



Untersuchungen zu hydrophilen Membranmaterialien und elektrophilen Scavengern im industriellen Einsatz

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Patrick Rölling
aus Emmerich am Rhein

Oktober 2010

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

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

Referent: Prof. Dr. C. Staudt
Koreferent: Prof. Dr. R. Weinkauf

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2010

Danksagung

Für meine Doktorarbeit schulde ich sehr vielen Menschen einen herzlichen Dank.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Claudia Staudt für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die vielen fachlichen Diskussionen, privaten Gespräche und die mir gewährten Freiheiten bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauf möchte ich sehr für die Übernahme des Koreferates danken.

Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Besonders möchte ich mich bei meiner langjährigen und immer hilfsbereiten Laborkollegin Sonja Coors für die vielen netten Gespräche und guten Ratschläge bedanken. Besonderen Dank gilt auch Nadine Schmeling, Daniel Sieffert und Dirk Schneider für das gute Arbeitsklima in der gemeinsamen Zeit im Labor.

Dr. Daniela Katarzynski, Dr. Jan Wieneke, David Düsselberg, Matthias Suding, Dr. Sebastian Schlecht, Paul Zietz und meiner Freundin danke ich für das Lesen und Korrigieren dieser Arbeit bzw. Teilen davon.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinen Eltern für die uneingeschränkte Unterstützung während meines gesamten Studiums und während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken. Meiner Freundin danke ich sehr für ihre Hilfestellung, die vielen Ratschläge und die geduldige Unterstützung, ganz besonders auch während der Anfertigung dieser Arbeit.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Zusammenfassungen	1
1.1 <i>Zusammenfassung</i>	1
1.2 <i>Summary</i>	4
2 Einleitung	7
2.1 <i>Bioethanolkraftstoff</i>	7
2.2 <i>Produktionskonzepte</i>	8
2.3 <i>Entwässerung von Bioethanol</i>	11
2.4 <i>Hybridprozesse aus Pervaporation und Rektifikation</i>	13
2.5 <i>Membranen und Membranmodule</i>	16
2.6 <i>Entfernung von Schadstoffen mit Polymer-Scavengern</i>	19
3 Motivation und Zielsetzung	21
4 Alterungsphänomene von Polyvinylalkohol-Composite-Membranen	23
4.1 <i>Theoretische Einleitung</i>	23
4.1.2 Allgemeines zu Polyvinylalkohol	24
4.1.3 Eigenschaften von PVA-Membranen	26
4.1.4 Alterungsprozesse von Pervaporationsmembranen	27
4.2 <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	33
4.2.1 Beschreibung und Charakterisierung der untersuchten PVA-Composite Membranen	34
4.2.2 Chemische Alterung von PVA-Membranen	38
4.2.3 Untersuchungen industriell gealterterter PVA-Membranen	44
4.2.4 Untersuchungen zur thermischen Alterung	49
5 Charakterisierung und Untersuchung von PVP- und PEG-basierten Membranen	57

