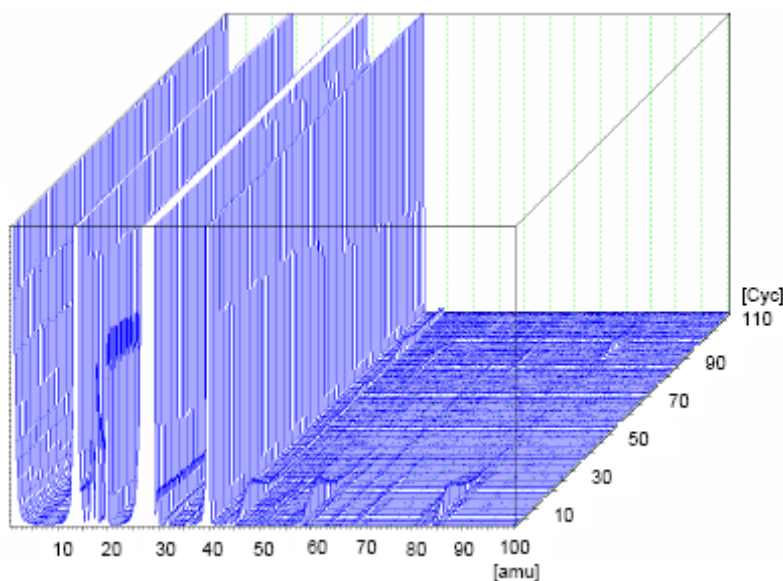


Abb. 46: Differenzial Thermoanalyse und Thermogravimetrische Analyse der Verdampfung von Thiophen aus einer 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran

Sowohl in der DTA als auch in der TGA ist die Verdampfung des Thiophens aus dem Membranpolymer durch das Auftreten eines endothermen Anstiegs, hervorgerufen durch die Verdampfungsenthalpie, beziehungsweise durch eine drastischen Reduktion der Membranmasse zu beobachten. Die Verdampfung des Thiophens erstreckt sich dabei in einem verhältnismäßig weiten Bereich zwischen 44 °C und ca. 180 °C, wobei das Maximum des Verdampfungspeaks bei 84,3 °C liegt und damit dem Siedepunkt des Thiophens von 84 °C entspricht.

Bei Betrachtung des Massenspektrums sind die charakteristischen Peaks des Thiophens eindeutig identifizierbar.



Cyclen [Cyc]	Temperatur [°C]
10	84,4
20	138,8
30	193,2
40	247,5
50	301,9
60	356,3
70	410,7
80	465,1
90	519,5
100	573,9
110	628,2

Abb. 47: Massenspektrum der gequollenen 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran mit den charakteristischen Thiophen Peaks

Im Bereich von 10 Cyclen (84,4 °C) sind insbesondere die Maxima des Molekülpeaks (84 amu) und die der Zersetzungsprodukte $C_2H_2S^+$ (58 amu) und CHS^+ (45 amu) [73] zu finden. Die im Bereich von 90 Cyclen auftretenden Fragmentpeaks (85 amu und 44 amu) sind dabei nicht dem Thiophen zuzuordnen, sondern sind durch die bei der Zersetzung des Polymers entstehenden Fragmente OCF_3 und CO_2 bedingt [74].

Da die Evaporation der Einzelkomponente sehr gut in der DTA und der Thermogravimetrie zu verfolgen war, wurde das System auf die Sorption einer binären Mischung ausgeweitet. Die Wahl der Mischungskomponenten fiel dabei auf Thiophen (50 Gew.%) und *n*-Dodecan, da ihre Siedepunkte sehr stark differieren. Somit konnte untersucht werden, ob eine Separation der Verdampfungspeaks in der DTA und der Massenverluste in der TGA grundsätzlich möglich ist. Das *n*-Dodecan besitzt einen Siedepunkt von 216 °C. In **Abb. 48** sind die erhaltenen Kurvenverläufe dargestellt.

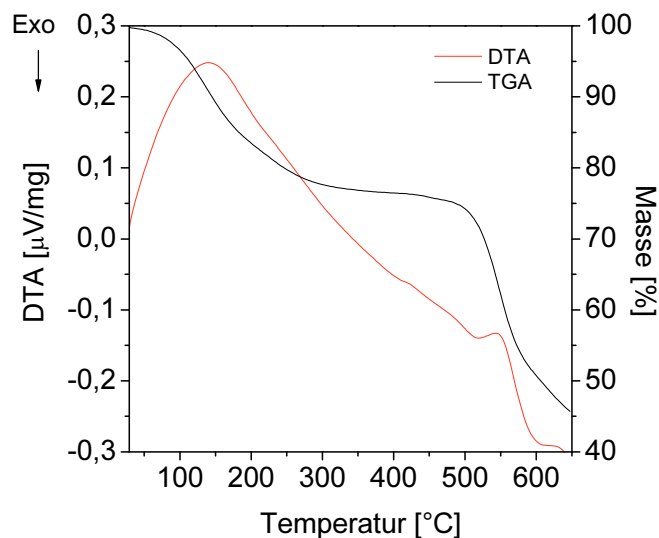


Abb. 48: Differenzial Thermoanalyse und Thermogravimetrische Analyse der Verdampfung von Thiophen (50 Gew.%) / *n*-Dodecan aus einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran

Wie bereits in der Messung mit der Einzelkomponente zu erkennen war, verdampfen sowohl das Thiophen als auch das *n*-Dodecan über einen weiten Temperaturbereich hinweg, so dass sich die Verdampfungspeaks und die Massenverluste überlagern und nicht eindeutig den einzelnen Komponenten zuzuordnen sind.

Um diesen Effekt zu unterbinden, wurde die Messung anschließend mit einer neuen Probe des gleichen Membrantyps, gequollen in der gleichen Mischung, unter Einsatz eines Temperaturprogramms wiederholt (**Abb. 49**). Dabei wurde die Temperatur bei den jeweiligen Siedepunkten der Komponenten für 10 min. konstant gehalten.

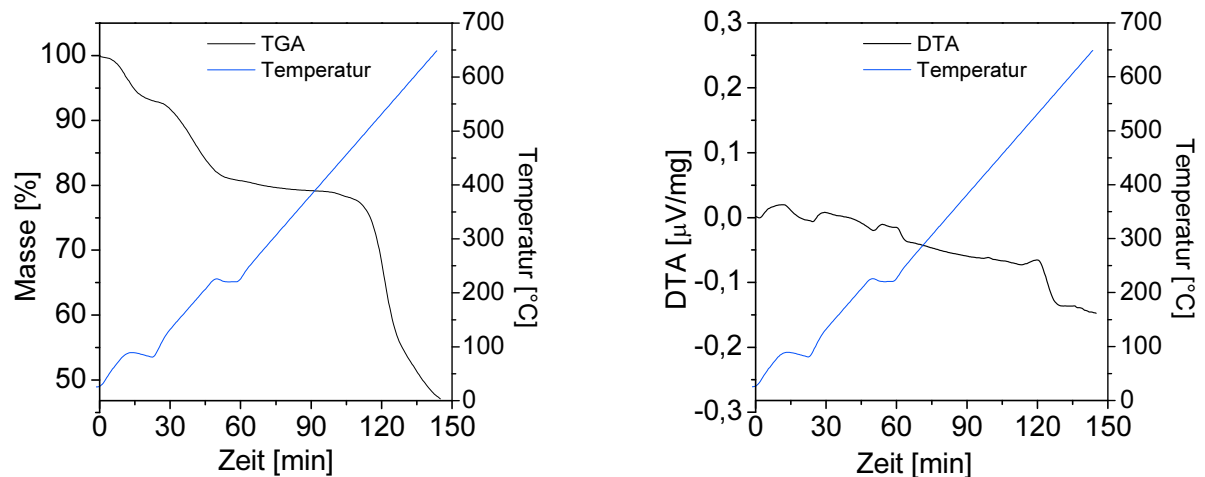


Abb. 49: Thermogravimetrische Analyse (links) und Differenzial Thermoanalyse (rechts) der Verdampfung von Thiophen (50 Gew.%) / *n*-Dodecan aus einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran bei Einsatz eines Temperaturprogramms

In der Thermogravimetrischen Analyse sind durch Einsatz des Temperaturprogramms separierte Massenabfälle zu beobachten, die scheinbar den sorbierten Komponenten zugeordnet werden können. Bei Betrachtung des DTA Kurvenverlaufes ist jedoch zwischen den Verdampfungspeaks der Komponenten an ihren Siedepunkten ein weiterer Peak zu beobachten, der möglicherweise durch die Evaporation eines Gemisches aus Thiophen und *n*-Dodecan verursacht wird.

Da die beobachteten Massenverluste damit nicht eindeutig den einzelnen Komponenten zugeordnet werden können, ist eine Berechnung der Sorptionsselektivität nicht möglich.

Zur Verbesserung dieser Methode könnten Temperaturprogramme eingesetzt werden, bei denen die Temperatur über einen wesentlich längeren Zeitraum als 10 min konstant gehalten wird. Dadurch würde eine wesentlich bessere Trennung der Mischungskomponenten erfolgen.

5.9.2.1 Bewertung des Verfahrens

Da die Probenvorbereitung für die DTA/TGA Analyse (genaue Einwaage der Probe in die keramischen Analysentiegel, Einbringen des Tiegels in die Messvorrichtung und Starten der Messung) einige Minuten in Anspruch nehmen kann, sollte mit diesem Verfahren lediglich die Sorption von Komponenten mit relativ hohem Dampfdruck untersucht werden. Des Weiteren sind der Methode bei sorbierten Komponenten mit ähnlichen Siedepunkten Grenzen gesetzt. So würde wahrscheinlich bei einer sorbierten Mischung, bestehend aus Benzothiophen (Sdp.: 222 °C) und *n*-Dodecan (Sdp.: 216 °C) trotz des Einsatzes einer Temperaturrampe keine vollständige Trennung der Verdampfung stattfinden. Bei

Untersuchungen mit 2,3-Dimethylbenzothiophen (Sdp.: 268 °C) und *n*-Dodecan hingegen könnte die DTA/TGA Analyse eine gute Methode zur Bestimmung der Sorptionsselektivität darstellen.

5.9.3 Ermittlung von Sorptionsisothermen

Die Ermittlungen der Dampfsorptionsisothermen wurden unter anderem mit den in den Pervaporationsexperimenten eingesetzten Membrantypen durchgeführt. Vorversuche mit *n*-Dodecan zeigten, dass dieses für die Messungen einen zu kleinen Dampfdruck aufweist [75]. Da alle der in den Pervaporationsexperimenten eingesetzten Mischungskomponenten ebenfalls sehr geringe Dampfdrücke aufweisen, konnten dessen Dampfsorptionsisothermen und die daraus resultierenden idealen Sorptionsselektivitäten nicht ermittelt werden.

Um dennoch Aussagen über das Sorptionsverhalten schwefelhaltiger Aromaten und schwefelhaltiger, methylsubstituierter Aromaten treffen zu können, wurden die Dampfsorptionsmessungen mit Thiophen und 3-Methylthiophen durchgeführt. Von weiterem Interesse war der Unterschied im Sorptionsverhalten zwischen schwefelhaltigen und nicht schwefelhaltigen Substanzen. Als nicht schwefelhaltige Referenzsubstanz für das 3-Methylthiophen wurde Toluol eingesetzt.

5.9.4 Reproduzierbarkeit

Die Abweichungen der Sorptionsisothermen wurden für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen untersucht. Dabei wurden Membranen miteinander verglichen, die sowohl aus denselben als auch aus unterschiedlichen Copolyimidchargen hergestellt wurden. In allen Fällen diente Toluol als Absorptiv. Die erhaltenen Sorptionsisothermen mit Angabe der verwendeten Copolyimidchargen sind in **Abb. 50** wiedergegeben.

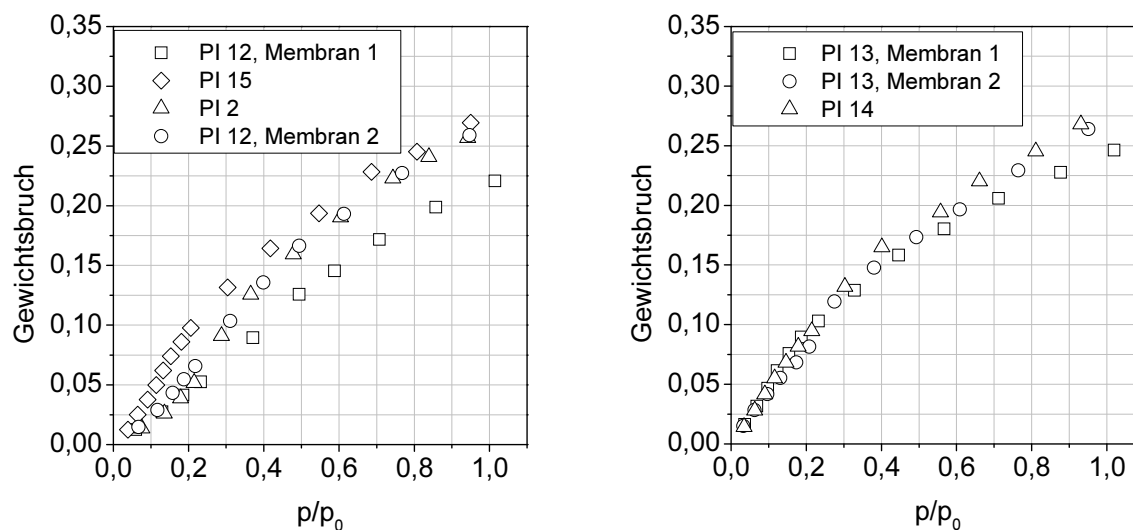


Abb. 50: Vergleich der Sorptionsisothermen für Toluol mit 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (links) und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (rechts) Membranen bei 29 °C

Die relativen Standardabweichungen s_{rel} der Messungen sind für die relativen Dampfdrücke p/p_0 von ca. 0,2, 0,6 und 0,9 in **Tab. 34** und **Tab. 35** dargestellt. Die zur Berechnung der relativen Standardabweichungen s_{rel} herangezogenen Gewichtsbrüche sind dabei nicht immer bei exakt den gleichen p/p_0 -Werten zu finden (siehe **Abb. 50** rechts, Werte bei $p/p_0=0,95$, 0,93 und 1,02), so dass die erhaltenen Werte nur als Annäherungen zu betrachten sind.

Tab. 34: Abweichungen der Gewichtsbrüche für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und Toluol bei verschiedenen relativen Dampfdrücken p/p_0 bei 29 °C

	p/p_0	Gewichtsbruch	s_{rel} [%]
PI 2	0,22	0,052	32,8
PI 12, Membran 2	0,22	0,066	
PI 15	0,21	0,098	
PI 2	0,61	0,19	1,1
PI 12, Membran 2	0,61	0,193	
PI 15	0,55	0,194	
PI 2	0,94	0,257	2,5
PI 12, Membran 2	0,95	0,259	
PI 15	0,95	0,269	

Da die Sorptionsisotherme für die zweite 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran (Membran 1), welche aus der Copolyimidcharge PI 12 ($\square$) hergestellt wurde, mit 27 % bei $p/p_0 = 0,59$ und 16 % bei $p/p_0 = 1,01$ von den restlichen erhaltenen Daten abweicht, wurden die Werte dieser

Isotherme nicht mit in die Berechnung der relativen Standardabweichungen einbezogen. Dieser Unterschied in den Dampfsorptionsisothermen kann beispielsweise durch eine ungenaue Wägung der Membranprobe hervorgerufen worden sein, da auch schon geringe Fehler in der Einwaage große Effekte auf die erhaltenen Isothermen haben können [53].

Tab. 35: Abweichungen der Gewichtsbrüche für 6FDA-3MPD/DABA 9:1 und Toluol bei verschiedenen relativen Dampfdrücken p/p_0

	p/p_0	Gewichtsbruch	$s_{\text{rel}} [\%]$
PI 14	0,22	0,095	7,4
PI 13, Membran 1	0,19	0,09	
PI 13, Membran 2	0,21	0,08	
PI 14	0,56	0,194	4,8
PI 13, Membran 1	0,57	0,18	
PI 13, Membran 2	0,61	0,197	
PI 14	0,93	0,268	4,5
PI 13, Membran 1	1,02	0,246	
PI 13, Membran 2	0,95	0,264	

Die Sorptionsisothermen der verschiedenen Membranen weisen gute Übereinstimmungen auf, wobei bei kleineren relativen Dampfdrücken die Messungenauigkeit höher liegt, als bei den hohen p/p_0 -Werten. Die Abweichungen wurden bei der Diskussion der Messergebnisse berücksichtigt.

5.9.5 Einfluss der Polymerstruktur auf das Sorptionsverhalten

Um den Einfluss der Polymerstruktur auf das Sorptionsverhalten der verschiedenen Absorptive zu untersuchen, wurden die Sorptionsisothermen für Thiophen, 3-Methylthiophen und Toluol mit Copolyimidmembranen aus 6FDA-3MPD/DABA 9:1, 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-4MPD/DABA 19:1 bestimmt. In **Abb. 51** sind zunächst die Sorptionsisothermen von Thiophen und 3-Methylthiophen mit den oben genannten Membrantypen vergleichend aufgetragen.

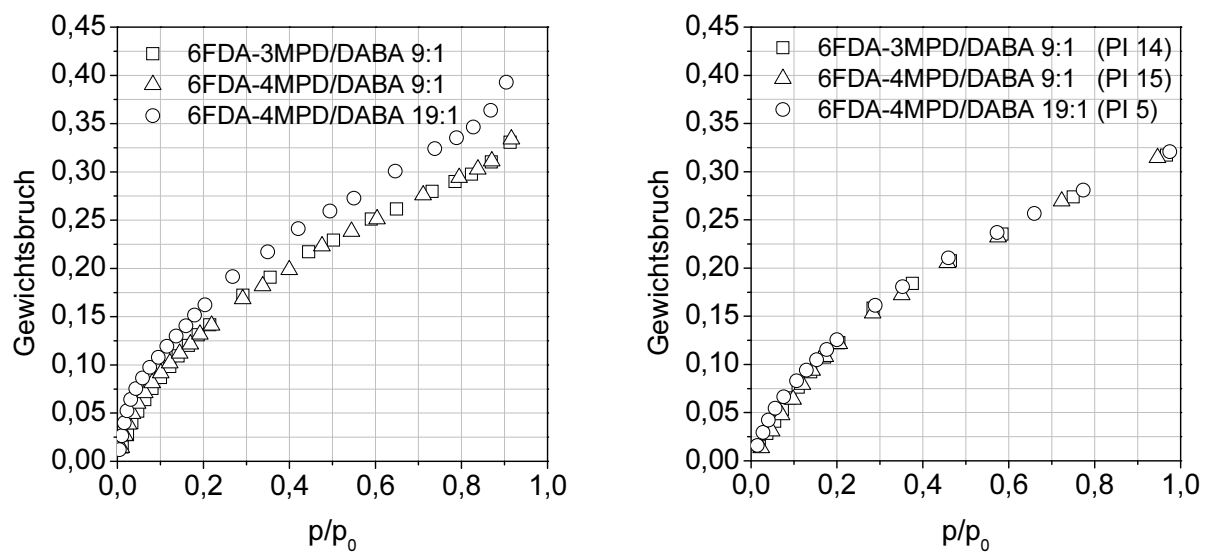


Abb. 51: Dampfsorptionsisothermen von Thiophen (links) und 3-Methylthiophen (rechts) bei 29 °C und unter Einsatz verschiedener Polymerstrukturen

Bei Betrachtung der Sorptionsisothermen des Thiophens lässt sich tendenziell für die 6FDA-4MPD/DABA 19:1 eine höhere Sorption als für das 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 beobachten. Wie in (**Kap. 5.9.4**) erläutert, kann die Standardabweichung zwischen den Einzelmessungen des gleichen Membrantyps bei höheren p/p_0 Werten bis zu 5 % betragen. Unter Berücksichtigung dieser Abweichung, kann beim Vergleich der 6FDA-4MPD/DABA 19:1 und der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran ($p/p_0 = 0,9$) mit zunehmendem DABA Gehalt eine Reduktion der Thiophensorption beobachtet werden. Im Vergleich zwischen den 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen ist kein Effekt der Polymerstruktur zu beobachten. Bezüglich der Sorptionsverhalten des 3-Methylthiophens (**Abb. 51** rechts) und des Toluols (**Abb. 52**) kann ein Einfluss der Polymerstruktur ausgeschlossen werden.

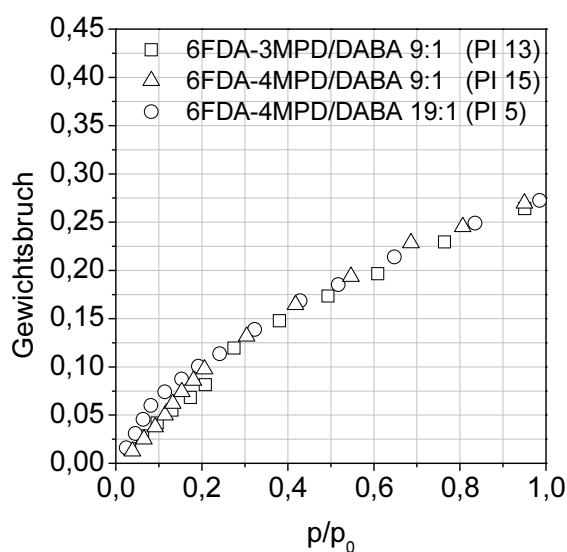


Abb. 52: Dampfsorptionsisothermen von Toluol bei Einsatz verschiedener Polymerstrukturen, Absorptionstemperatur: 29 °C

5.9.6 Einfluss des Absorptivs

Um den Einfluss der Methylsubstitution auf die Sorption zu untersuchen, wurden vergleichende Sorptionsisothermen für Thiophen und 3-Methylthiophen aufgenommen. Als Membranmaterialien dienten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (**Abb. 53**).