5.1	<i>Theoretische Grundlagen</i>	57
5.1.1	Das Lösungs-Diffusions-Modell	57
5.1.2	Entwicklung von Pervaporationsmembranen	61
5.1.3	Literaturübersicht: Hydrophile Pervaporationsmembranen	63
5.1.4	Auswahl der untersuchten Membranpolymere	66
5.2	<i>Experimenteller Teil der Membranentwicklung</i>	69
5.2.1	Acylierung von Polyethylenglykol	69
5.2.2	Membranherstellung	69
5.2.3	Beschreibung der Belichtungsapparatur	72
5.2.4	Quellungsexperimente	72
5.2.5	Viskositätsmessungen	73
5.3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	75
5.3.1	Filmbildungseigenschaften von PVP-Polymeren	75
5.3.2	Potential photochemisch vernetzter PVP-Membranen in der Entwässerung von Ethanol	78
5.3.3	Charakterisierung der acylierten Polyethylenglykole	81
5.3.4	Aufbau und thermische Eigenschaften der PEG-DMA/DA Membranen	84
5.3.5	Membranherstellung und der Einfluss von Luftsauerstoff	91
5.3.6	PEG-basierte Membranen in der Bioethanolentwässerung	95
6	Verwendung von vernetzten Polyvinylamin-Partikeln als reaktive Abfangreagenzien	101
6.1	<i>Theoretische Grundlagen</i>	101
6.1.1	Projektidee	101
6.1.2	Entfernung von Schadstoffen mit Polymer-Scavengern, Beispiele und Anwendungsgebiete	102
6.1.3	Eigenschaften von Polyvinylamin	104
6.2	<i>Experimenteller Teil der Scavenger-Herstellung</i>	107
6.2.1	Beschreibung der verwendeten Polyvinylamin-Lösungen	107
6.2.2	Vernetzung von Polyvinylamin	108
6.2.3	Bestimmung der Scavenger Kapazitäten	112
6.2.4	Oximitration zur Bestimmung der Acetaldehyd-Konzentration in ethanolischen Lösungen	113
6.3	<i>Diskussion und Ergebnisse</i>	123
6.3.1	Theoretische Überlegungen zum molekularen Aufbau der Scavenger	123
6.3.2	Abhängigkeit zwischen Kapazität und Vernetzungsgrad	128
6.3.3	Abhängigkeit von der Korngröße und anderen Faktoren	131
6.3.4	Einfluss der Scavengerherstellung auf die Reproduzierbarkeit	134
6.3.5	Potential von XLPVAm in der Bioethanolherstellung	137
7	Literatur	139
8	Anhang	151

8.1	<i>Verwendete Geräte und Methoden</i>	151
8.2	<i>Verwendete Chemikalien</i>	153
8.3	<i>Pervaporationsanlagen</i>	154
8.3.1	Betrieb der Pilotanlage	154
8.3.2	Betrieb des Teststandes	157
8.4	<i>Acrylierung von Polyethylenglykol</i>	159
8.4.1	Polyethylenglykoldimethacrylat 10000 (PEG-DMA 10000)	160
8.4.2	Polyethylenglykoldimethacrylat 4000 (PEG-DMA 4000)	161
8.5	<i>Herstellung der Scavenger</i>	162
8.5.1	Beispielrechnung: Vernetzung von PVAm zu 5 %	162
8.5.2	XLPVAm 30.0 und XLPVAm 20.0	163
8.5.3	XLPVAm 5.0	164
8.5.4	XLPVAm 5.1 und XLPVAm 5.2	164
8.5.5	XLPVAm 5.3.1 und XLPVAm 5.3.2	165
8.6	<i>Herstellung einer Ethanol/Wasser/Acetaldehyd Stammlösung</i>	166
8.7	<i>Titrationenprotokolle</i>	167
8.8	<i>Spektren und Messdaten</i>	180
8.8.1	Pervaporationsdaten der PVA-Composite Membran	180
8.8.2	Kalorische Daten aus den DSC-Thermogrammen von XLPEG-DMA 10000/xDiPEPHA	181
8.8.3	Kalorische Daten aus den DSC-Thermogrammen von XLPEG-DMA 4000/xDiPEPHA	181
8.8.4	ATR-FTIR Spektrum Lupamin® 9095	182
8.8.5	ATR-FTIR Spektrum Lupamin® 9095 entsalzt	182
8.8.6	¹ H-NMR Spektrum Lupamin® 9095	183
8.8.7	¹ H, ¹ H-COSY-Spektrum Lupamin® 9095 Probe	183
8.8.8	TGA-Messung Lupamin® 9095	184
8.8.9	DSC-Thermogramm XLPVAm 5.2	184
8.8.10	ATR-FTIR-Spektrum XLPVAm 5.2	185
8.8.11	DSC-Spektrum XLPVAm 5.3.1	185
8.8.12	ATR-FTIR Spektrum XLPVAm 5.3.1	186
8.8.13	DSC-Spektrum XLPVAm 5.3.2	186
8.8.14	ATR-FTIR-Spektrum XLPVAm 5.3.2	187