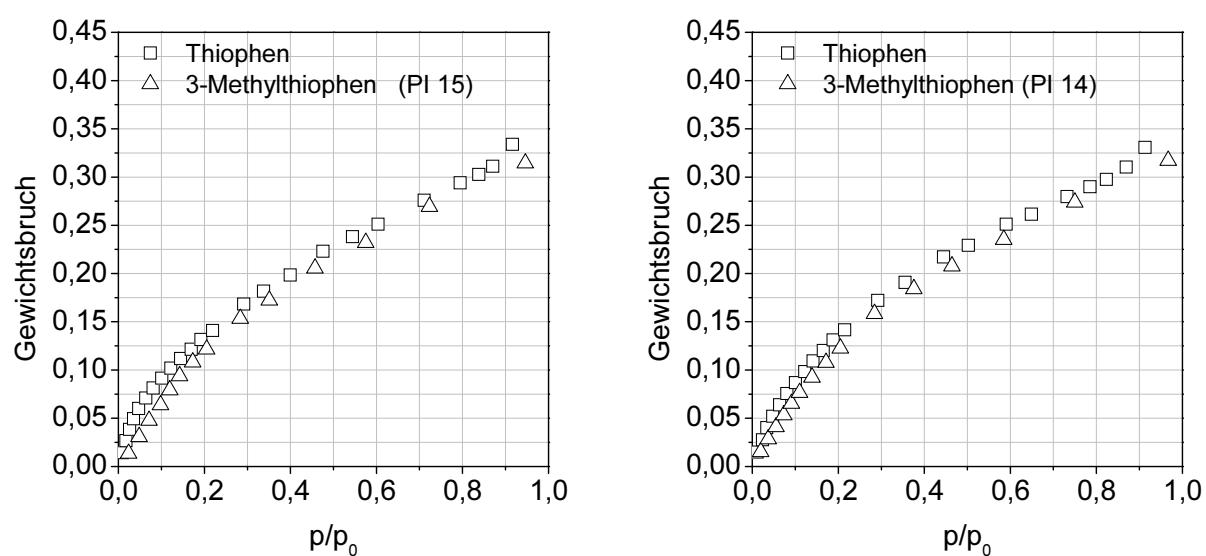


Abb. 53: Vergleich zwischen den Sorptionsisothermen von Thiophen und 3-Methylthiophen mit 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (links) und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (rechts) Membranen bei 29 °C

Anhand der aufgenommenen Sorptionsisothermen lassen sich durch die zusätzliche Methylgruppe des 3-Methylthiophens sowohl bei Einsatz des 6FDA-4MPD/DABA 9:1 als auch des 6FDA-3MPD/DABA 9:1 tendenziell geringere Sorptionen des 3-Methylthiophens erkennen, die jedoch im Bereich der Standardabweichung liegen.

Um den Einfluss des Schwefels auf das Sorptionsverhalten beurteilen zu können, wurde neben dem 3-Methylthiophen das nicht schwefelhaltige Toluol hinsichtlich des Verlaufs seiner Sorptionsisotherme untersucht. **Abb. 54** gibt die Resultate für die Messungen mit 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen wieder.

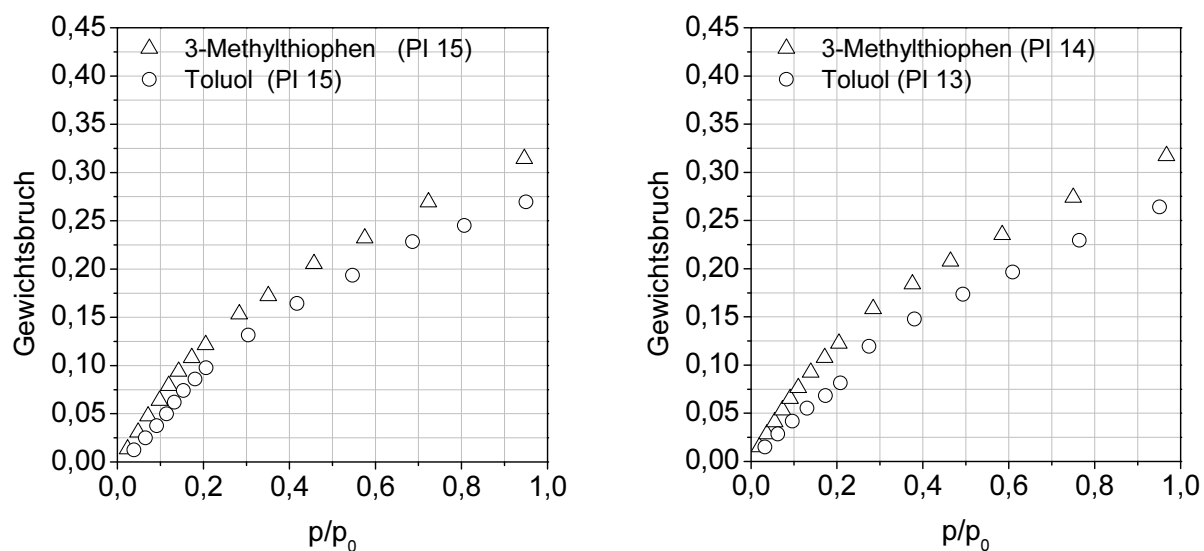


Abb. 54: Vergleich zwischen den Sorptionsisothermen von 3-Methylthiophen und Toluol mit 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (links) und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (rechts) bei 29 °C

Sowohl bei Einsatz der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 als auch bei der 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran wird für das Toluol eine geringere Sorption als für das 3-Methylthiophen gefunden. Dieses Verhalten lässt sich möglicherweise auf die freien Elektronenpaare des Schwefelheteroatoms zurückführen, welche die Elektronendichte im Aromaten erhöhen. Dadurch ist im Vergleich zum Toluol eine bessere Wechselwirkung mit dem aromatischen Grundgerüst des Copolyimides gegeben.

5.9.7 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Sorption zu untersuchen, wurden Sorptionsisothermen bei 29 °C, 40 °C und 50 °C gemessen. Als Membranmaterialien dienten erneut 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen. Da die Vermessung der temperaturabhängigen Isothermen im Hause der Firma Rubotherm durchgeführt wurde und dort nicht die sicherheitstechnischen Anforderungen zur Vermessung des giftigen Thiophens erfüllt werden konnten, diente Toluol als Absorptiv. In **Abb. 55** sind die erhaltenen Isothermen dargestellt.

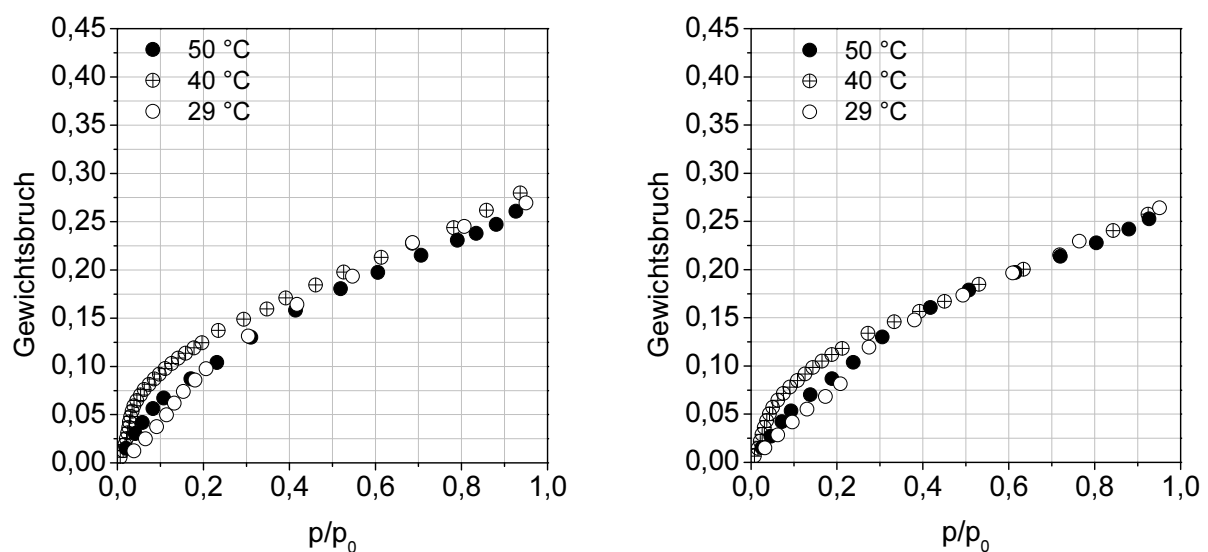


Abb. 55: Einfluss der Temperatur auf das Sorptionsverhalten von Toluol mit 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (links) und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (rechts) Membranen

Unter Berücksichtigung der ermittelten Standardabweichungen ist bei beiden Membrantypen keine Temperaturabhängigkeit der Toluolsorption zu beobachten. Dieses Ergebnis korreliert mit den Untersuchungen von Cen [76], der im Rahmen seiner Dissertation die Sorptionsisothermen von Toluol bei verschiedenen Temperaturen vermessen hat. Als Absorbens dienten PEBA (Polyether-block-Polyamid) Membranen. Auch hier konnte im Bereich von 30 °C bis 70 °C kein Einfluss der Temperatur auf das Sorptionsverhalten von Toluol festgestellt werden.

5.9.7.1 Bewertung des Verfahrens

Grundsätzlich ist die Ermittlung von Dampfsorptionsisothermen eine gute Methode, um das Sorptionsverhalten verschiedener niedermolekularer Komponenten in unterschiedlichen

Membranmaterialien zu untersuchen und zu bewerten. Mit diesem Verfahren wird eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse erreicht und da die Messungen vollautomatisch erfolgen, ist die Durchführung mit relativ wenig Zeitaufwand verbunden.

Mittels der ermittelten Gewichtsbrüche der niedermolekularen Komponenten im Membranmaterial bei Sättigungsdampfdruck ($p/p_0 \approx 1$) kann die ideale Sorptionsselektivität α_{ideal} berechnet werden. Da hierbei jedoch die in einer Mischung auftretenden Wechselwirkungen der Komponenten untereinander unberücksichtigt bleiben und lediglich die Sorption eines Dampfes betrachtet wird, sind die mit dieser Methode bestimmten Sorptionsselektivitäten lediglich als Näherungen zu verstehen. Zusätzlich unterliegt das Verfahren hinsichtlich der Wahl der Absorptive einer starken Einschränkung, so dass Substanzen mit hohen Dampfdrücken nicht untersucht werden können. Die Bestimmung von idealen Sorptionsselektivitäten unter Einsatz der in dieser Arbeit untersuchten mehrkernigen, schwefelhaltigen Aromaten und *n*-Dodecan oder ähnlichen Komponenten ist demnach mit der Dampfsorptionsapparatur nicht möglich.

5.10 Pervaporationsexperimente

5.10.1 Membranauswahl und Quellungsexperimente

Katarzynski untersuchte im Rahmen ihrer Dissertation [17] eine Vielzahl von vernetzten und unvernetzten 4MPD-haltigen, fluorierten Copolyimiden zur Abreicherung von Naphthalin aus Naphthalin/*n*-Decan-Mischungen. Bei allen eingesetzten Membranmaterialien wurden gute Trennleistungen für das zweikernige Naphthalin in Verbindung mit akzeptablen Flüssen beobachtet. Die Anreicherungs-faktoren bewegten sich in einem Bereich von $\beta = 1,85$ bis $\beta = 2,5$ und bezüglich des Flusses wurden je nach eingesetzter Polymerstruktur Werte von $2 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bis $40 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ gefunden. Dabei zeigten vernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen höhere Anreicherungs-faktoren β als vernetzte 6FDA-4MPD/DABA 49:1 Membranen. So wurde beispielsweise bei einem Octandiol vernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Copolyimid ein Anreicherungs-faktor von $\beta = 2,5$ (120 °C) beobachtet, während mit der Octandiol vernetzten 6FDA-4MPD/DABA 49:1 Membran mit $\beta = 2,04$ (120 °C) eine etwas schwächere Anreicherung erzielt wurde. Auf Grund dieser Tatsache konzentrierten sich die getätigten Vorversuche zur Membranauswahl in dieser Arbeit auf unvernetzte und vernetzte Copolyimide die ebenfalls ein Diaminverhältnis von 9:1 aufwiesen.

Zusätzlich wurden Untersuchungen von Liu et al. [77] für die Auswahl geeigneter Copolyimide herangezogen. Dabei wurde die Gaspermeation von H_2/N_2 und O_2/N_2 Systemen

durch 6FDA-3MPD und 6FDA-4MPD Membranen untersucht und die Resultate mit den berechneten freien Volumina (engl. fractional free volume: FFV) der verschiedenen Membranmaterialien in Bezug gesetzt. Die freien Volumina der 6FDA-3MPD und 6FDA-4MPD Polymere berechneten sich zu einem FFV von 0,167 bezüglich 0,192. Im Vergleich zum 4MPD-haltigen Copolyimid wurden auf Grund seines geringeren freien Volumens für das 6FDA-3MPD Polymer kleinere Permeabilitäten und höhere Selektivitäten gefunden. Die Permeabilitäten reduzierten sich im Falle des H_2 von 434 barrer (6FDA-4MPD) auf 344 barrer (6FDA-3MPD) und bei der Gaspermeation von O_2 wurde eine Verringerung der Permeabilität von 87 barrer (6FDA-4MPD) auf 62,5 barrer (6FDA-3MPD) beobachtet (barrer: $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1}$). Die Selektivität α des H_2/N_2 Systems wurde durch Substitution des 4MPDs durch 3MPD von 21,7 auf 25,6 gesteigert. Die Untersuchungen des O_2/N_2 Systems resultierten mit einer Erhöhung der Selektivität α von 4,35 (6FDA-4MPD) auf 4,46 (6FDA-3MPD) in einem ähnlichen Verhalten.

Der Unterschied zwischen 4MPD- und 3MPD-haltigen Copolyimiden bezüglich ihrer Trenncharakteristika wurde ebenfalls in der Pervaporation untersucht. Tanihara et al. [78] zeigten dabei den Effekt von BP-3MPD im Vergleich zu BP-4MPD Membranen (BP = 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxyldianhydrid) bei der Pervaporation von Benzol (50 Gew.%) / Cyclohexan Mischungen bei 50 °C. Dabei wurden bezüglich des Flusses und der Selektivität α die gleichen Tendenzen wie bei den oben genannten Untersuchungen zur Gaspermeation gefunden. Der Fluss durch die BP-4MPD Membran wurde durch den Austausch mit 3MPD von $14 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ auf $9,1 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ reduziert. Die Selektivität stieg dabei von $\alpha = 5,7$ auf $\alpha = 7,1$.

Um zu untersuchen, ob diese Steigerung der Trennleistung für die in dieser Arbeit untersuchten mehrkernigen schwefelhaltigen Aromaten ebenfalls erzielt werden kann, wurden neben 6FDA-4MPD/DABA 9:1- auch 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Copolyimide in die Vorversuche mit einbezogen.

Um aus dieser großen Auswahl an unvernetzten und vernetzten Membranmaterialien das geeignetste Material für das anstehende Trennproblem auszuwählen, wurden Quellungs-experimente durchgeführt.

In den meisten Fällen weisen Membranmaterialien mit einer hohen Affinität zu einem bestimmten Lösungsmittel in diesem hohe Quellungsgrade auf. Auf Grund der Tatsache, dass aromatische, 6FDA-haltige Copolyimide eine hohe Affinität zu aromatischen Komponenten haben, konnten daher die Quellungs-experimente genutzt werden, um die Affinität der verschiedenen Membranmaterialien mit den aromatischen Komponenten in der Mischung abzuschätzen. Da das übergeordnete Ziel dieser Arbeit die Entschwefelung von

Kerosin beziehungsweise Flugturbinenkraftstoff ist, wurden die Quellungs-Experimente mit Jet-A1 durchgeführt. Die ermittelten Quellungsgrade sind in **Abb. 56** dargestellt.

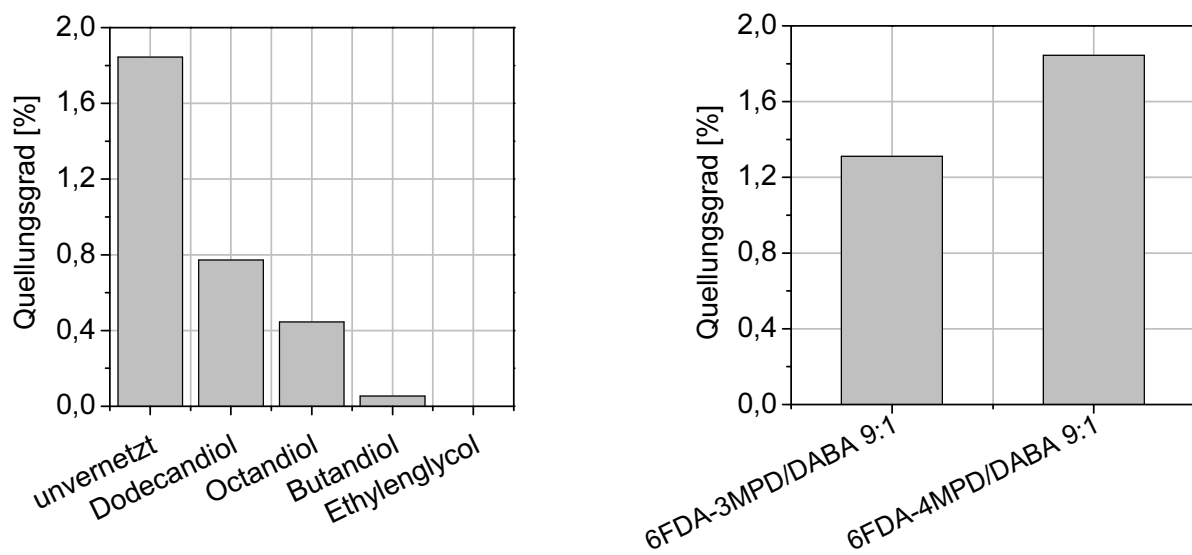


Abb. 56: Quellungsgrade in Jet A-1 in Abhängigkeit von dem Vernetzungsagens bei einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran (links) und von der Diaminstruktur (rechts)

Mit Werten von 1,8 % (6FDA-4MPD/DABA 9:1) und 1,3 % (6FDA-3MPD/DABA 9:1) weisen die unvernetzten Membranmaterialien im gesamten Membranspektrum die höchsten Quellungsgrade auf. So zeigte beispielsweise eine unvernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran eine doppelt so hohe Aufnahme von Jet A-1 als ihr mit Dodecandiol vernetztes Analogon. Da die Untersuchungen zur Reproduktion (**Kap.4.5.2**) gezeigt haben, dass lediglich Werte als unterschiedlich anzusehen sind, deren Mittelwert um mehr als 15 % von den Einzelmessungen abweichen, unterscheiden sich die Quellungsgrade des 4MPD- und 3MPD-haltigen Copolyimides nicht signifikant. In Bezug auf die Kettenlänge des Vernetzers sind eindeutige Effekte auf den Quellungsgrad zu erkennen. Mit der Verringerung der Vernetzerlänge ist auch eine Reduktion des Quellungsgrades zu beobachten. Die Aufnahme an Jet A-1 der mit Ethylenglycol vernetzten Membran war dabei so gering, dass eine Gewichtszunahme nicht beobachtet werden konnte.

Auf Grund dieser Ergebnisse und der Tatsache dass die unvernetzten Membranmaterialien sowohl in den zu untersuchenden binären Mischungen als auch in Jet A-1 bei erhöhten Temperaturen mechanisch beständig sind, wurden die Pervaporationsexperimente mit unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Copolyimiden durchgeführt.

5.10.2 Zersetzung der Feedmischung

Bei der Durchführung der Pervaporationsexperimente wurde sowohl für die Benzothiophen/*n*-Dodecan als auch für die 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung mit zunehmender Temperatur eine Zersetzung beobachtet, welches sich durch Verfärbung des Feeds und Auftreten von zusätzlichen Peaks in der gaschromatographischen Analyse äußerte. Bei höheren Temperaturen bildeten sich schließlich feine Feststoffpartikel in der Feedmischung. In **Abb. 57** ist die Zunahme der Zersetzungsprodukte in den GC-Spektren mit steigender Temperatur am Beispiel der 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung dargestellt.

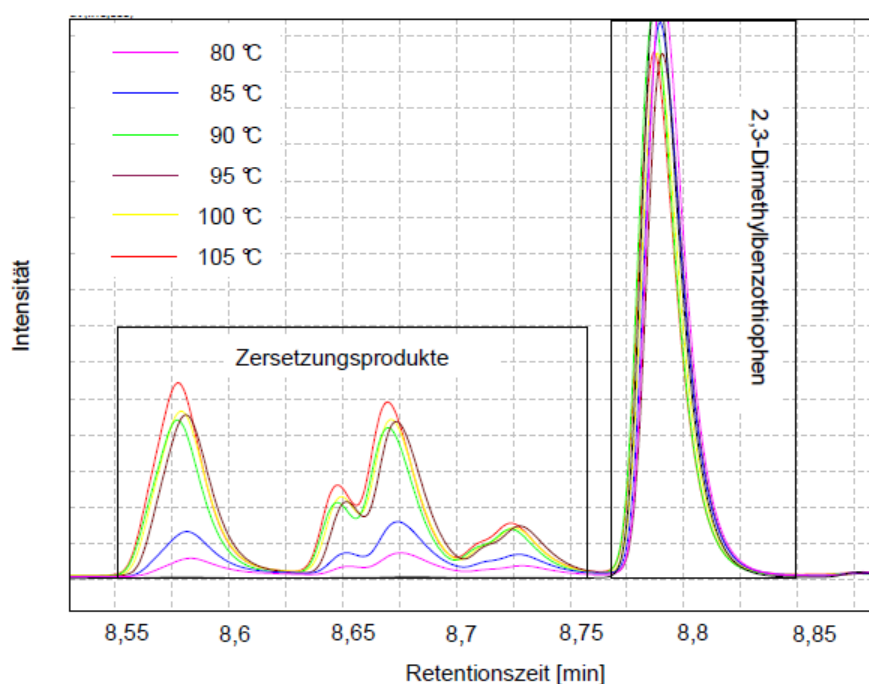


Abb. 57: Bildung von Zersetzungsprodukten während der Pervaporationsexperimente (2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew%)/*n*-Dodecan, 6FDA-4MPD/DABA 9:1)

Da sowohl in den gaschromatographischen Analysen der Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischungen als auch nach Erhitzen von reinem *n*-Dodecan bei 90 °C dieselben Zersetzungsprodukte detektiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die zusätzlichen Peaks nicht durch die Zersetzung der aromatischen Komponente, sondern durch die des *n*-Dodecans hervorgerufen werden. **Abb. 58** zeigt exemplarisch Ausschnitte aus den GC-Spektren der untersuchten Mischungen sowie des reinen Dodecans (oben: 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan; mitte: Benzothiophen/*n*-Dodecan; unten: *n*-Dodecan). Dennoch lassen sich die Signale der Zersetzungsprodukte der Mischungen und der Reinsubstanz nicht quantitativ miteinander vergleichen. Zum einen wurden die gaschromatographischen Analysen der Mischungen bei unterschiedlichen Splitverhältnissen

durchgeführt, zum anderen fand die Zersetzung bei unterschiedlichen Bedingungen statt. So wurde das *n*-Dodecan lediglich in einem Glaskolben erhitzt, so dass hier andere Verhältnisse herrschten als in der Pervaporationsapparatur. Zudem stellte sich beispielsweise bei den Pervaporationsexperimenten mit der 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung das Gleichgewicht erst nach durchschnittlich 3 Tagen bei einer gegebenen Temperatur ein, während das bei der Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung schon nach durchschnittlich 2 Tagen der Fall war. Dies könnte im Vergleich zu der Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung zu einer vermehrten Bildung der Zersetzungsprodukte im Falle der 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung beigetragen haben.

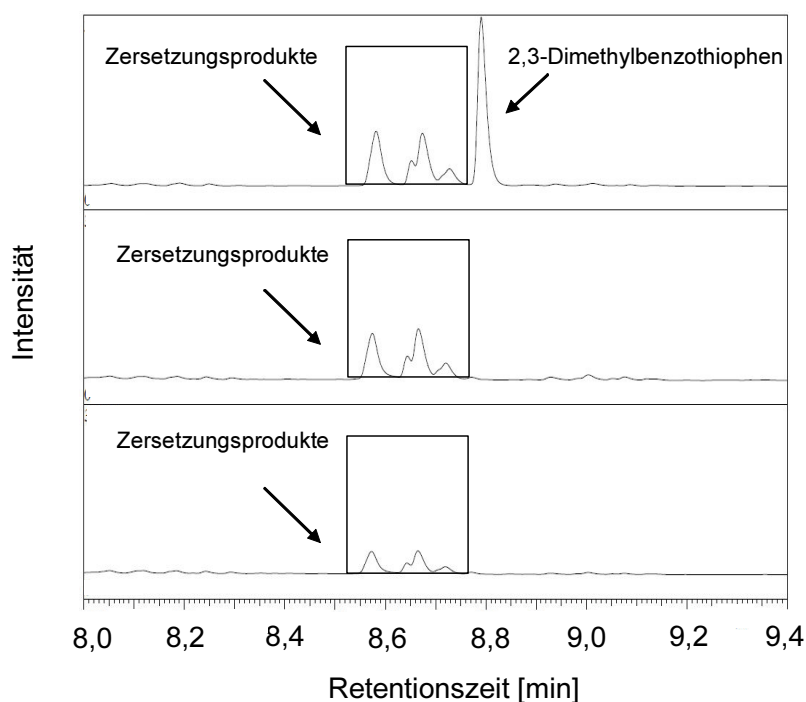
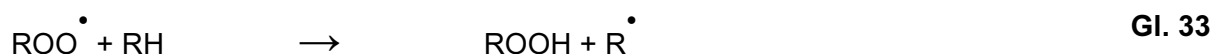
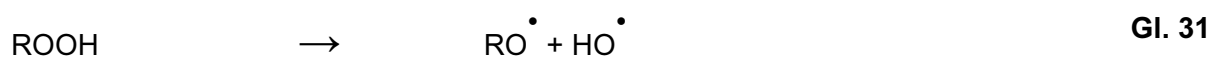


Abb. 58: Vergleich der in der 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung (oben), Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung (mitte) und in reinem *n*-Dodecan (unten) auftretenden Zersetzungsprodukte und deren Retentionszeiten

Um die Zersetzungsprodukte identifizieren zu können, wurden GC-MS Analysen durchgeführt. Da für diese Untersuchung eine starke Verdünnung der Probe in Aceton notwendig war (4 µl/ml) und die Zersetzungsprodukte in der Ursprungslösung ohnehin in sehr kleinen Mengen vorlagen (zum Vergleich: die Fläche des 2,3-Dimethylbenzothiophen Peaks entspricht ca. 0,3 Gew.%), konnte nur ein Zersetzungsprodukt in der GC-MS Analyse detektiert und bestimmt werden. Bei diesem Zersetzungsprodukt handelte es sich um Dodecanon.

Die Bildung von Dodecanon während der Pervaporationsexperimente kann mittels vielen in der Literatur gefundenen Untersuchungen [79-81] erklärt werden. Anscheinend wird das *n*-Dodecan während der Experimente oxidiert. Diese Reaktion mit Sauerstoff verläuft über

die Bildung eines Hydroperoxides ROOH, welches eine Serie von Radikalkettenreaktionen einleitet. Dieser Prozess wird in der Literatur als Autoxidation beschrieben. Eine vereinfachte Darstellung beinhaltet die Radikalbildung (**Gl. 30** und **31**), die Radikalfortpflanzung (**Gl. 32** und **33**) und schließlich die Terminierung (**Gl. 34**)



Aus den Radikalprodukten RO[•] und HO[•] können sich dann durch Reaktion mit den Kohlenwasserstoffen Alkohole und schließlich als Folgeprodukte der Oxidation Ketone bilden. Boss und Hazlett [79] untersuchten die Oxidation von n-Dodecan bei 164 °C. Innerhalb eines Zeitraumes von 120 Minuten wurden als dominierende Oxidationsprodukte Isomere des Dodecanons und des Dodecanols, sowie einige Säuren identifiziert.

Die in der gaschromatographischen Analyse der Feedmischungen gefundenen Zersetzungsprodukte könnten demnach neben dem Dodecanon, verschiedenen Dodecanolen und Säuren zugeordnet werden.

Ein weiterer erklärbarer Aspekt der Zersetzung während der Pervaporationsexperimente ist die Bildung von feinen Feststoffpartikeln. Die in den Mischungen vorhandenen Schwefelkomponenten wirken im oben beschriebenen Radikalkettenmechanismus als natürliche Inhibitoren. Die Schwefelkomponente reagiert dabei mit den entstandenen Hydroperoxiden zu einem unlöslichen Feststoff, wodurch die Kettenfortpflanzung und damit die Alkanoxidation verlangsamt wird (s. **Gl. 35**).



Die Thiophenderivate weisen dabei jedoch im Vergleich zu Sulfiden, Disulfiden und Thiolen bezüglich der Inhibition die geringsten Reaktivitäten auf [82]. Dies erklärt, warum die Autoxidation in den Pervaporationsexperimenten trotz der Anwesenheit der Schwefelkomponenten stattfindet und möglicherweise auch, warum das Auftreten der Partikel erst bei höheren Temperaturen stattfindet.

5.10.3 Reproduzierbarkeit

Katarzynski [17] bestimmte im Rahmen ihrer Dissertation die Messunsicherheiten bezüglich des Flusses und des Anreicherungsfaktors. Für den Fluss wurde dabei eine mittlere Messunsicherheit von ca. 10 % gefunden, während die des Anreicherungsfaktors mit ca. 4 % angegeben wurde. Die in dieser Arbeit beobachteten Abweichungen hinsichtlich des Anreicherungsfaktors, beispielsweise hervorgerufen durch Schwankungen in der Feedkonzentration, liegen im Bereich dieses Fehlers.

5.10.3.1 Reproduzierbarkeit bei Einsatz verschiedener Apparaturen

Um den Einfluss der Pervaporationsapparatur auf die erhaltenen Messergebnisse zu untersuchen, wurden Vergleichsmessungen an zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Apparatur 1 bezeichnet den Aufbau mit dem in dieser Arbeit die Messungen durchgeführt wurden und Apparatur 2 ist das Equipment von Katarzynski [17]. Beiden Apparaturen liegt der gleiche Aufbau zugrunde, so dass das Schema in **Abb. 30** auf beide Messanordnungen anzuwenden ist. Die Unterschiede bestehen lediglich in der Verwendung unterschiedlicher Reglerelemente.

Die Pervaporationsmessungen wurden mit einer Toluol (20 Gew. %)/*iso*-Octan Mischung und unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen bei 80 °C durchgeführt. Die Messergebnisse sind in **Tab. 36** zusammengefasst.

Tab. 36: Abweichung der Messergebnisse, gemessen an zwei verschiedenen Apparaturen

	Anreicherungsfaktor β	Fluss J [$\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$]
Apparatur 1	3,6	4,2
Apparatur 2 [17]	3,3	4,2

Anhand der erhaltenen Messdaten ist der Einfluss unterschiedlicher Apparaturen auf das Trennverhalten als gering anzusehen. Beide Messanordnungen zeigen mit $4,2 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ einen identischen Fluss. Die Anreicherungs faktoren zeigen eine Abweichung von ihrem Mittelwert von ca. 4 %.

5.10.3.2 Reproduzierbarkeit bei Einsatz verschiedener Membransamples

Um die Abweichungen des Trennverhaltens an derselben Apparatur, jedoch unter Einsatz verschiedener Membranproben zu untersuchen, wurden vergleichende Messungen mit

6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen durchgeführt. Dabei wurden Membranen, hergestellt aus unterschiedlichen Copolyimidchargen eingesetzt, da davon ausgegangen wurde, dass dadurch die maximal zu erwartende Abweichung beobachtet wird. Als Feedmischung diente Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan, wobei der Benzothiophen Gehalt einer Schwankung von $\pm 0,05$ Gew.% unterworfen war. Abb. 59 gibt die erhaltenen Ergebnisse bezüglich des Flusses und des Anreicherungsfaktors β wieder. Die Membranen 1 und 2 sind dabei 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Copolyimide, hergestellt aus den Copolyimidchargen PI 2 beziehungsweise PI 12.

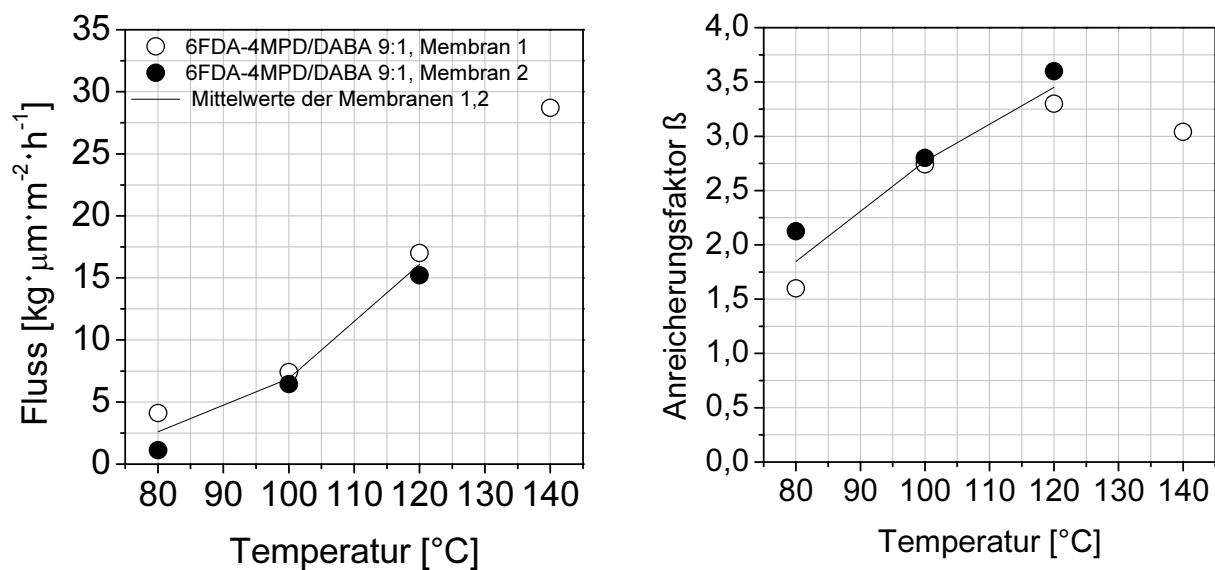


Abb. 59: Temperaturabhängige Reproduktionstests für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen aus unterschiedlichen Membranchargen (Membran 1: PI 2; Membran 2: PI 12), Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan, Permeatdruck: 19-25 mbar

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Membran 1 wurden die Pervaporations-experimente mit Membran 2 bereits bei 120 °C beendet, da bei der ersten Messung oberhalb dieser Temperatur die in **Kap. 5.10.2** erwähnte Bildung von Feststoffpartikeln auftrat.

Insgesamt lässt sich für Membran 2 eine leichte Steigerung des Flusses bei niedrigerem Anreicherungsfaktor β beobachten. Die Messungen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit mit einer maximalen Abweichung vom Mittelwert von $\pm 4,4$ % für den Anreicherungsfaktor und $\pm 7,5$ % für den Fluss. Die Messungen bei 80 °C wurden hierbei nicht berücksichtigt, da auf Grund der geringen Flüsse die Abweichungen erfahrungsgemäß höher sind.

5.10.4 Einfluss der Temperatur auf das Trennverhalten

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen Pervaporationsexperimente wurde mit zunehmender Temperatur eine Erhöhung des Flusses und des Anreicherungsfaktors β beobachtet. In **Abb. 60** ist dieses Verhalten exemplarisch für eine 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran (PI 2) und der Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan Mischung in einem Temperaturintervall zwischen 80 °C und 140 °C dargestellt.

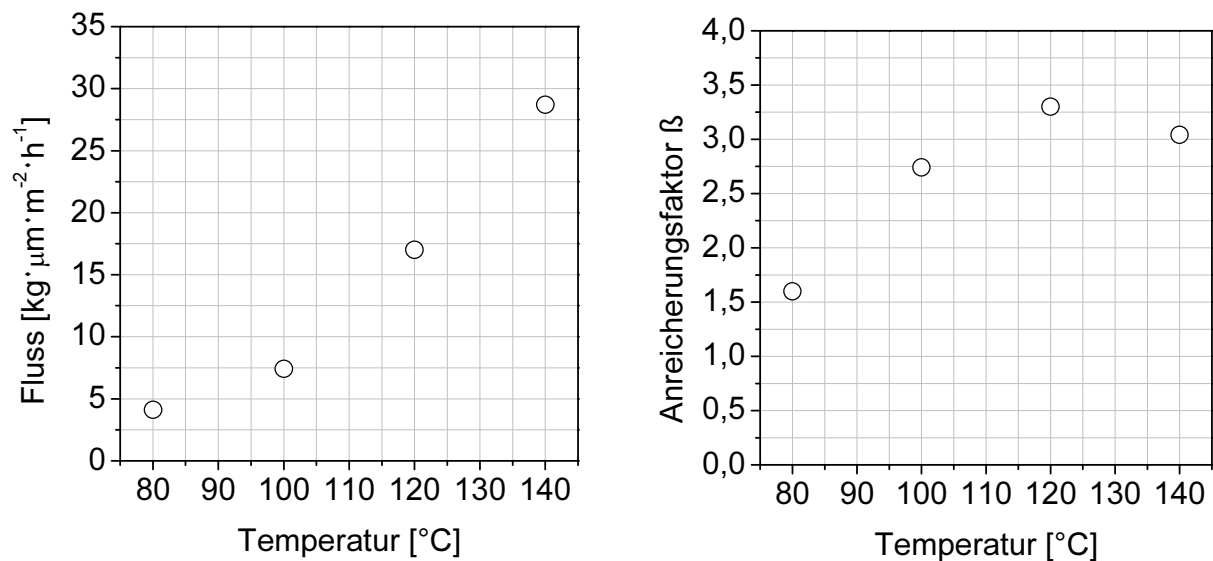


Abb. 60: Temperaturabhängige Pervaporationsmessung: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 2), Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan, Permeatdruck: 19-25 mbar

Bezüglich des Flusses wird hier ein nahezu exponentieller Verlauf beobachtet, wobei dieser von $4,1 \text{ kg} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ bei 80 °C auf $28,7 \text{ kg} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ bei 140 °C steigt. Dieses Verhalten kann zum einen durch die mit Erhöhung der Temperatur eintretende Steigerung der Kettenbeweglichkeit (s. **Kap. 5.6.2**) aber auch durch die gesteigerte Beweglichkeit der sorbierten niedermolekularen Komponenten erklärt werden.

Der Anreicherungsfaktor β nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur zu. Dieses Verhalten widerspricht den meisten in der Literatur beschriebenen Beobachtungen [72, 83], wo mit zunehmender Temperatur häufig eine Verminderung der Selektivitäten erhalten wurde. Ren [84] untersuchte beispielsweise das Pervaporationsverhalten von Benzol (50 Gew. %)/Cyclohexan Mischungen und unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 4:1 Membranen in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit steigender Temperatur nahm die Selektivität α von 4,9 bei 60 °C auf 3,1 bei 110 °C ab. Bei dem Vergleich mit Literaturdaten ist jedoch zu beachten, dass die eingesetzten Feedmischungen ausschließlich aus einkernigen Aromaten und kurzkettigen C6-Aliphaten beziehungsweise C6-Cycloaliphaten bestanden. Katarzynski [17] untersuchte im Rahmen ihrer Dissertation das Permeationsverhalten von Naphthalin (5 Gew. %) und

n-Decan unter Einsatz verschiedener 6FDA-4MPD/DABA Membranen. Dabei wurde ebenfalls eine zunehmende Anreicherung der aromatischen Komponente mit steigender Temperatur beobachtet, so dass dieses Verhalten typisch für Mischungen aus mehrkernigen Aromaten und langkettigen Aliphaten zu sein scheint.

Auffallend an der in **Abb. 60** dargestellten Messreihe ist der bei 140 °C erhaltene Wert für den Anreicherungsfaktor β . Hier scheint zunächst eine Verringerung der Anreicherung stattzufinden. Unter Einbeziehung des in Kap. 5.10.3.2 ermittelten Fehlers von $\pm 4,4$ % ist hinsichtlich der Anreicherungsfaktoren bei 120 °C und 140 °C der Unterschied jedoch nicht signifikant. Ab 120 °C würde sich bezüglich des Anreicherungsfaktors demnach ein Plateau andeuten. Auch dieses Verhalten wurde von Katarzynski bei den Experimenten mit Naphthalin (5 Gew.%) / *n*-Decan beobachtet.

Da sich aber zwischen 120 °C und 140 °C die in **Kap. 5.10.2** erwähnten Feststoffpartikel bildeten, die sich dann möglicherweise auf der Membranoberfläche abgesetzt haben, könnte die Abnahme des Anreicherungsfaktors bei dieser Temperatur auch durch die Zersetzung bedingt sein.

5.10.5 Einfluss der Polymerstruktur auf das Trennverhalten

Um den Einfluss der Polymerstruktur auf das Trennverhalten von Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan Mischungen zu untersuchen, wurden Copolyimide mit unterschiedlichen Diamin Monomeren synthetisiert. Die Pervaporationsexperimente wurden auch hier innerhalb eines Temperaturintervalls von 80 °C und 120 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 61** vergleichend für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen dargestellt.