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
ÄP	Äquivalenzpunkt
DiPEPHA	Dipentaerythritol-penta/hexaacrylat
DP	Dampfpermeation
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HOAc	Essigsäure
J	Fluss
m	Masse
MJ	Megajoule
n	Stoffmenge
NaOH	Natriumhydroxid
PAN	Polyacrylnitril
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PEG-DA	Polyethylenglykoldiacrylat
PEG-DMA	Polyethylenglykoldimethacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
p^F	Druck auf der Feedseite
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
p^P	Druck auf der Permeatseite
PSf	Polysulfon
PTMSP	Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propin]
PV	Pervaporation
PVA	Polyvinylalkohol

PVAm	Polyvinylamin
PVAmH ⁺	Polyvinylammonium-Ion
PVAmH ⁺ Cl ⁻	Polyvinylammoniumchlorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RT	Raumtemperatur
STABW	Standardabweichung
t	Zeit
Vol.-%	Volumenprozent
w	Gewichtsbruch
XL	Vernetzt (cross-linked)
α	Selektivität
δ	Membrandicke
λ_{\max}	Absorptionsmaximum

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

In dem Bemühen alternative Energiequellen zu nutzen wächst die Bioethanolindustrie stetig. Um die für einen Einsatz als Benzin-Additiv oder in einigen Bereichen der Pharma- und Kosmetikindustrie benötigte Reinheit von > 99 Gew.-% zu erreichen, muss das Ethanol/Wasser-Azeotrop mit einer Ethanolkonzentration von 95,6 Gew.-% zuvor überwunden werden. Auf konventionellem Wege wird dies mit bestimmten Destillationstechniken, wie der Schlepptittel- und Azeotropdestillation oder einem Adsorptionsverfahren mit Hilfe von Molekularsieben, erreicht. Eine Absolutierung des Ethanols auf einfachem destillativem Wege ist nicht möglich.

Nach der Entwicklung der ersten Pervaporationsmembran (PV-Membran) für den industriellen Einsatz auf der Basis einer Polyvinylalkohol (PVA)-Composite Membran durch die GFT (heute Sulzer Chemtech Ltd.) im Jahr 1982 etablierten sich zunehmend auch Hybridprozesse aus Rektifikation und Pervaporation bzw. Rektifikation und Dampfpermeation in den Bioraffinerien. Verglichen mit den klassischen Methoden sind mit diesen Verfahren zum Teil deutliche energetische Einsparungen verbunden. Heute gehören sie zum Stand der Technik und finden in zahlreichen Großanlagen Anwendung.

Von zentraler Bedeutung für eine wirtschaftliche Nutzung einer PV-Membran in einem gegebenen Trennprozess ist neben dem Erreichen hoher Selektivitäten und Flüsse ihre Langzeitstabilität unter industriellen Einsatzbedingungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Untersuchungen zu Alterungsprozessen an PVA-Membranen durchgeführt. Die in diesem Zusammenhang untersuchten Membranproben stammten entweder aus dem industriellen Einsatz oder aus einer Laboranlage, in der gezielt Alterungsprozesse eingeleitet und dokumentiert wurden.

Bei verschiedenen Anwendungen hat sich gezeigt, dass Acetaldehyd und Acetaldehyddiethylacetal bei PVA-Membranen verstärkt zum Alterungsprozess beitragen, wobei die Selektivität sinkt, während der Wasserpartialfluss entsprechend zunimmt.

Auffallend bei der Untersuchung war, dass die Zugabe von Acetaldehyd zu immer höheren Wasser- und Ethanolpartialflüssen führte. Die Zugabe von Acetaldehyddiethylacetal hingegen führte nach einer gewissen Zeit zu einer Stagnation des Wasserpartialflusses und zu einer Steigerung des Ethanolpartialflusses, wodurch die Selektivität sank.