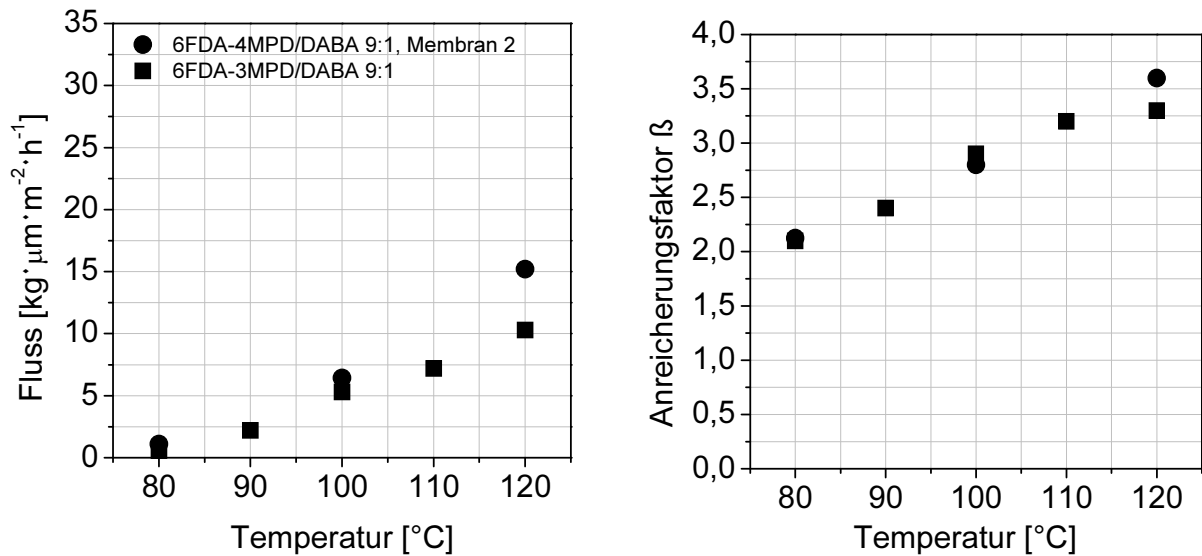


Abb. 61: Temperaturabhängiger Einfluss der Polymerstruktur von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (PI 12) und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (PI 13) Membranen, Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan, Permeatdruck: 19-25 mbar

Bei 120 °C werden für die 6FDA-3MPD/DABA 9:1 und die 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran unterschiedliche Flüsse von $10.3 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ beziehungsweise $15.2 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ beobachtet. Bei 110 °C und niedrigeren Temperaturen, werden jedoch sowohl bezüglich des Flusses als auch bezüglich des Anreicherungs-faktors β nahezu identische Werte erhalten. Da die Abweichung zwischen den Flüssen der 6FDA-3MPD/DABA 9:1 und 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen bei 120 °C einen Wert von 19 % annimmt und daher nicht mehr im Bereich des Fehlers liegt, kann bei dieser Temperatur demnach ein Effekt der Polymerstruktur beobachtet werden. Durch die zusätzliche Methylgruppe des 4MPD ist in der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran das freie Volumen im Vergleich zur 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran erhöht (s. **Kap. 5.8.2**), was zu einer verbesserten Diffusion der sorbierten Komponenten und damit einer Steigerung des Flusses führt.

Bezüglich des Anreicherungs-faktors liegt die Abweichung bei 120 °C innerhalb des Fehlers, so dass hier über den gesamten Temperaturbereich keine Differenz in den Trennverhalten der beiden Membrantypen zu beobachten ist.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Unterschiede in der Polymerstruktur bei den in dieser Arbeit untersuchten Membrantypen keinen signifikanten Einfluss auf das Trennverhalten nehmen. Diese Beobachtung korreliert mit den in **Kap. 5.6.2** und **Kap. 5.10.1** beschriebenen Ergebnissen der E-Modul Untersuchungen und Quellungsexperimente.

5.10.6 Einfluss des Permeatdrucks auf das Trennverhalten

Es ist allgemein bekannt, dass bei gleich bleibendem Feeddruck eine Veränderung des Permeatdruckes die Triebkraft beeinflusst und diese Veränderung damit einen entscheidenden Faktor für das erreichte Trennverhalten in der Pervaporation darstellt [85]. Im industriellen Einsatz ist jedoch ein niedriger Permeatdruck stets mit hohem Energieaufwand verbunden [86]. Der Einfluss des Permeatdruckes und die sich dadurch ergebenden Änderungen im Trennverhalten sind daher, insbesondere bei Einsatz niedriger und mittlerer Permeatdrücke, von besonderem Interesse.

Aus den genannten Gründen wurden Pervaporationsexperimente mit der Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan Mischung und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen bei 100 °C und 120 °C durchgeführt. Die Permeatdrücke variierten dabei zwischen 19 und 25 mbar beziehungsweise 39 und 45 mbar (s. **Abb. 62**).

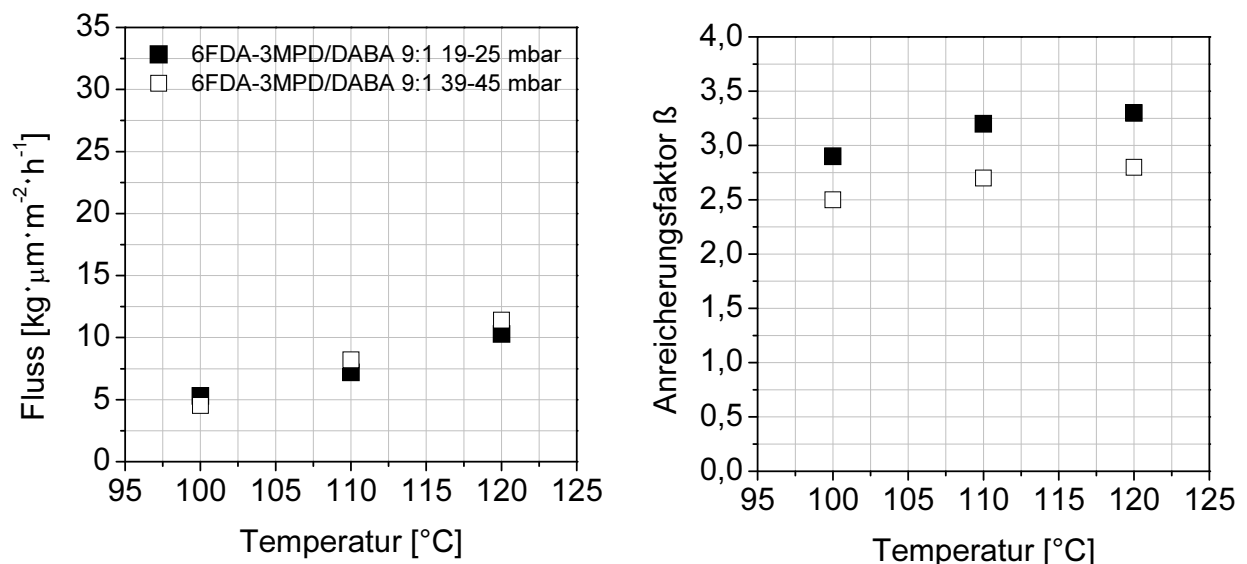


Abb. 62: Temperaturabhängiger Einfluss des Permeatdruckes bei Einsatz von 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (PI 13) Membranen, Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan, Permeatdruck: 19-25 mbar und 39-45 mbar

Wie in **Abb. 62** gezeigt, hat die Erhöhung des Permeatdruckes von 19-25 mbar auf 39-45 mbar bezüglich des Flusses keinen signifikanten Effekt. Hinsichtlich des Anreicherungs faktors wird mit steigendem Permeatdruck tendenziell eine leichte Reduktion beobachtet, wobei diese maximal 15,6 % beträgt. Trotz dieses relativ geringen Effektes, sollte bei einem späteren Einsatz der untersuchten Membrantypen in der Entschwefelung von Flugturbinenkraftstoffen, der Permeatdruck so niedrig wie möglich gehalten werden.

5.10.7 Einfluss der schwefelhaltigen Aromaten auf das Trennverhalten

Wie bereits in **Kap. 2.1** erwähnt, liegen neben Benzothiophen vor allem dessen methylierten Derivate in Kerosin und Flugturbinenkraftstoffen vor. Als Vertreter der alkylierten Benzothiophene wurde in den Pervaporationsexperimenten das 2,3-Dimethylbenzothiophen eingesetzt. Als zweite Mischungskomponente wurde, wie in den Pervaporationsexperimenten mit Benzothiophen, *n*-Dodecan als aliphatische Komponente eingesetzt. Der durchschnittliche Gehalt des 2,3-Dimethylbenzothiophens lag bei $0,27 \pm 0,02$ Gew. %.

Da, wie in **Kap. 5.10.5** gezeigt, im Vergleich der Trenneigenschaften von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen kaum Unterschiede festzustellen waren, dienten in den Pervaporationsexperimenten mit 2,3-Dimethylbenzothiophen lediglich 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Copolyimide als Membranmaterialien. Auf Grund der bereits diskutierten Zersetzung der Feedmischung, wurden die Untersuchungen bei 115°C beendet. In **Abb. 63** finden sich die Trenndaten der 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew. %)/*n*-Dodecan Mischung und die der Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan Mischung im Vergleich.

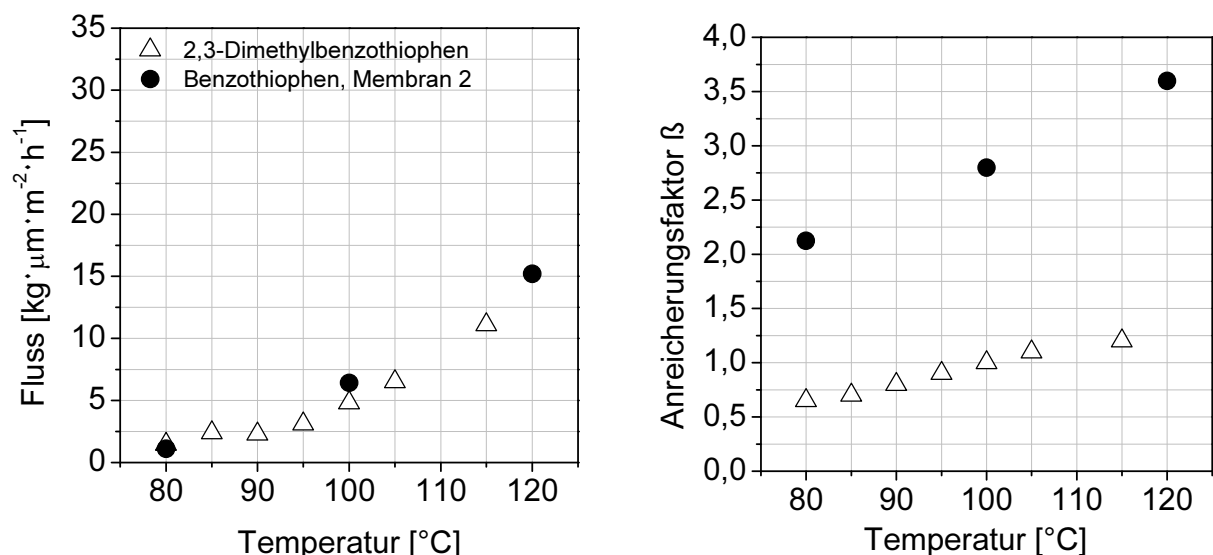


Abb. 63: Temperaturabhängige Pervaporationsexperimente mit 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew. %)/*n*-Dodecan (PI 16) und Benzothiophen (0,25 Gew. %)/*n*-Dodecan (PI 12), 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Permeatdruck: 19-25 mbar

Hinsichtlich des Flusses werden keine signifikanten Unterschiede zwischen den untersuchten Mischungen gefunden. Ein ähnliches Verhalten wurde von Li et al. [31]

beobachtet, die den Einfluss von verschiedenen Schwefelkomponenten, wie beispielsweise Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen auf das Trennverhalten von vernetzten PDMS/PEI Komposit Membranen untersuchten (s. **Abb. 8**). Dieses Verhalten kann möglicherweise durch den geringen Anteil der aromatischen Komponenten erklärt werden, so dass der Fluss durch das *n*-Dodecan dominiert wird. Bezüglich des Anreicherungsfaktors wird beim Benzothiophen bereits bei 80 °C eine deutliche Anreicherung von $\beta = 2,1$ beobachtet wird, während bei dieser Temperatur hinsichtlich des 2,3-Dimethylbenzothiophens mit einem β von 0,65 eine Abreicherung stattfindet. Trotz einer Zunahme des 2,3-Dimethylbenzothiophen Gehaltes im Permeat mit der Temperatur, wird bei 115 °C lediglich eine leichte Anreicherung ($\beta = 1,2$) dieses Aromaten erreicht.

Die Unterschiede zwischen Benzothiophen und 2,3-Dimethylbenzothiophen bezüglich ihrer Anreicherung lassen sich durch die beiden zusätzlichen Methylgruppen des 2,3-Dimethylbenzothiophens erklären. Da die Löslichkeit chemisch äquivalenter, niedermolekularer Komponenten generell mit ihrer Größe und ihren Siedepunkten zunimmt [87], ist hier die eingeschränkte Diffusion des methylierten Aromaten ausschlaggebend.

5.10.8 Berechnung der Aktivierungsenergien

Wie bereits in **Kap. 5.10.4** erläutert, wird bei den meisten Pervaporationsuntersuchungen von Aromaten/Aliphaten und glasartigen Polymeren mit zunehmender Temperatur eine Erhöhung des Flusses bei gleichzeitiger Erniedrigung der Selektivität beobachtet. Hierbei wurden für die aromatische Komponenten, wie beispielsweise Toluol, immer niedrigere Aktivierungsenergien berechnet, als für die aliphatischen Komponenten. Daraus resultiert, dass durch die Erhöhung der Temperatur die Permeation der aliphatischen Komponente in stärkerem Maße erhöht wird, als die der aromatischen Komponente, was einen Verlust der Selektivität zur Folge hat [72, 83]. Bei den von Ren durchgeführten temperaturabhängigen Pervaporationsexperimenten mit Benzol (50 Gew.%)/Cyclohexan Mischungen und unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 4:1 Membranen wurden beispielsweise Aktivierungsenergien von 27 und 36 kJ·mol⁻¹ für Benzol beziehungsweise Cyclohexan berechnet [84].

Um die Aktivierungsenergien E_a der Permeation von Benzothiophen und *n*-Dodecan beziehungsweise 2,3-Dimethylbenzothiophen und *n*-Dodecan zu bestimmen, wurden die jeweiligen Partialflüsse gegen die reziproke Temperatur in Kelvin aufgetragen (**Abb. 64**). Dabei zeigten sowohl die Partialflüsse der Benzothiophen (0,25 Gew.%)/*n*-Dodecan Mischung (Membran 1) als auch die der 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew.%)/*n*-Dodecan Mischung eine lineare Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius [46]:

$$J = J_0 \cdot \exp(-E_J/RT)$$

Gl. 36

mit J_0 als Pre-exponentiellen Faktor, E_J als Aktivierungsenergie der Permeation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R als Gaskonstante ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und T als Temperatur (K).

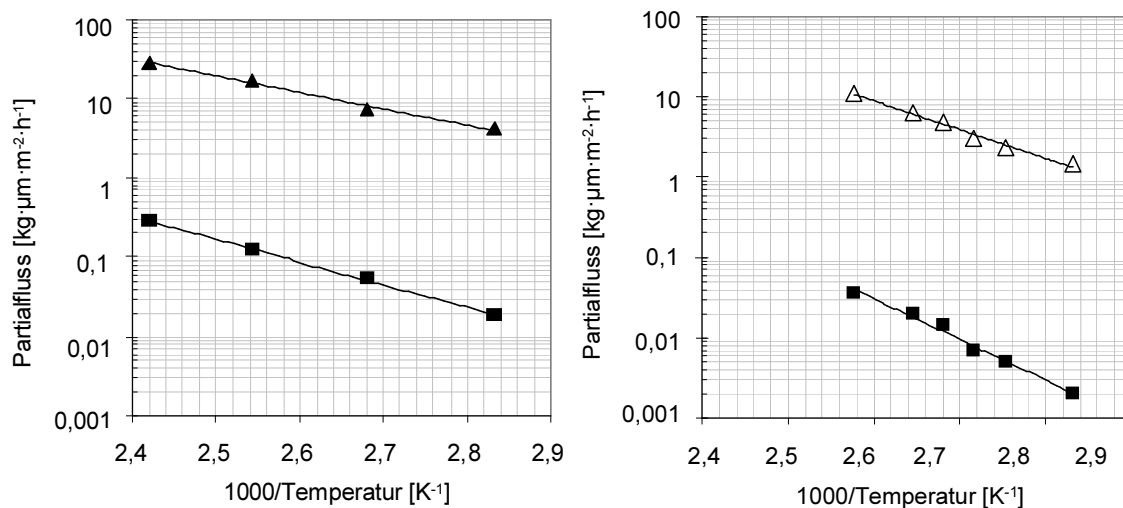


Abb. 64: Temperaturabhängigkeit der Partialflüsse von Benzothiophen (▲) und *n*-Dodecan (■) (Membran 1, links) und 2,3-Dimethylbenzothiophen (△) und *n*-Dodecan (■) (rechts), 6FDA-4MPD/DABA 9:1

Die berechneten Aktivierungsenergien belaufen sich bei der Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung auf $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für Benzothiophen und $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für *n*-Dodecan. Bezüglich der 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung wurden Aktivierungsenergien von $97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für das 2,3-Dimethylbenzothiophen beziehungsweise *n*-Dodecan gefunden. Im Gegensatz zu den oben genannten Untersuchungen wurden bei den hier eingesetzten Mischungen demnach für die aromatische Komponente höhere Aktivierungsenergien, als für die aliphatische Komponente gefunden. Dieses Verhalten lässt sich durch die Größe und Starrheit der eingesetzten Aromaten begründen. Mit Zunahme der Temperatur wird daher die Permeation der aromatischen Komponenten stärker erhöht als die des *n*-Dodecans, was zu der beobachteten Erhöhung des Anreicherungsfaktors führt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Untersuchungen von Katarzynski [17] überein, bei denen mit der Temperatur eine Verbesserung der Anreicherung von Naphthalin erreicht wurde. Die Berechnungen der Aktivierungsenergien von Naphthalin und *n*-Decan bezüglich der Permeation durch eine unvernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran zeigten auch hier für den Aromaten eine höhere Aktivierungsenergie als für den Aliphaten.

In **Tab. 37** sind die Aktivierungsenergien dieser Arbeit und einige Literaturdaten nochmals vergleichend aufgetragen. Die bei der Berechnung der Aktivierungsenergien der

Naphthalin/*n*-Decan Mischung erhaltenen Regressionsgeraden wiesen keine gute lineare Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius auf. Hier kann folglich nur eine Tendenz betrachtet werden, da die Werte der Aktivierungsenergien mit großem Fehler behaftet sind. Die Ergebnisse von Katarzynski werden daher nicht in der Tabelle aufgeführt.

Mischung	Membranmaterial	Temperaturbereich [°C]	Aktivierungsenergien der Einzelkomponenten [kJ·mol ⁻¹]	
			Aromat	Aliphat
Benzothiophen (0,25 Gew.%) / <i>n</i> -Dodecan	6FDA-4MPD/DABA 9:1	80-140	54	40
2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew.%) / <i>n</i> -Dodecan	6FDA-4MPD/DABA 9:1	80-115	97	69
Benzol (50 Gew.%) /Cyclohexan	6FDA-4MPD/DABA 4:1	60-110	27	36 [84]
Benzol (60 Gew.%) /Cyclohexan	DSDA-DABC/DDBT ¹	50-78	47	55 [88]
Benzol ² /Cyclohexan	BP-3MPD/PD ³ (3/1)	25-70	22	30 [78]
Benzol ² /Cyclohexan	Phosphorylierte BPDA-TrMPD ^{4,5}	50-78	37	51-58 [72]
Benzol ² /Cyclohexan	DSDA-DDBT ⁶	40-78	50	~ 70 [83]
Toluol 60 (Gew.%) / <i>iso</i> -Octan	DSDA-DDBT ⁶	40-78	38	62 [83]

1: DSDA: 3,3',4,4'-Diphenylsulphontetracarboxyldianhydrid; DABC: *trans*-4,4'-diaminodibenzo-18-Krone-6; DDBT: 2,8(6)-Dimethyl-3,7-Diaminobenzothiophen-5,5-Dioxid

2: keine genauen Angaben zum Aromaten Gehalt

3: BP: 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxyldianhydrid; 3MPD: 2,4,6-Trimethyl-1,3- Phenylendiamin; PD: 1,3-Phenylendiamin

4: BPDA: 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxyldianhydrid; TrMPD: 2,4,6-Trimethyl-1,3- Phenylendiamin

5: keine genauen Angaben zum Phosphorylierungsgrad

6: DSDA: 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarboxyldianhydrid; DDBT: Dimethyl-3,7-Diaminobenzothiophen-5,5'-Dioxid

Tab. 37: Vergleich der in dieser Arbeit berechneten Aktivierungsenergien mit Literaturdaten

Auffallend an den berechneten Aktivierungsenergien der Benzothiophen/*n*-Dodecan und 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischungen ist die Tatsache, dass der Wert für das 2,3-Dimethylbenzothiophen weitaus höher liegt als der des Benzothiophens. Dieses Verhalten lässt sich auf die sterisch weitaus anspruchsvollere Struktur des 2,3-Dimethylbenzothiophens zurückführen. Hier könnten zukünftig Membranmaterialien eingesetzt werden, die ein hohes freies Volumen aufweisen, damit die Permeation des 2,3-Dimethylbenzothiophens erleichtert und dessen Aktivierungsenergie herabgesetzt wird. Somit könnte auch in dem Temperaturbereich, der im Rahmen dieser Arbeit in den Pervaporationsexperimenten untersucht wurde, eine bessere Anreicherung stattfinden.

6 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Pervaporationsexperimente haben gezeigt, dass die Abreicherung schwefelhaltiger, mehrkerniger Aromaten aus Retentatströmen prinzipiell möglich ist. Da in Fluggastturbinenkraftstoff und Kerosin neben Benzothiophen und 2,3-Dimethylbenzothiophen auch Komponenten, wie zwei- und dreifach methylierte Thiophene in signifikanten Mengen vorliegen, wären Pervaporationsexperimente mit diesen schwefelhaltigen Aromaten sinnvoll. Zusätzlich sollten die Copolyimidmembranen weiter modifiziert werden, so dass auch eine befriedigende Anreicherung des 2,3-Dimethylbenzothiophens im Permeat stattfinden kann. Zu diesem Zweck könnten die Membranen vor der Messung mit der bevorzugt sorbierenden Komponente konditioniert werden. Durch die resultierende Aufweitung des Polymergrundgerüsts könnte das 2,3-Dimethylbenzothiophen möglicherweise in höherem Maße durch das Membranmaterial permeieren, was eventuell eine Verbesserung der Anreicherung zur Folge hat. Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Trennleistung könnte der Einsatz von Copolyimidmembranen mit geringerem DABA Gehalt, wie beispielsweise ein 6FDA-4MPD/DABA 49:1 Copolyimid sein. Hier wäre erwartungsgemäß die physikalische Vernetzung der Carboxylgruppen verringert, so dass in Verbindung mit dem höheren 4MPD Gehalt, das freie Volumen der Membranmaterialien erhöht wäre.