Die beobachteten verminderten Trenneigenschaften sind auf eine chemische Alterung der PVA-Membran durch Aldehyde und Acetale zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass die freien Hydroxylgruppen der PVA-Membran mit den genannten Feedbestandteilen reagieren, was zu einer Reduktion der Hydrophilie unter der Bildung von Acetalen führt. Gleichzeitig nimmt unter diesen Umständen das freie Volumen der Membran durch die Anwesenheit sperriger Acetalgruppen zu und verstärkt die abfallende Trennleistung.

In den ATR-FTIR Spektren der gealterten PVA-Membranen eine Abnahme der Hydroxylbande beobachtet. Eine weitere Zuordnung der Banden im Fingerprintbereich wurde dadurch erschwert, dass die untersuchten Membranen produktionsbedingt schon Acetalgruppen aufwiesen. Mithilfe verschiedener Vergleichsspektren wurde jedoch eine charakteristische Änderung im Spektrum detektiert, die einer chemischen Alterung durch Acetaldehyd zugeordnet wurde.

Es konnte gezeigt werden, dass sich eine thermische Nachbehandlung der PVA-Composite Membranen positiv auf deren Stabilität gegenüber Acetaldehyd auswirkt. Untersuchungen zur thermischen Alterung der Membranen ergaben, dass die thermische Nachbehandlung zu einer Dehydratisierung der PVA-Ketten führte und die Reaktivität der Membranen gegenüber Aldehyden verringerte. Eine gleichzeitig stattfindende Kompaktierung wird dafür verantwortlich gemacht, dass diese Membranen im Vergleich zu den chemisch gealterten Membranen weiterhin akzeptable Trenneigenschaften gegenüber Ethanol/Wasser-Gemischen zeigten, obwohl der Abbau der Hydroxylgruppen automatisch zu einer abnehmenden Hydrophilie führt. Eine akzeptable Beständigkeit gegenüber Aldehyden im Feed besitzen die thermisch nachbehandelten Membranen jedoch nicht.

Eine Reaktivierung der Membranen ist aufgrund der Reversibilität einer Acetalbindung theoretisch möglich, erscheint jedoch nicht praktikabel.

Bei der anschließenden Entwicklung alternativer Entwässerungsmembranen war es wichtig, die Affinität der Membranen gegenüber Elektrophilen möglichst gering zu halten. Gleichzeitig sollte das Basispolymer jedoch eine hohe Hydrophilie und gute Filmbildungseigenschaften aufweisen. In diesem Zusammenhang wurden Polyvinylpyrrolidone (PVP) und verschiedene von der BASF zur Verfügung gestellte PVP-Copolymere untersucht. Als problematisch für den Einsatz von PVP-Membranen in der Entwässerung von Ethanol/Wasser-Gemischen wurde die in Viskositätsmessungen belegte, hohe Affinität zum Ethanol beurteilt. Neben freitragenden Membranen wurden photochemisch vernetzte Composite Membranen aus einem hochmolekularen PVP-Homopolymer und aus einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat Copolymer hergestellt. Diese konnten in Pervaporationsmessungen mit Ethanol/Wasser-Mischungen eingesetzt werden. Dabei zeigte sich, dass sich die ähnliche Affinität von PVP zu Ethanol und Wasser in den niedrigen Trennfaktoren und relativ geringen Wasserpartialflüssen widerspiegelte. Ein Einsatz von PVP-Copolymeren ist daher für die Auftrennung von Ethanol/Wasser Mischungen nicht sinnvoll.

Im letzten Abschnitt des Projektes wurden photovernetzbar Polyethylenglykoldimethacrylate (PEG-DMA) bezüglich ihrer Eignung als Membranmaterial untersucht. Die höhermolekularen Derivate mit einer Molekularmasse von etwa 4000 und 10000 g/mol (PEG-DMA 4000 und PEG-DMA 10000) wurden zuvor in einer enzymkatalysierten Umesterung von Methacrylsäuremethylester mit Polyethylenglykol (PEG) hergestellt. Ebenfalls untersucht wurde das kommerziell erhältliche niedermolekulare Polyethylenglykoldiacrylat mit einer Molekularmasse von etwa 700 g/mol (PEG-DA 700).