Das Membranmaterial, welches sowohl für Benzothiophen und 2,3-Dimethylbenzothiophen als auch für die mehrfach methylierten Thiophene die besten Trenneigenschaften aufweist, könnte dann mit einer realen Fluggastturbinenkraftstoffmischung untersucht werden.

Des Weiteren sollte überprüft werden, ob die Lösungsmittel induzierte Kristallisation des Copolyimids auch während der Pervaporationsexperimente auftritt und dadurch eine Änderung des Trennverhaltens hervorgerufen wird. Da die WAXD zerstörungsfrei verläuft, könnten Membranen jeweils vor und nach den Pervaporationsexperimenten in der Röntgendiffraktometrie untersucht werden.

Um die Sorptions- und damit die Diffusionsselektivität näher bestimmen zu können, sollten die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden zur Bestimmung der Sorptionsselektivität weiter modifiziert und verbessert werden. Insbesondere bei der Methode der Gewichtsbruchänderung im geschlossenen System könnten bereits wenig aufwändige Änderungen des Versuchsaufbaus zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens beitragen. Damit wäre eine einfache Methode geschaffen, um grundlegende Einblicke in das Trennverhalten von Copolyimiden bei unterschiedlichen Mischungs-

komponenten zu erhalten. Die resultierenden Daten könnten für die Anpassung des Membranmaterials an das Trennproblem herangezogen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Latz, Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen, Dissertation, RWTH Aachen, (2008)
- [2] C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, Catal. Today, 86 (2003) 211-263
- [3] www.exxonmobile.de, Energie & Umwelt, Neue Kraftstoffqualitäten,
- [4] M. Rachner, The properties of Jet A-1 - DLR Mitteilung, Köln: DLR Deutsches Institut für Luft- und Raumfahrt e.V. 152., (1998) 98-01
- [5] M. Bernabei, R. Reda, R. Galiero, G. Bocchinfuso, Determination of total and polycyclic aromatic hydrocarbons in aviation jet fuel, J. Chromatogr., A, 985 (2003) 197-203
- [6] Environment, Canada, Sulphur in Liquid Fuels, Annual Report, (2005)
- [7] W. Wache, L. Datsevich, A. Jess, G. Neumann, Improved deep desulphurisation of middle distillates by a two-phase reactor with pre-saturator, Fuel, 85 (2006) 1483-1493
- [8] S. Velu, X. Ma, C. Song, Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents, Ind. Eng. Chem., 42 (2003) 5293-5304
- [9] Y. Wang, J. Latz, R. Dahl, J. Pasel, R. Peters, Liquid phase desulfurization of jet fuel by a combined pervaporation and adsorption process, Fuel Proc. Technol., 90 (2009) 458-464
- [10] T. G. Kaufmann, A. Kaldor, G. F. Stuntz, M. C. Kerby, L. L. Ansell, Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels, Cat. Today, 62 (2000) 77-90
- [11] E. J. Swain, Crudes processed in US refineries continue to decline in quality, Oil Gas J., 100 (2002) 40-45
- [12] E. J. Swain, US crude slate gets heavier, higher in sulfur, Oil Gas J., 89 (1991) 59-61
- [13] E. J. Swain, U.S. Refining crude slates continue towards heavier feeds, higher sulfur contents, Oil Gas J., 96 (1998) 43-47
- [14] B. Lenz, Untersuchungen zur autothermen Reformierung von Kerosin Jet A-1 zur Versorgung oxidkeramischer Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC), Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2007)
- [15] R. Peters, J. Latz, J. Pasel, D. Stolten, Desulfurization of Jet A-1 and heating oil: general aspects and experimental results, ECS Transactions, 12 (2008) 543-554
- [16] J. Latz, R. Peters, J. Pasel, L. Datsevich, A. Jess, Hydrodesulfurization of jet fuel by pre-saturated one-liquid-flow technology for mobile fuel cell applications, Chem. Eng. Sci., 64 (2008) 288-293

- [17] D. Katarzynski, Pervaporation komplexer Aromaten am Beispiel von Naphthalin/*n*-Decan-Mischungen, Dissertation, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, (2008)
- [18] H. E. A. Brüscke, N. Wynn, J. Balko, Desulphurization of gasoline by pervaporation, Aachener Membrankolloquium 2006, Aachen, Germany, 2006,
- [19] K. Duray-Swamy, Membrane desulfurization of logistic fuels for fuel cell auxiliary power units, Aviation Technical Committee Meetings of the Coordinating Research Council, Alexandria, USA, (2006)
- [20] L. Lin, Y. Kong, G. Wang, H. Qu, J. Yang, D. Shi, Selection and crosslinking modification of membrane material for FCC gasoline desulfurization, *J. Membr. Sci.*, 285 (2006) 144-151
- [21] Y. Kong, L. Lin, J. Yang, D. Shi, H. Qu, K. Xie, L. Li, FCC gasoline desulfurization by pervaporation: Effects of gasoline components, *J. Membr. Sci.*, 293 (2007) 36-43
- [22] R. Qi, C. Zhao, J. Li, Y. Wang, S. Zhu, Removal of thiophenes from *n*-octane/thiophene mixtures by pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 269 (2006) 94-100
- [23] R. Qi, Y. Wang, J. Li, C. Zhao, S. Zhu, Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 545-552
- [24] L. Wang, Z. Zhao, J. Li, C. Chen, Synthesis and characterization of fluorinated polyimides for pervaporation of *n*-heptane/thiophene mixtures, *Eur. Polym. J.*, 42 (2006) 1266-1272
- [25] R. Qi, Y. Wang, J. Li, S. Zhu, Sulfur removal from gasoline by pervaporation: The effect of hydrocarbon species, *Sep. Purif. Technol.*, 51 (2006) 258-264
- [26] R. Qi, Y. Wang, J. Chen, J. Li, S. Zhu, Removing thiophenes from *n*-octane using PDMS-AgY zeolite mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, 295 (2007) 114-120
- [27] J. Chen, J. Li, R. Qi, H. Ye, C. Chen, Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline: I. Effect of different sulfur species, *J. Membr. Sci.*, 322 (2008) 113-121
- [28] L. Lin, G. Wang, H. Qu, J. Yang, Y. Wang, D. Shi, Y. Kong, Pervaporation performance of crosslinked polyethylene glycol membranes for deep desulfurization of FCC gasoline, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 651-658
- [29] L. Lin, Y. Kong, J. Yang, D. Shi, K. Xie, Y. Zhang, Scale-up of pervaporation for gasoline desulphurization: Part 1. Simulation and design, *J. Membr. Sci.*, 298 (2007) 1-13
- [30] L. Lin, Y. Kong, K. Xie, F. Lu, R. Liu, L. Guo, S. Shao, J. Yang, D. Shi, Y. Zhang, Polyethylene glycol/polyurethane blend membranes for gasoline desulphurization by pervaporation technique, *Sep. Purif. Technol.*, 61 (2008) 293-300
- [31] J. Chen, J. Li, R. Qi, H. Ye, C. Chen, Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline I. Effect of different sulfur species, *J. Membr. Sci.*, 322 (2008) 113-121
- [32] I. Bettermann, Permeation ein- und mehrkerniger Aromaten durch vernetzte Polyimidmembranen, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, (2006)

- [33] T. Graham, On the adsorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Phil. Mag. Sci.*, 32 (1866) 401
- [34] C. Staudt-Bickel, W. J. Koros, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *J. Membr. Sci.*, 155 (1999) 145
- [35] L. M. Costello, W. J. Koros, Thermally stable polyimide isomers for membrane-based gas separations at elevated temperatures, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, 33 (1995) 135
- [36] G. Maier, Polymermembranen zur Gastrennung, *Angew. Chem.*, (1998) 3128-3143
- [37] A. Fick, *Ann. Phys. Chem.*, 94 (1955) 59
- [38] W. Xu, Donald R. Paul, W. J. Koros, Carboxylic acid containing polyimides for pervaporation separations of toluene/iso-octane mixtures, *Journal of Membrane science*, 219 (2003) 89-102
- [39] R. J. Pace, A. Datyner, Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers, 1. Theory, *J. Polym. Sci., Pol. Phys.*, 17 (1979) 437-451
- [40] H. Takeuchi, A jump motion of small molecules in glassy polymers - a molecular-dynamics simulation, *J. Chem. Phys.*, 93 (1990) 2062-2067
- [41] D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, Wiley-VCH, 1999
- [42] C. Staudt-Bickel, W. J. Koros, Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes, *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 205-214
- [43] T. M. Bogert, R. R. Renshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (1908) 1135
- [44] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acids, *J. Polym. Sci., A*, 3 (1965) 1373-1390
- [45] R. A. Dinehart, W. W. Wright, Preparation and fabrication of aromatic polyimides, *J. App. Polym. Sci.*, 11 (1967) 609
- [46] S. Matsui, D. R. Paul, pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by crosslinked poly(methyl acrylate-co-acrylic acid) membranes, *J. Membr. Sci.*, 195 (2002) 229-245
- [47] J. Z. Ren, C. Staudt-Bickel, R. N. Lichtenthaler, separation of aromatic/aliphatics with crosslinked 6FDA-based copolyimides, *Sep. Purif. Techn.*, 31 (2001) 22
- [48] H. G. Elias, Wiley-VCH, *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH, 2000
- [49] S. Thränert, Charakterisierung mikro- und mesoporöser Gläser mit Hilfe der ortho-Positronium Lebensdauer Spektroskopie, Dissertation, Universität Halle, (2008)
- [50] www.chemie.uni-duesseldorf.de/Faecher/Organische-Chemie/OC2/schmidt/research/equipment, (2008)
- [51] www.pressebox.de/attachment/45996/laserXtens_Metall_Ausschnitt1_FO.jpg (2008)

- [52] B. Hladik, Charakterisierung von Membranpolymeren für die Pervaporation, Dissertation, Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg (1996)
- [53] I. BEL Japan, BELSORP, Instruction Manual, BELSORP-aqua3, (2008)
- [54] G. B. Guthrie, D. W. Scott, W. N. Hubbard, C. Katz, J. P. McCullough, M. E. Gross, K. D. Williamson, G. Waddington, Thermodynamic properties of Furan, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 4662-4669
- [55] P. T. White, D. G. Barnard-Smith, F. A. Fidler, Vapor pressure-temperature relationship of sulfur compounds related to petroleum, Ind. Eng. Chem., 44 (1952) 1430-1438
- [56] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Aliphatic Hydrocarbons C4-C6, Chemistry data series, Vol.1, Part 6a, DECHEMA
- [57] M. Mrsevic, Nanopartikel-Komposite aus Titandioxid-Nanopartikeln und schwefelhaltigen Polyimiden für optische Anwendungen, Dissertation, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, (2009)
- [58] F. Pithan, Neuartige Copolyimidmembranen für die Pervaporation zum Einsatz in der Aromaten/Aliphaten-Trennung und der Prozesswasseraufbereitung, Dissertation, Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg (2003)
- [59] J. Wieneke, Untersuchungen zur thermischen Alterung von 6FDA-Copolyimiden, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, (2009)
- [60] Technical Datasheet, Bulletin GS-96-7: Kapton Polyimide Film, Du Pont, (1996)
- [61] Technical Datasheet, Du Pont Kapton HN, Du Pont, (2006)
- [62] S. H. Hsiao, C. F. Chang, Synthesis and properties of aromatic polyamides based on non-, methyl-, and phenyl-substituted 4,4'-Bis(1,4-phenylenedioxy)dibenzoic acids, J. Polym. Sci., A, 34 (1996) 1433-1441
- [63] S. Banerjee, M. K. Madhra, V. Kute, Polyimides 6: Synthesis, characterisation, and comparison of properties of novel fluorinated poly(ether imides), J. App. Polym. Sci., 93 (2004) 821-832
- [64] B. Tieke, Makromolekulare Chemie, Wiley-VCH, 2005
- [65] J. Brandrup, E. H. Immergut, J. W. Sons, Polymer Handbook, 2. Edition, John Wiley & Sons, New York, 1975
- [66] M. Wessling, S. Schoeman, Th. van der Boomgaard, C. A. Smolders, Plasticization of gas separation membranes, Gas Sep. Purif., 5 (1991) 222-228
- [67] K. Rätzke, Lehrstuhl für Materialverbunde, Universität Kiel, persönliche Mitteilung, (2009)
- [68] C. J. Wolf, J. A. Bornmann, M. A. Grayson, Absorption of Toluene in Poly(aryl-ether-ether-ketone), J. Polym. Sci., B, 30 (1992) 113-126
- [69] D. S. Kalika, J. C. Nickell, R. K. Krishnaswamy, B. F. Barton, Dynamic relaxation behavior of solvent-crystallized poly(ether ether ketone), J. Polym. Sci., B, 32 (1994) 759-770

- [70] C. J. Wolf, J. A. Bornmann, M. A. Grayson, D. P. Anderson, solvent-induced crystallinity in poly(aryl-ether-ether-ketone) [PEEK], J. Polym. Sci., B, 30 (1991) 251-257
- [71] J. L. McPeak, solvent-induced crystallization of poly(ether ether ketone), Dissertation, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, (1999)
- [72] K. Okamoto, H. Wang, T. Ijyuin, S. Fujiwara, K. Tanaka, H. Kita, Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through crosslinked membranes of polyimide with pendant phosphonate ester groups, J. Membr. Sci., 157 (1999) 97-105
- [73] S. K. Ritter, B. K. Hill, M. A. Odian, J. Dai, R. E. Nofle, G. L. Gard, Synthesis and characterization of thiophenes with fluorinated substituents, J. Fluor. Chem., 93 (1999) 73-79
- [74] J. Wieneke, Persönliche Mitteilung, (2009)
- [75] D. Meister, Firma Rubotherm, persönliche Mitteilung, (2008)
- [76] Y. Cen, Untersuchungen zur Pervaporation, Sorption und Diffusion niedermolekularer Stoffe in Polymermembranen, Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, (1993)
- [77] Y. Liu, C. Pan, M. Ding, J. Xu, Gas permeability and permselectivity of polyimides prepared from phenylenediamines with methyl substitution at the ortho position, Polym. Int., 48 (1999) 832-836
- [78] N. Tanihara, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Pervaporation of organic liquid mixtures through membranes of polyimides containing methyl-substituted phenylenediamine moieties, J. Membr. Sci., 95 (1994) 191-169
- [79] B. D. Boss, R. N. Hazlett, n-Dodecan Oxidation-Elucidation by Internal Reference Techniques, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 14 (1975) 135-138
- [80] E. G. Jones, L. M. Balster, W. J. Balster, thermal stability of Jet-A fuel blends, Energy Fuels, 10 (1996) 509-515
- [81] K. T. Reddy, N. P. Cernansky, degradation mechanisms of n-dodecane with sulfur and nitrogen dopants during thermal stressing, J. Prop. Pow, 5 (1989) 6-13
- [82] G. F. Bolshakov, The Effect of organic sulfur compounds on oxidation processes of hydrocarbon fuels, J. Sulf. Chem., 7 (1987) 379-392
- [83] J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, The pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membranes to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures, J. Membr. Sci., 132 (1997) 97-108
- [84] R. N. Lichtenthaler, C. Staudt, J. Ren, persönliche Mitteilung, (1999)
- [85] B. K. Dutta, W. C. Ji, S. K. Sikdar, Pervaporation: Principles and Applications, Sep. Purif. Methods, 25 (1996-97) 131-224
- [86] F. Lipnizki, S. Hausmanns, P. Ten, R. Field, G. Laufenberg, Organophilic pervaporation: prospects and performance, Chem. Eng. J., 73 (1999) 113-129
- [87] C. E. Rogers, J. Comyn, polymer permeability, Chapman & Hall, 1994

- [88] L. Yang, Y. Kang, Y. Wang, L. Xu, H. Kita, K. Okamoto, Synthesis of crown ether-containing copolyimides and their pervaporation properties to benzene/cyclohexane mixtures, *J. Membr. Sci.*, 249 (2005) 33-39

8 Anhang

8.1 Verwendete Geräte und Methoden

¹H-NMR Spektroskopie:

Die Aufnahme der ¹H-NMR Spektren erfolgte über ein FT-NMR DRX 500 der Firma Bruker. Als Lösungsmittel diente THF_d₈

Gelpermeationschromatographie:

- o Universität Düsseldorf, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Arbeitskreis Prof. Ritter:

Die Molmassenbestimmungen wurden mit einem GPCmax mit integriertem VE2001 GPC Solvent/Sample Modul der Firma Viskotek durchgeführt

- o Max-Planck Institut Mainz, Arbeitskreis Festkörperchemie, Prof. Wegner

Die zur Vermessung der Molmassen verwendete GPC Anlage besteht aus der Pumpe 515 der Firma Waters, dem Autosampler Waters 717plus und der GPC-Säule SDplus. Die Säulefüllung hat eine Partikelgröße von 10 µm und eine Porösität von 10⁵ Angström. Bei dem Lichtstreuendetektor handelt es sich um den Detektor DAWN EOS (690 nm) der Firma Wyatt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Datenerfassung und –auswertung erfolgte über die WINSTRA Software.

DSC-Messungen:

Die Glasübergangstemperatur wurde am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis Prof. Ritter mit einem Mettler Toledo DSC822 bestimmt. Die Temperaturbereiche der durchgeführten Messsegmente sind im Folgenden aufgeführt:

Tab. 38: Temperaturprogramm für die DSC-Messungen

20 °C	-	200 °C
200 °C	-	20 °C
20 °C	-	450 °C
450 °C	-	20 °C
20 °C	-	450 °C

Bei allen Messsegmenten betrug die Heizrate 20 °C/min. Die letzte Aufheizkurve wurde zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur herangezogen.

Zug-Dehnungs-Experimente:

Die Zugversuche wurden an einer Zugprüfmaschine des Modells Zwicky 2.5N der Firma Roell mit angeschlossener Wärmekammer durchgeführt. Die Zuggeschwindigkeit betrug 10 mm/min.

Weitwinkelröntgendiffraktometrie:

Die WAXD Experimente wurden am Lehrstuhl für Materialverbunde der technischen Fakultät, Universität Kiel durchgeführt und ausgewertet. Bei dem Gerät handelte es sich um ein Seifert XRD 3000 Pulverdiffraktometer (Cu $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0,154$ nm).

Gaschromatographie:

Die Gaschromatographische Analyse der Gewichtsprozente des Benzothiophens beziehungsweise des 2,3-Dimethylbenzothiophens in den Feed- und Permeatproben wurde mit dem GC 2010 der Firma Shimadzu durchgeführt. Als Detektor diente ein Flammenionisationsdetektor. Das Trennmedium der unpolaren Säule der Firma SGE ist PDMS mit 5% Phenylpolysiloxan Anteil. Sowohl bei der Benzothiophen/*n*-Dodecan als auch bei der 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung betrug das Injektionsvolumen 0,2 μ l, die Splittemperatur lag bei 230 °C. Für beide Mischungen wurde das gleiche Temperaturprogramm eingesetzt. Dabei wurde die Temperatur zunächst von 30 °C mit 13 °C/min auf 100 °C erhöht. Die Temperatur wurde für 1,3 min konstant gehalten und anschließend mit 50 °C/min auf 250 °C gesteigert. Die Temperatur wurde für 3 min gehalten. Für die Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung wurde ein Splitverhältnis von 50:1 und für die 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung ein Splitverhältnis von 100:1 eingesetzt.

8.2 Copolyimidsynthesen

8.2.1 Verwendete Substanzen und deren Reinigung

Substanz	Bezugsfirma	Reinheit	Reinigung
Feedkomponenten			
Benzothiophen	Merck	$\geq 98 \%$	-
2,3-Dimethylbenzothiophen	Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster	99 %	-
<i>n</i> -Dodecan	Merck	$\geq 99 \%$	-

Monomere			
6FDA	Lancaster	99 %	Sublimation im Vakuum (0,1 mbar), 215 °C Ölbadtemperatur
4MPD	Fluka	> 99 %	Sublimation im Vakuum (0,1 mbar), 100 °C Ölbadtemperatur
3MPD	Aldrich	96 %	Sublimation im Vakuum (0,1 mbar), 75 °C Ölbadtemperatur
DABA	Merck	≥ 99 %	Sublimation im Vakuum (0,1 mbar), 195 °C Ölbadtemperatur
Lösungsmittel			
DMAc	Merck	> 99 %	8 Stunden unter Rückfluss über Calciumhydrid kochen, Destillation mit ca. 500 ml Vorlauf
THF	VWR Prolabo	99,5 %	

8.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Copolyimide

Ansatz:

Die Einwaagen der in den Copolyimidsynthesen eingesetzten Chemikalien können den Ansatz Tabellen in **Kap. 8.2.3** entnommen werden.

Durchführung:

Die folgende Synthesevorschrift bezieht sich auf eine Ansatzgröße von 4 mmol Polymer und ein 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Copolyimid und gilt exemplarisch für alle synthetisierten Copolyimide.

Die gesamte Synthese findet unter Stickstoffatmosphäre statt. Dazu wird ein Schlenkkolben mit einer Stickstoffzuführung und einem Blasenähler versehen. Es werden ausschließlich Neodym Rührfische eingesetzt, die zusammen mit dem Schlenkkolben im Vorfeld der Synthese für mindestens 20 min ausgeheizt werden. Danach werden 0,5913 g (3,6 mmol) 4MPD und 0,0609 g (0,4 mmol) DABA im Stickstoffgegenstrom vorgelegt und in 3 ml DMAc gelöst. Nachdem sich die Diamine vollständig gelöst haben, werden im Stickstoffgegenstrom 1,7770 g 6FDA hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird mit weiteren 4 ml DMAc verdünnt.

Die Lösung wird zur Bildung der Polyamidsäure über Nacht gerührt. Am nächsten Tag liegt eine hochviskose, farblose bis goldgelbe Masse vor, die mit 7 ml DMAc verdünnt wird.

Für die Imidisierung wird der Lösung eine Mischung aus 1,66 ml (12 mmol) Triethylamin und 1,13 ml (12 mmol) Essigsäureanhydrid hinzugefügt und es wird für 30 min bei 120 °C Ölbadtemperatur unter Rückfluss gekocht. Im Anschluss lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, um sie schließlich in ca. 600 ml Fällungsbad, bestehen aus Wasser und Ethanol im Verhältnis 50/50 auszugießen. Es werden weiße spiralartige Copolyimidfäden erhalten, welche abgefiltert und in einem Mixer zerkleinert werden. Das so entstandene Pulver wird drei Mal mit Ethanol gewaschen. Das Produkt wird anschließend mit Aluminiumfolie abgedeckt über Nacht stehen gelassen und im Folgenden für 3 Tage bei 80 mbar und 150 °C getrocknet.

8.2.3 Ansatz Tabellen der synthetisierten Copolyimide

In den Ansatz Tabellen finden sich analog zur Synthesvorschrift die Einwaagen für 4 mmol Ansätze.

6FDA-4MPD/DABA 9:1

	Molmasse [g/mol]	Anteile	Stoffmenge [mmol]	Einwaage [g]	V [ml]
6FDA	444,25	10	4,0	1,7770	
4MPD	164,25	9	3,6	0,5913	
DABA	152,15	1	0,4	0,0609	
Triethylamin	101,19	30	12	1,214	1,66
Acetanhydrid	102,09	30	12	1,08	1,13
DMAc					~ 15

6FDA-4MPD/DABA 19:1

	Molmasse [g/mol]	Anteile	Stoffmenge [mmol]	Einwaage [g]	V [ml]
6FDA	444,25	20	4,0	1,7770	
4MPD	164,25	19	3,6	0,6242	
DABA	152,15	1	0,4	0,0304	
Triethylamin	101,19	60	12	1,214	1,66
Acetanhydrid	102,09	60	12	1,08	1,13
DMAc					~ 15

6FDA-3MPD/DABA 9:1

	Molmasse [g/mol]	Anteile	Stoffmenge [mmol]	Einwaage [g]	V [ml]
6FDA	444,25	10	4,0	1,7770	
3MPD	150,22	9	3,6	0,5408	
DABA	152,15	1	0,4	0,0609	
Triethylamin	101,19	30	12	1,214	1,66
Acetanhydrid	102,09	30	12	1,08	1,13
DMAc					~ 15

6FDA-4MPD/DABA 19:1

	Molmasse [g/mol]	Anteile	Stoffmenge [mmol]	Einwaage [g]	V [ml]
6FDA	444,25	20	4,0	1,7770	
3MPD	150,22	19	3,6	0,5708	
DABA	152,15	1	0,4	0,0304	
Triethylamin	101,19	60	12	1,214	1,66
Acetanhydrid	102,09	60	12	1,08	1,13
DMAc					~ 15

8.2.4 Herstellen der Stammlösung und der vernetzten Membranen

Die Stoffmenge der im Polymer enthaltenen Carboxylgruppen muss zu Berechnung der benötigten Vernetzermenge bekannt sein. Zur Berechnung der Stoffmenge n der enthaltenen Carboxylgruppen wird davon ausgegangen, dass pro Wiederholungseinheit $m:n$ eine Carboxylgruppe vorhanden ist. Die molare Masse M_{m+n} einer Wiederholungseinheit berechnet sich nach **Gl. 36**

$$M_{n+m} = m(M_{6FDA} + M_{4MPD}) + n(M_{6FDA} + M_{DABA}) - 2(m + n)M_{H_2O} \quad \text{Gl. 36}$$

Aus M_{m+n} und der für die Membranherstellung benötigte Menge Polymer m_{Poly} kann der Anteil der Carboxylgruppen n_{COOH} nach **Gl. 37** berechnet werden.

$$n_{COOH} = \frac{m_{Poly}}{M_{m+n}} \quad \text{Gl. 37}$$

Durch Ansetzen einer Stammlösung, können größere Mengen an Vernetzungsreagenz und Katalysator eingewogen und damit der Wägefehler minimiert werden. In **Tab. 39** sind die Ansätze der Stammlösungen für verschieden vernetzte Copolyimide mit dem Verhältnis $m:n$ von 9:1 dargestellt.

Tab. 39: Berechnung der Stammlösung für Copolyimide mit dem Diaminverhältnis 9:1 und verschiedene Vernetzer

9:1	Molmasse [g/mol]	Äquivalent	Stoffmenge n [mmol]	m für 5 Membranen
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	190,22	0,6	0,0315	0,0300
Ethylenglycol	62,07	6	0,3152	0,0978
Butandiol	90,12	6	0,3152	0,1420
Octandiol	146,23	6	0,3152	0,2304
Dodecandiol	174,29	6	0,3152	0,3188

Bei der Herstellung der Vernetzerlösung für beispielsweise Ethylenglycol vernetzte Copolyimidmembranen mit dem Diaminverhältnis 9:1 werden 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 97,8 mg Ethylenglycol in einem 50 ml Messkolben eingewogen und mit frisch destilliertem DMAc auf 50 ml aufgefüllt.

Zur Herstellung einer vernetzten Membran werden 0,3 g des Polymers eingewogen und mit 10 ml der Stammlösung versetzt. Die Lösung wird anschließend durch eine Glasfritte in eine Edelstahlschale gegossen. Bei 80 °C wird über Nacht das Lösungsmittel im Ofen evaporiert. Die Vernetzung der Membranen erfolgt nach dem Auslösen der Membran aus der Metallschale im Trockenschrank bei 150 °C über Nacht. Schließlich wird die Membran nochmals über Nacht im Vakuumtrockenschrank (ca. 30 mbar) bei 150 °C getrocknet.

8.3 Spektren und Diagramme

8.3.1 ^1H -NMR Spektren

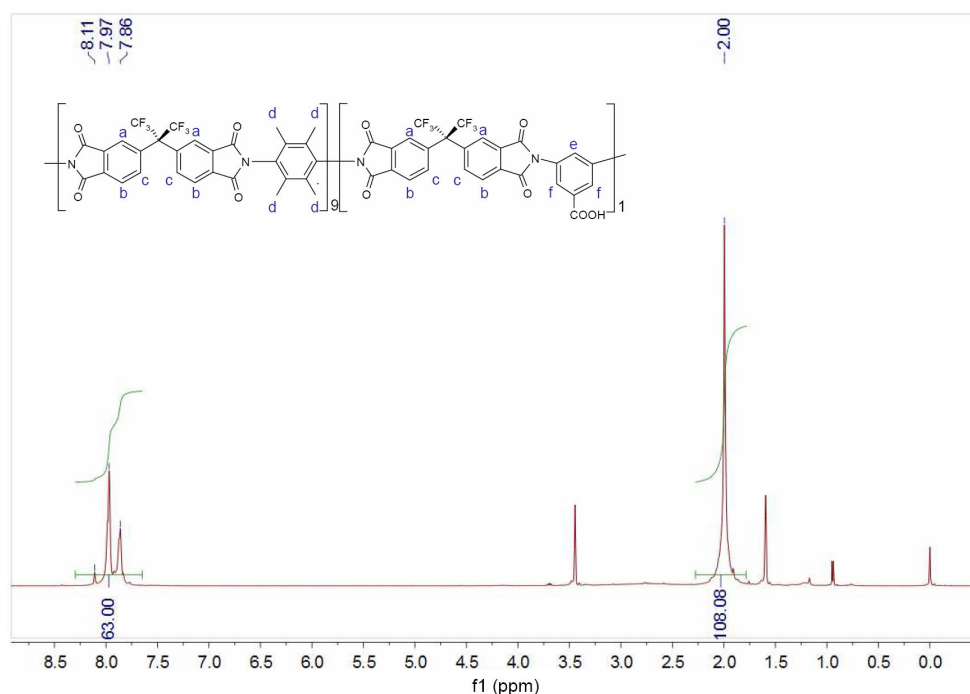


Abb. 65: ^1H -NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (500 MHz, THF-d^8)

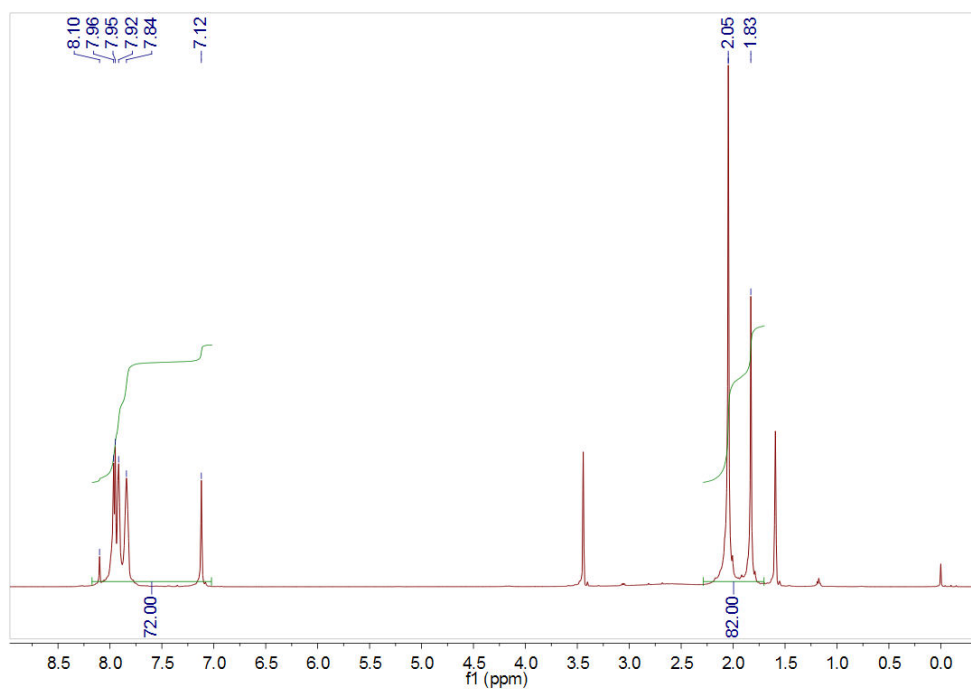


Abb. 66: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-3MPD/DABA 9:1 (500 MHz, THF-d⁸)

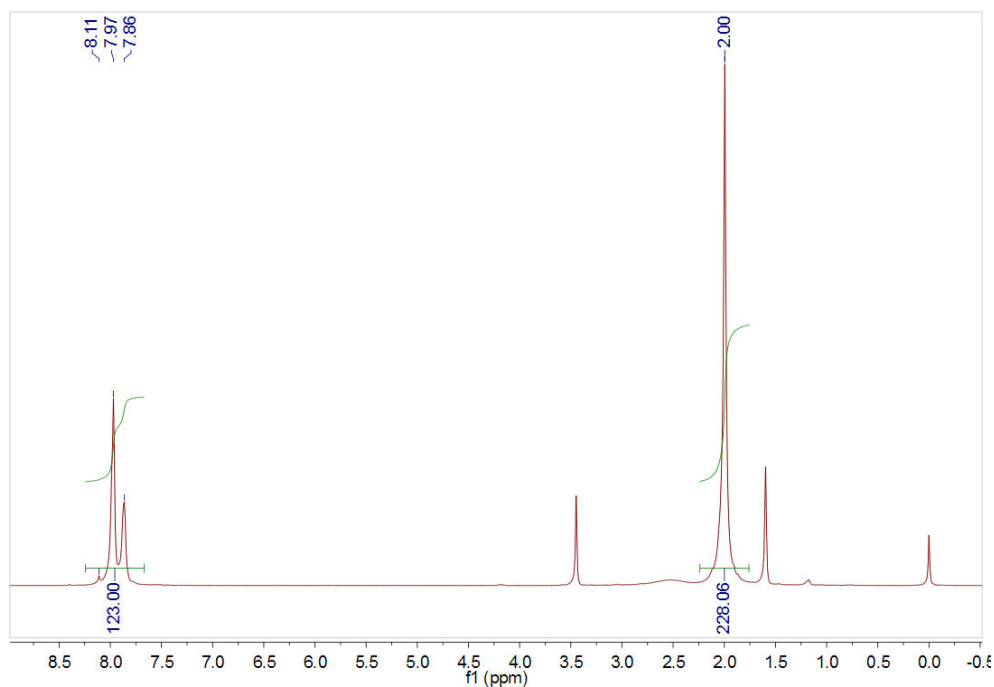


Abb. 67: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 19:1 (500 MHz, THF-d⁸)

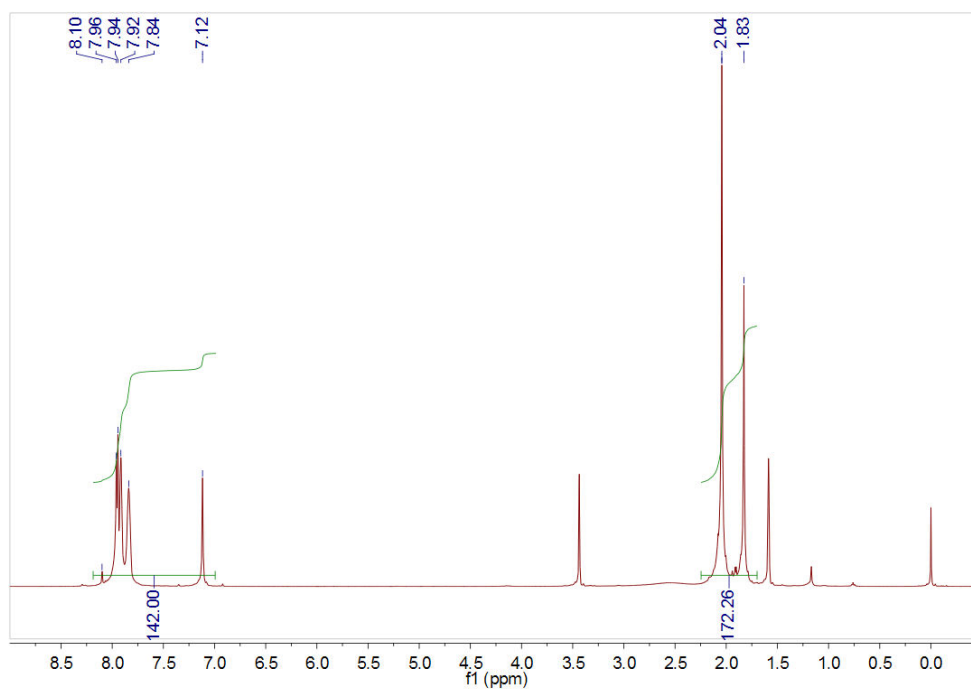


Abb. 68: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-3MPD/DABA 19:1 (500 MHz, THF-d⁸)

8.3.2 Gelpermeationschromatogramme

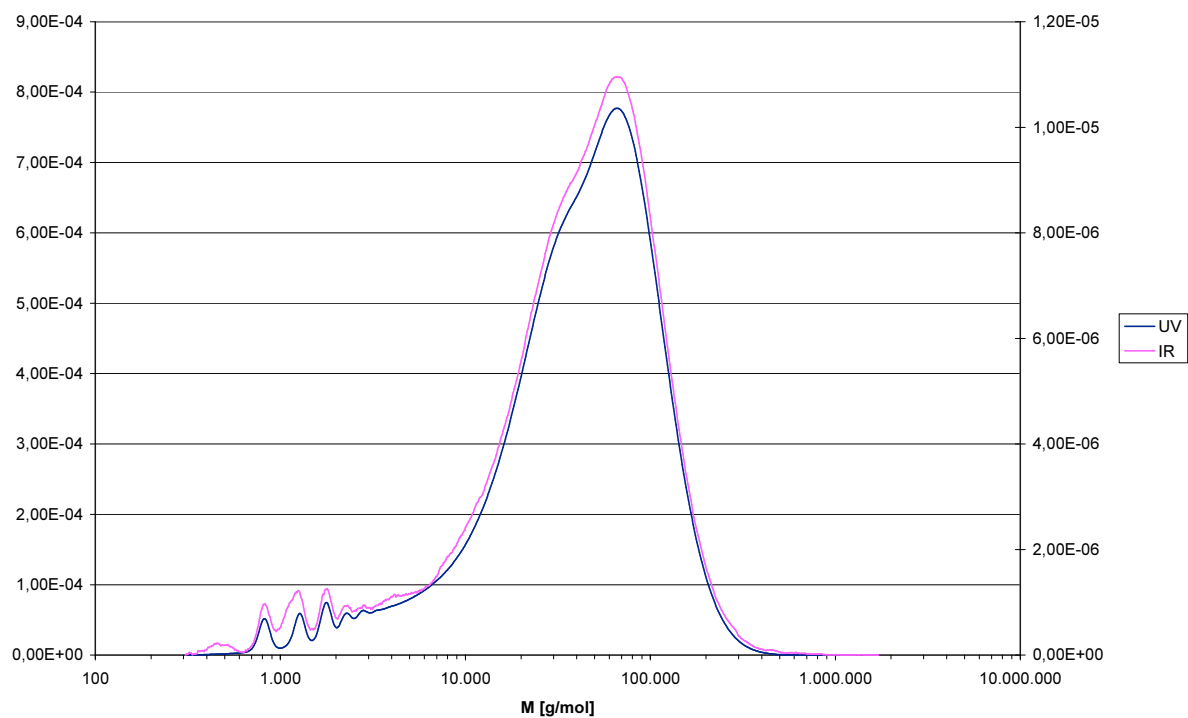


Abb. 69 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge PI 2, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

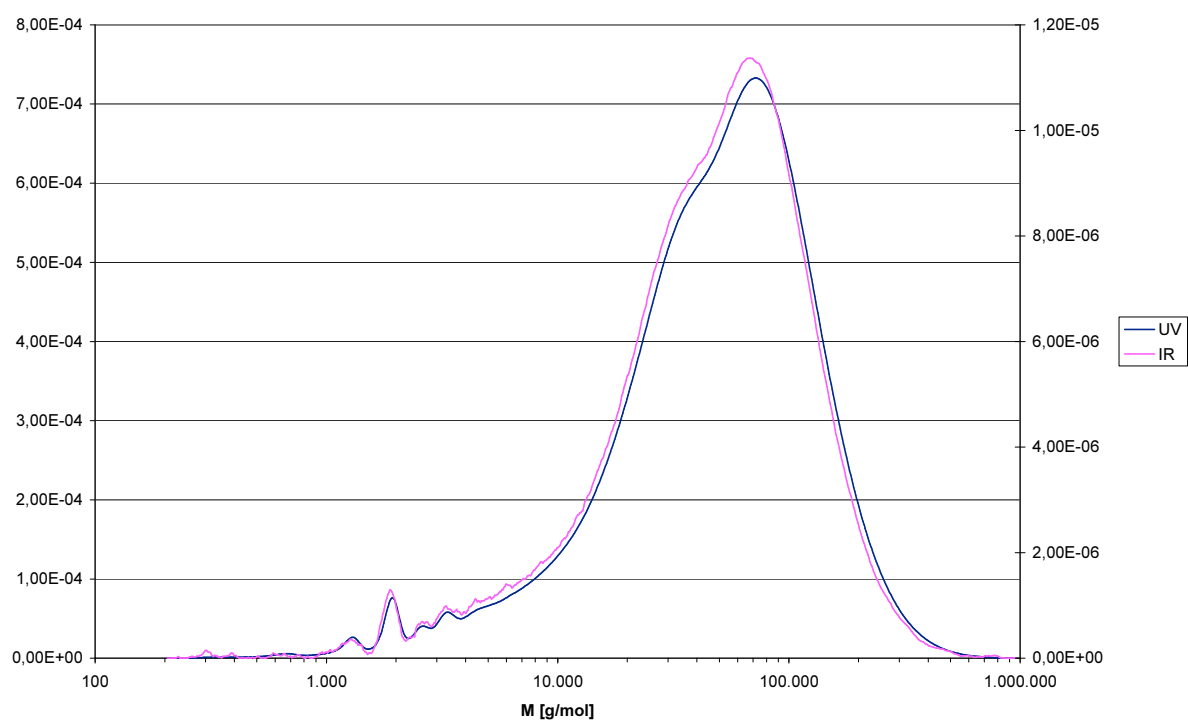


Abb. 70 6FDA-3MPD/DABA 9:1, Charge PI 9, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

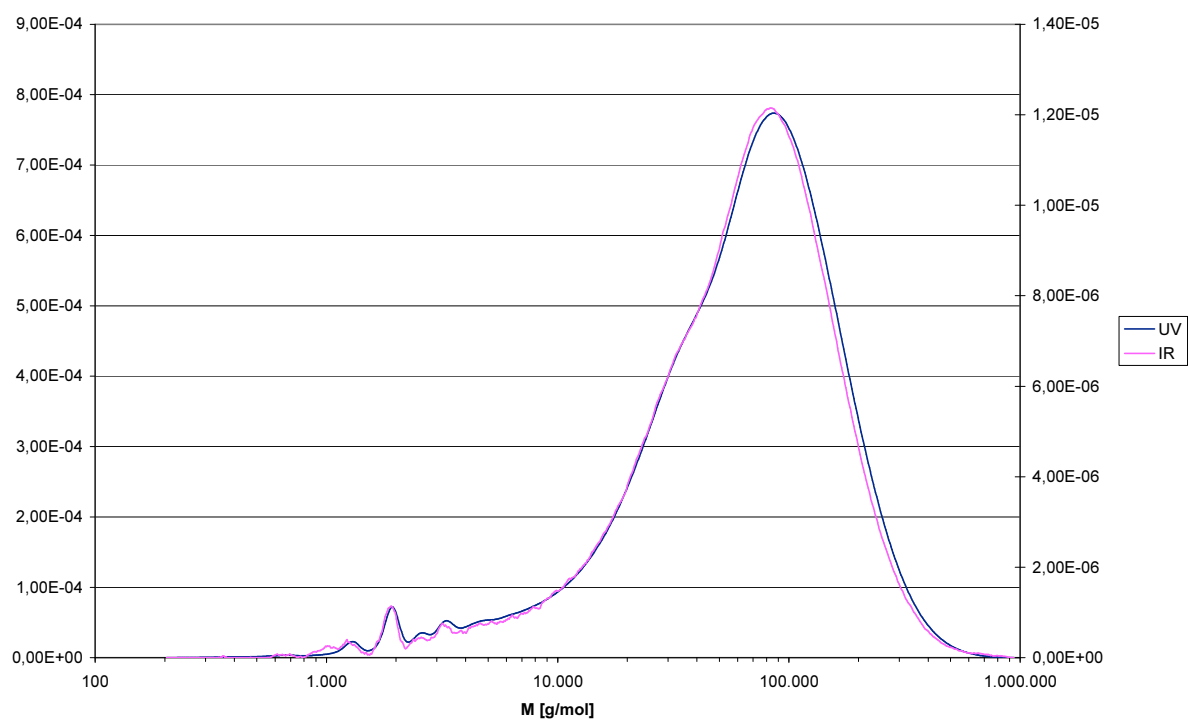


Abb. 71 6FDA-3MPD/DABA 9:1, Charge PI 14, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

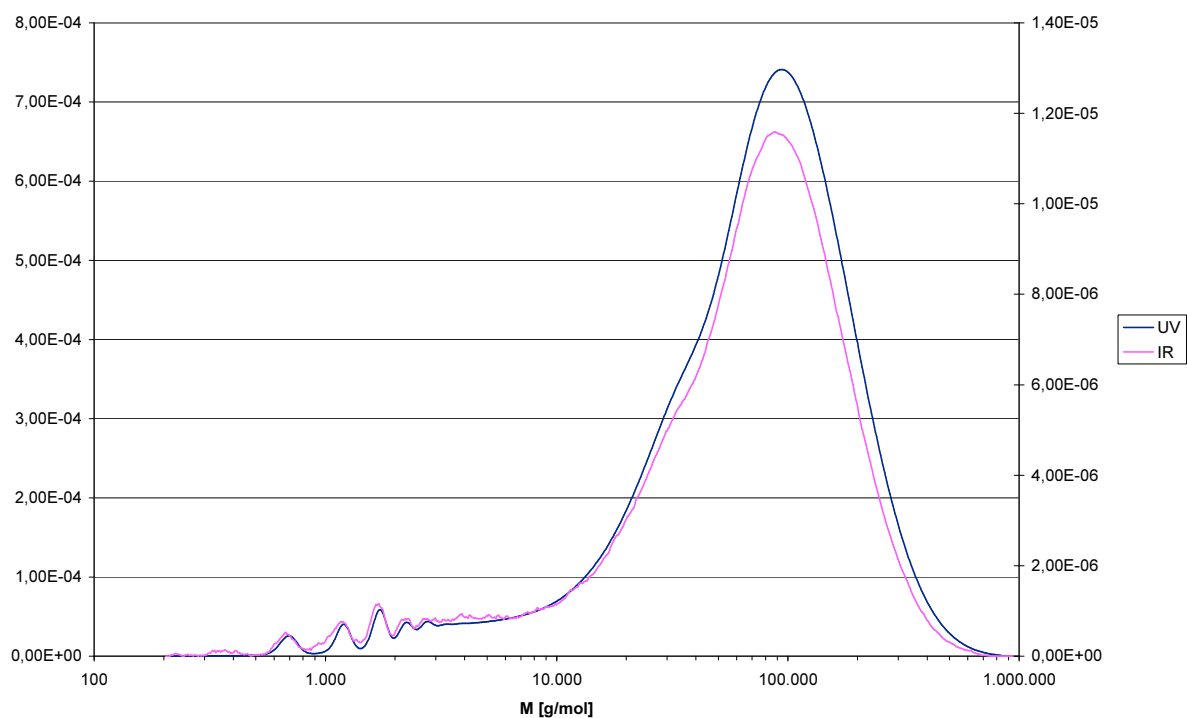


Abb. 72 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge PI 15, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

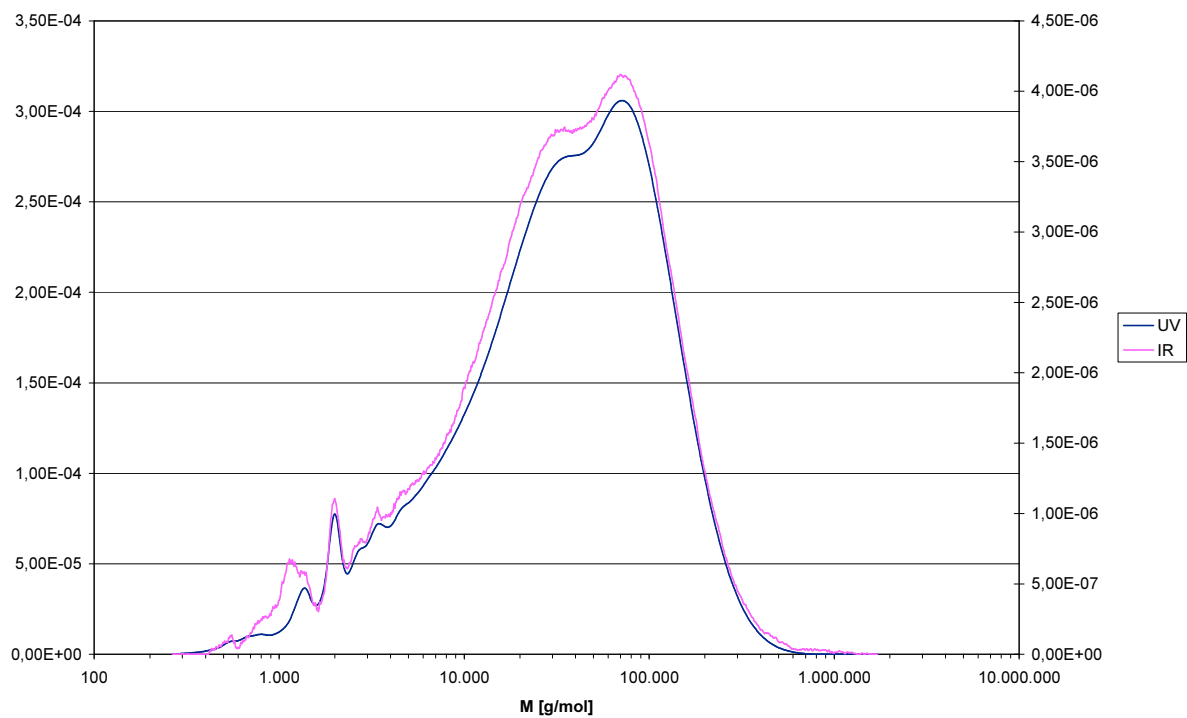


Abb. 73 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge PI 18, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

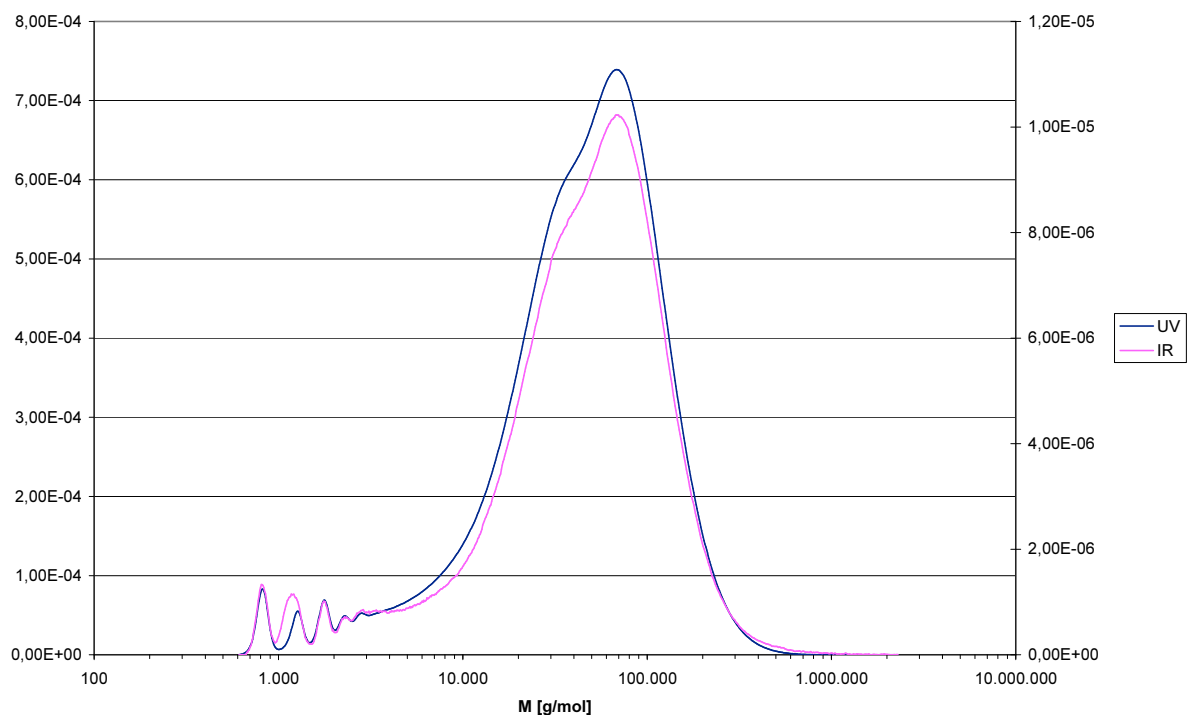


Abb. 74 6FDA-3MPD/DABA 9:1, Charge PI 19, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

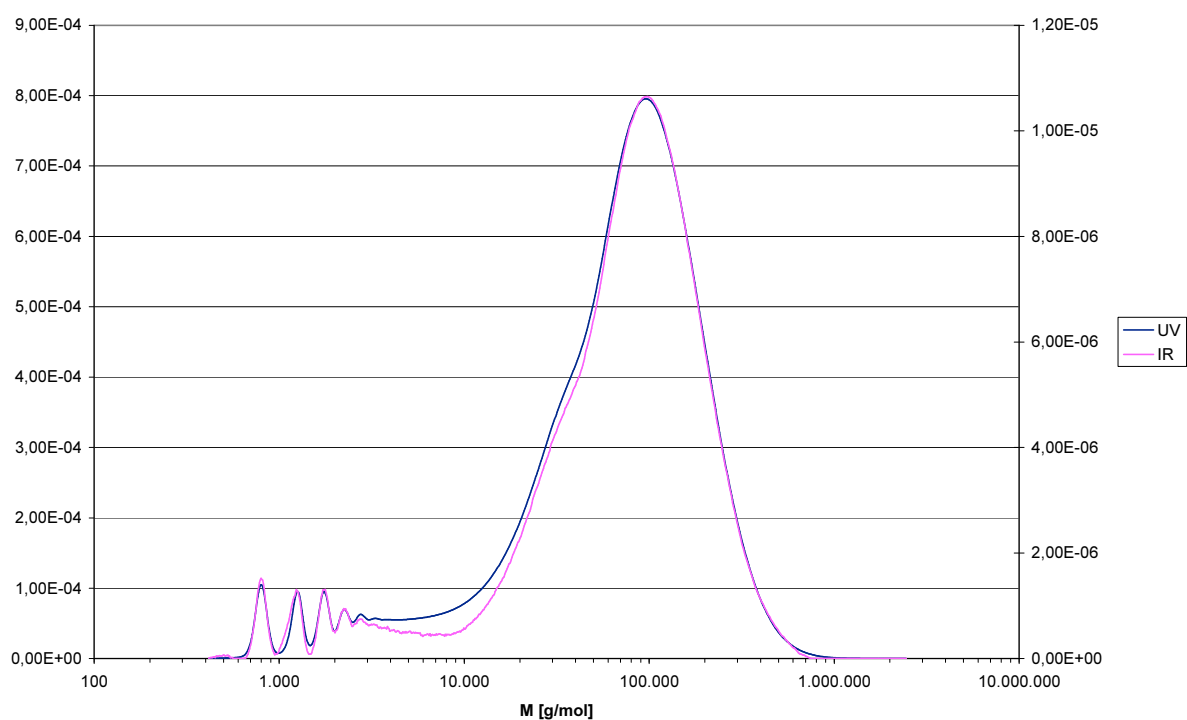


Abb. 75 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge S 50, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

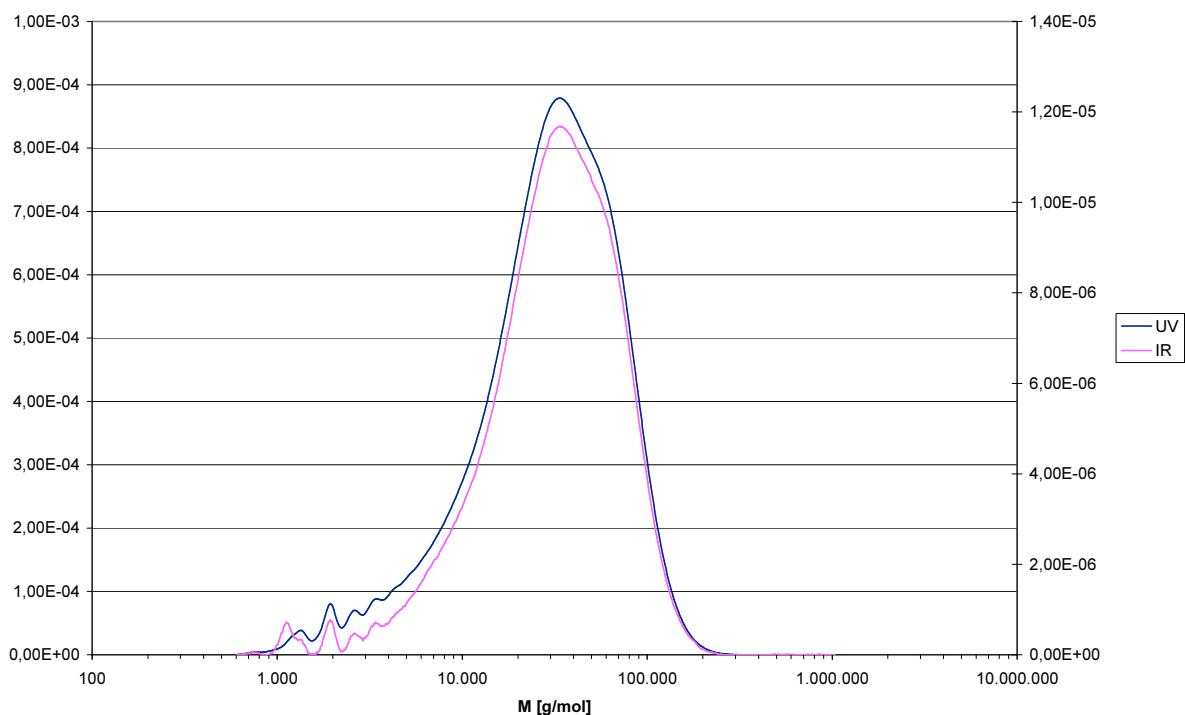


Abb. 76 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge S 53, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

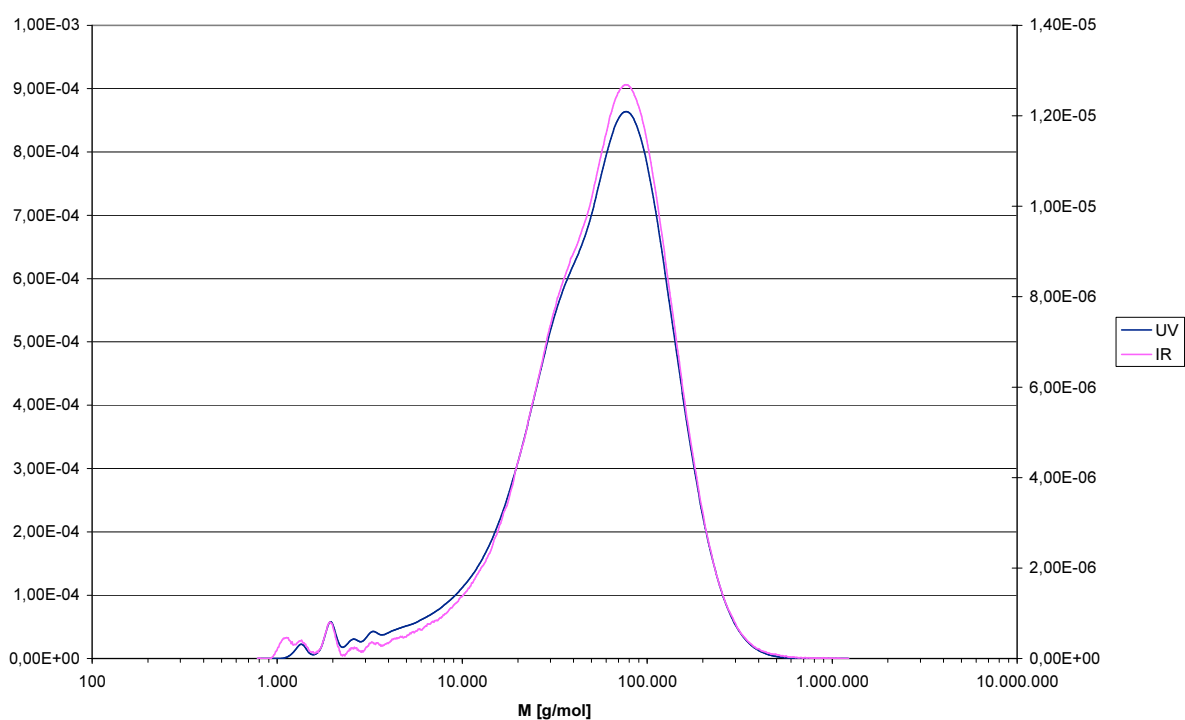


Abb. 77 6FDA-4MPD/DABA 19:1, Charge S 54, gemessen im Arbeitskreis Prof. Ritter, Universität Düsseldorf

8.3.3 DSC

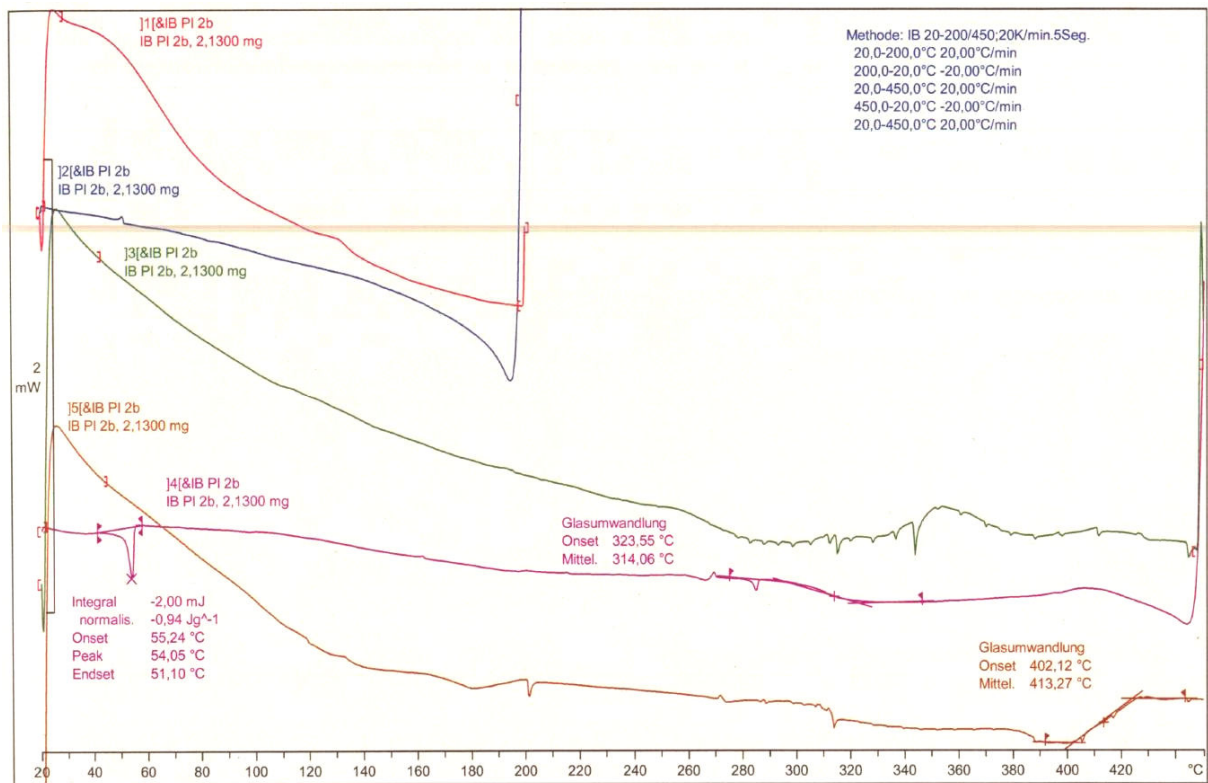


Abb. 78: DSC-Messung von 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge PI2, Messung 1

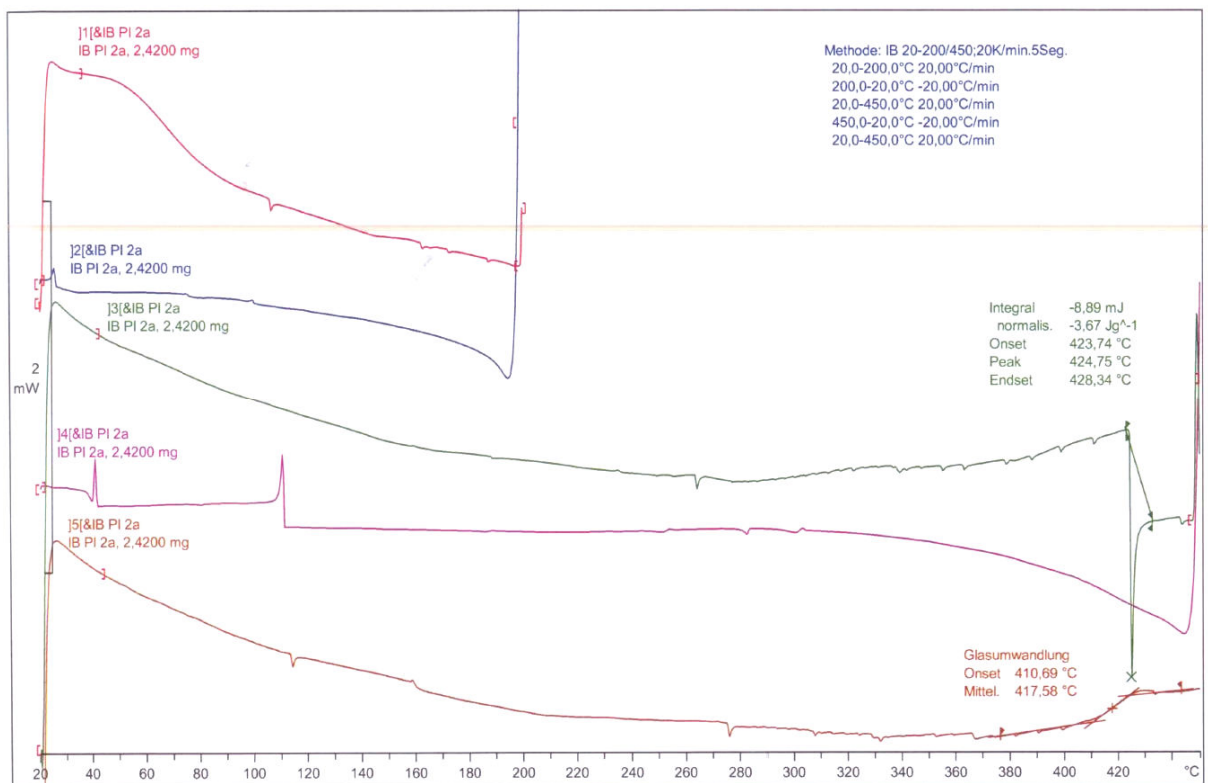


Abb. 79: DSC-Messung von 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge PI2, Messung 2

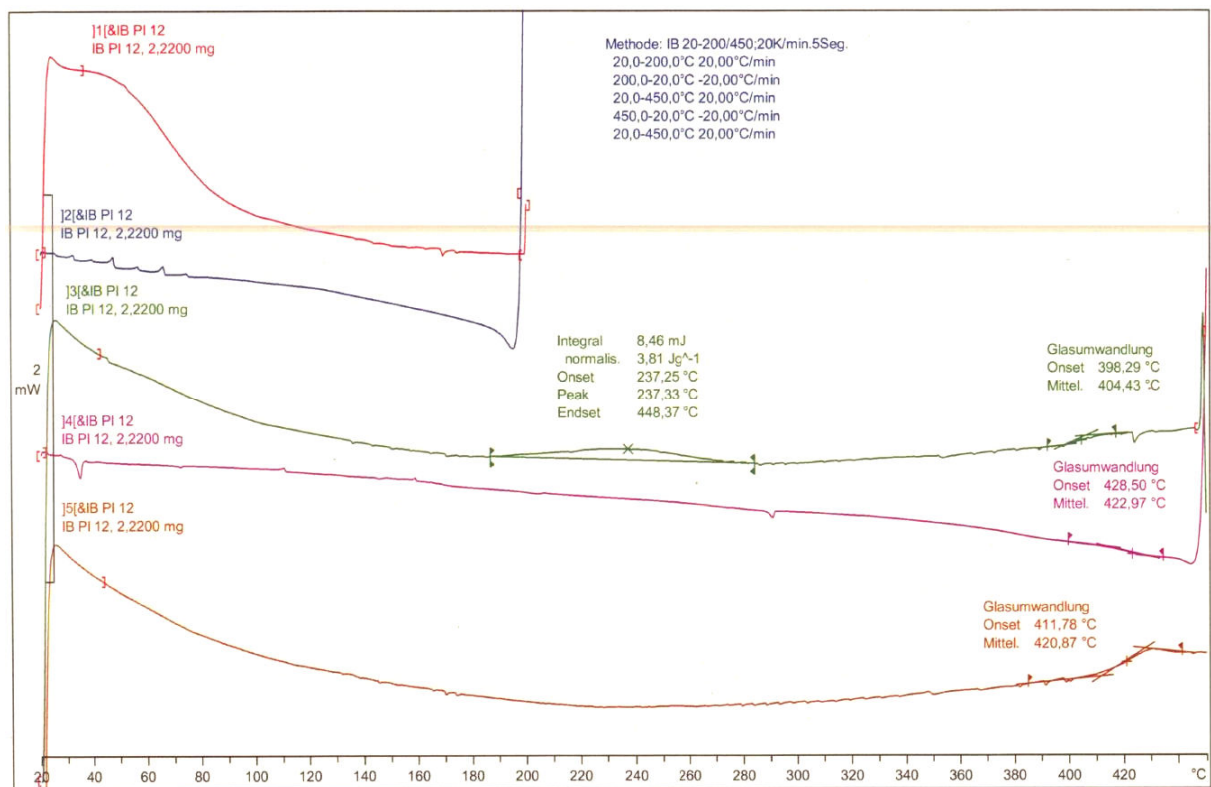


Abb. 80: DSC-Messung von 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge PI12

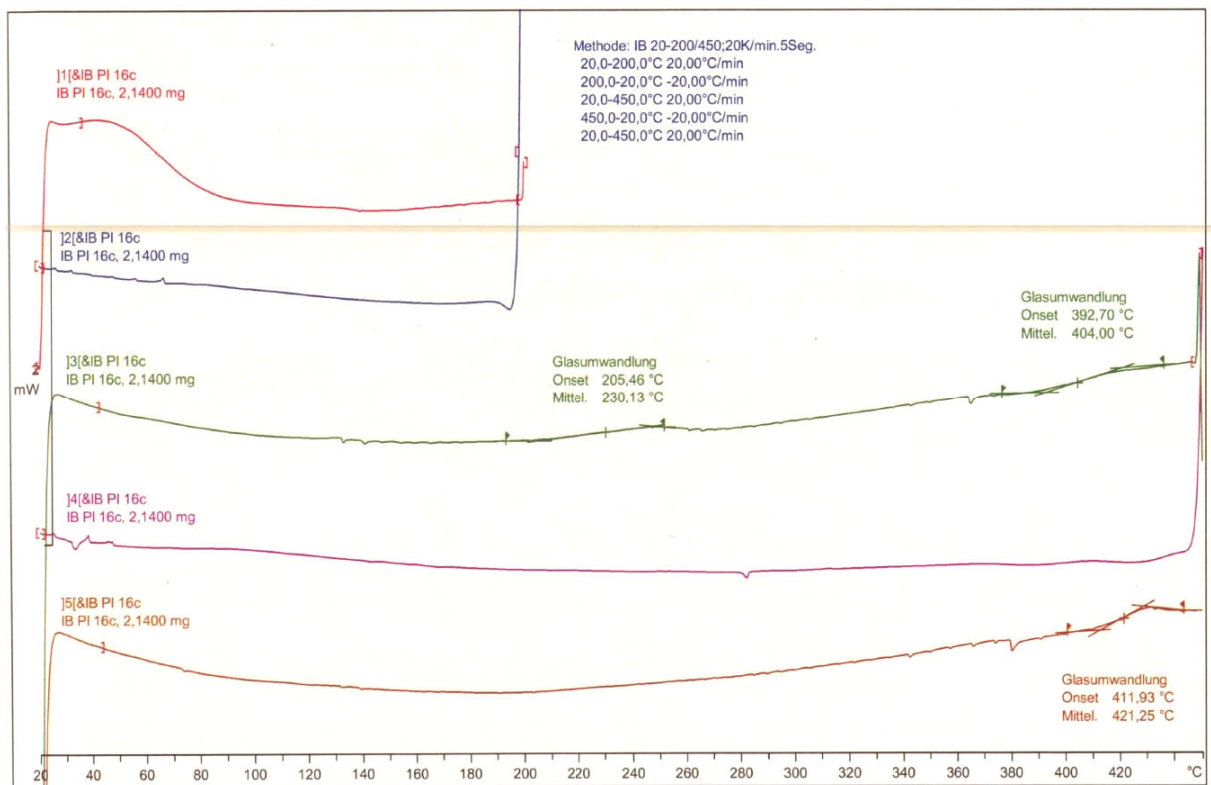


Abb. 81: DSC-Messung von 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Charge PI16

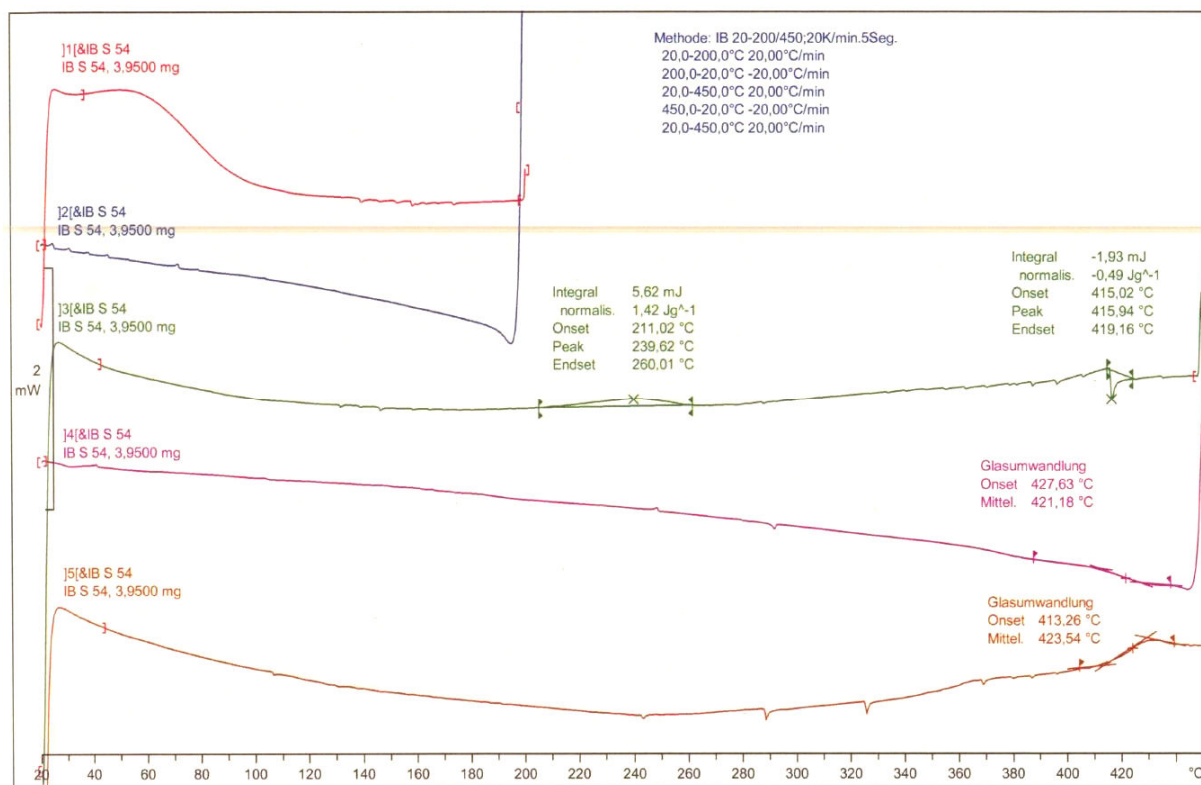


Abb. 82: DSC-Messung von 6FDA-4MPD/DABA 19:1, Charge S54

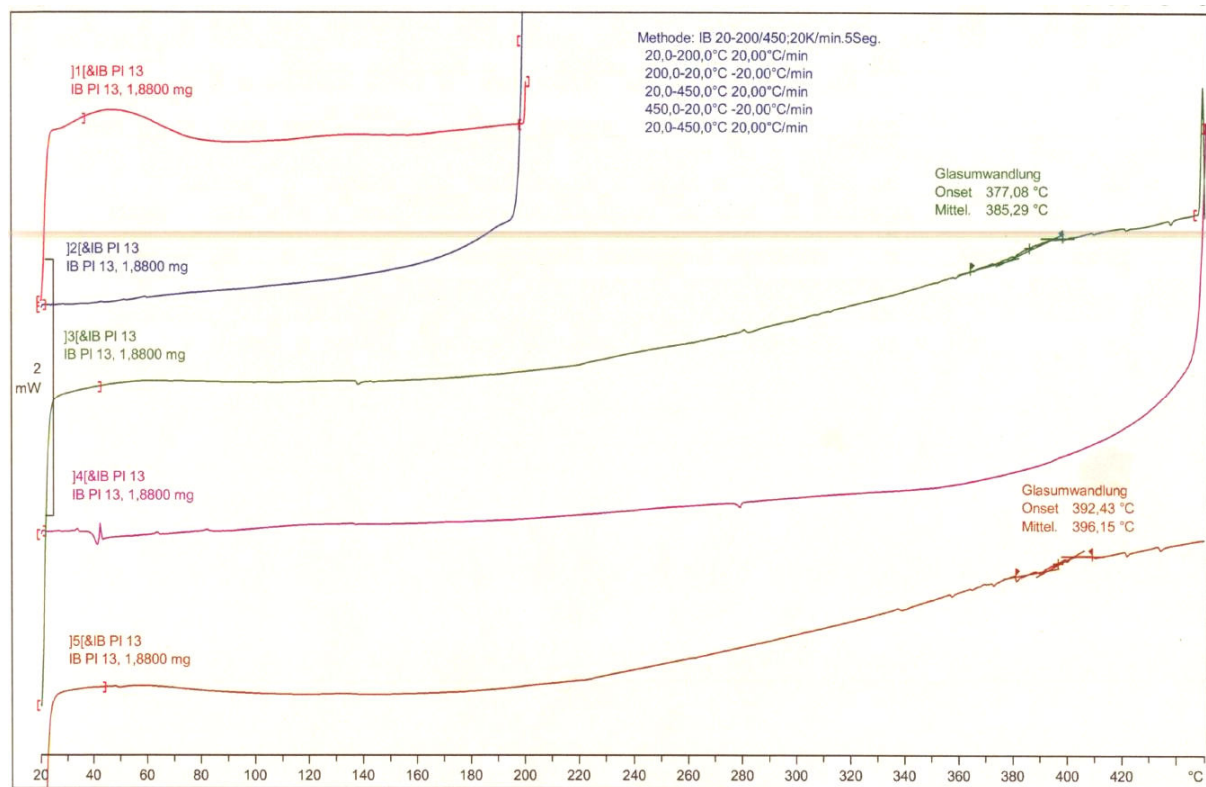


Abb. 83: DSC-Messung von 6FDA-3MPD/DABA 9:1, Charge PI13

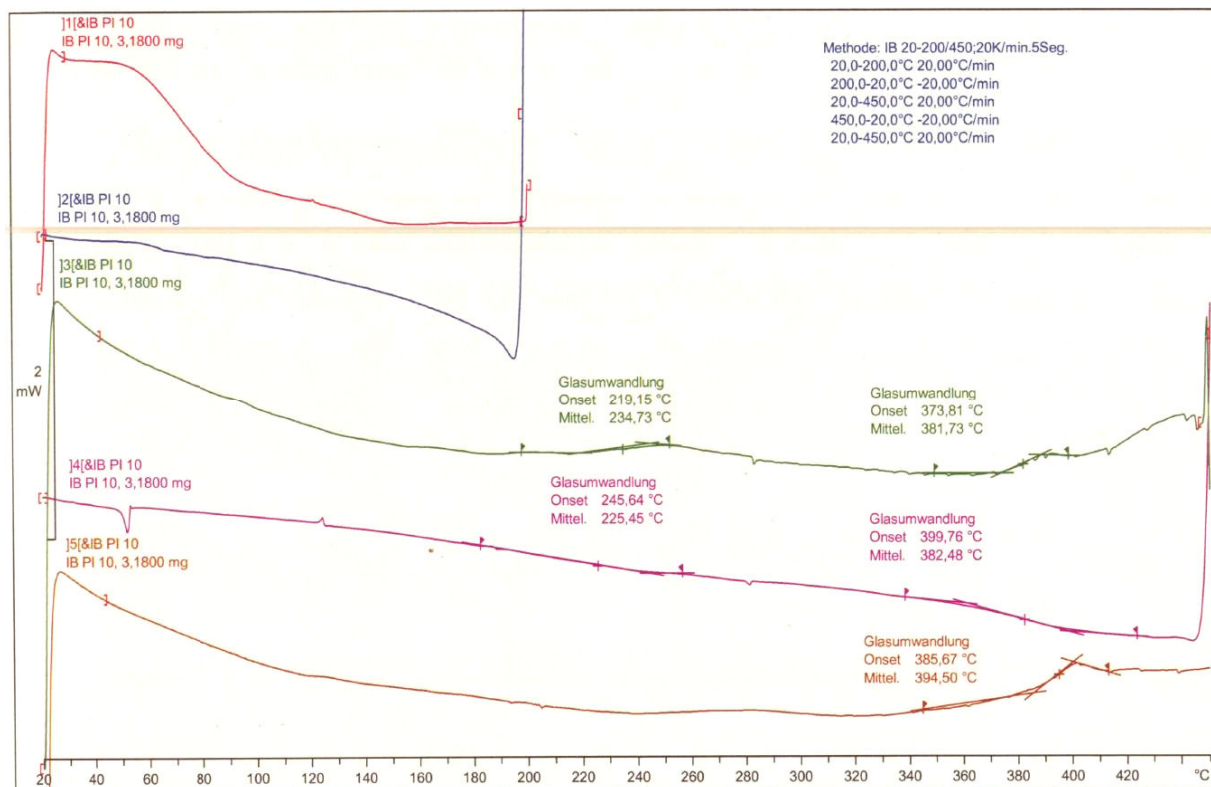


Abb. 84: DSC-Messung von 6FDA-3MPD/DABA 19:1, Charge PI10

8.4 Pervaporationsdaten

6FDA-4MPD/DABA 9:1, Benzothiophen (0,25 Gew. %)/n-Dodecan, Messung 1

T	Gew. % Benzothiophen Feed	Gew. % Benzothiophen Permeat	β	J [kg· $\mu\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss n-Dodecan
80	0,28	0,46	1,6	4,1	0,019	4,114
100	0,27	0,73	2,7	7,4	0,054	7,382
120	0,22	0,72	3,3	17,0	0,122	16,684
140	0,32	0,97	3,0	28,7	0,28	28,459

6FDA-4MPD/DABA 9:1, Benzothiophen (0,25 Gew. %)/n-Dodecan, Messung 2

T	Gew. % Benzothiophen Feed	Gew. % Benzothiophen Permeat	β	J [kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹]	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss n-Dodecan
80	0,24	0,5	2,1	1,1	0,0056	1,0936
100	0,24	0,68	2,8	6,4	0,0425	6,16
120	0,20	0,71	3,6	15,2	0,109	14,9189

6FDA-3MPD/DABA 9:1, Benzothiophen (0,25 Gew. %)/n-Dodecan, Permeatdruck: 19-25 mbar

T	Gew. % Benzothiophen Feed	Gew. % Benzothiophen Permeat	β	J [kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹]	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss n-Dodecan
80	0,23	0,49	2,1	0,2	0,0010	0,2160
90	0,23	0,56	2,4	2,2	0,0120	2,1830
100	0,21	0,61	2,9	5,3	0,0330	5,3150
110	0,22	0,71	3,2	7,2	0,0530	7,1200
120	0,27	0,89	3,3	10,3	0,0920	10,2020

6FDA-3MPD/DABA 9:1, Benzothiophen (0,25 Gew. %)/n-Dodecan, Permeatdruck: 39-45 mbar

T	Gew. % Benzothiophen Feed	Gew. % Benzothiophen Permeat	β	J [kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹]	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss n-Dodecan
100	0,26	0,65	2,5	4,5	0,0300	4,5063
110	0,24	0,65	2,7	8,2	0,0538	8,1520
120	0,24	0,68	2,8	11,4	0,0788	11,3290

6FDA-4MPD/DABA 9:1, 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew. %)/n-Dodecan

T	Gew. % 2,3-Dimethyl- benzothiophen Feed	Gew. % 2,3-Dimethyl- benzothiophen Permeat	β	J [kg· $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	Partialfluss 2,3-Dimethyl- benzothiophen	Partialfluss n-Dodecan
80	0,26	0,17	0,65	1,5	0,002	1,459
85	0,26	0,19	0,7	2,4	0,005	2,371
90	0,25	0,2	0,8	2,3	0,005	2,279
95	0,25	0,22	0,9	3,1	0,007	3,006
100	0,28	0,28	1,0	4,8	0,014	4,822
105	0,28	0,31	1,1	6,5	0,020	6,445
115	0,27	0,33	1,2	11,1	0,036	11,065

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Zitate wurden kenntlich gemacht.

Ines Bettermann
Düsseldorf, 26.05.2009