Innerhalb der Projektzeit konnten keine Pervaporationsmessungen mit Ethanol/Wasser Mischungen durchgeführt werden. Alle hergestellten Membranen quollen nach kurzer Zeit stark

oder rissen in der Pervaporationsapparatur. Dennoch konnte gezeigt werden, dass es sich um aussichtsreiche Materialien für die Herstellung neuer hydrophiler Membranmaterialien handelt.

Eine hohe Affinität der Membranen zu Wasser und eine geringe zu Ethanol wurde durch Quellungsmessungen belegt. Die PEG-basierten Membranen bieten in der Wiederholungseinheit keine Angriffsmöglichkeiten für Elektrophile und besitzen eine hohe thermische Widerstandsfähigkeit. Membranen aus PEG-DMA 10000 (XLPEG-DMA 10000) verloren bei TGA-Messungen bis 280 °C beispielsweise nur ca. 3 Gew.-%. Typische Einsatztemperaturen in der Bioethanolentwässerung liegen bei etwa 100 bis 110 °C.

In weiterführenden Arbeiten sollte versucht werden die Quellungstabilität der Membranen, beispielsweise durch die Verwendung von Prepolymeren mit einer Molekularmasse unterhalb von 700 g/mol oder durch Blenden mit anderen Polymeren, zu erhöhen.

Vernachlässigt man die Empfindlichkeit der PVA-Membranen gegenüber Aldehyden und Acetalen im Feed, besitzen diese ausgezeichnete Trenneigenschaften, an denen sich neuartige Pervaporationsmaterialien messen müssen. Um PVA-Membranen weiterhin in der Entwässerung von Bioethanol einsetzen zu können, wurden in einem weiteren Teilprojekt der vorliegenden Arbeit spezielle Filterreagenzien auf der Basis von Polyvinylamin (PVAm) entwickelt. Mit den auch Scavenger genannten Reagenzien war es möglich, Acetaldehyd aus Ethanol/Wasser-Mischungen zu entfernen. Die Idee bestand darin, die Partikel in Form von Kartuschen oder Säulen vor die Membranmodule zu schalten, um so die Membrangifte abzufangen, bevor diese mit der Membran in Kontakt kommen.

Da PVAm ein wasserlösliches Polymer ist, musste es zunächst vernetzt werden, um ein Auflösen in der Feedmischung zu verhindern. Es konnte gezeigt werden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Vernetzungsdichte und der Kapazität der Abfangreagenzien gibt. Die Kapazität und die Filterleistung pro Zeiteinheit stieg mit abnehmender Vernetzungsdichte, da zum einen die Anzahl an freien Amingruppen mit abnehmender Vernetzungsdichte zunimmt und zum anderen die Amingruppen für eine Reaktion mit dem Acetaldehyd besser zugänglich werden.

Weiterhin zeigte sich, dass die maximale Kapazität nicht von der Korngröße sondern von der Rührdauer abhängig ist. Dieser Sachverhalt konnte dadurch erklärt werden, dass die groben Partikel eine längere Zeit benötigen, um vollständig aufzuquellen und so eine längere Rührdauer notwendig ist, um den Acetaldehyd-Molekülen die Diffusion zu den freien Amingruppen zu ermöglichen. Eine nur auf der Oberfläche der Partikel stattfindende Reaktion konnte damit ausgeschlossen werden.

Mit den in dieser Arbeit hergestellten Polymer-Scavengern konnten die Grundvoraussetzungen für eine industrielle Verwendung in der Bioethanolproduktion gegeben werden. Mit der entwickelten Herstellungsmethode ließen sich ausgehend von kostengünstigen Edukten reproduzierbar, Polymer-Scavenger mit hohen Kapazitätswerten in Ethanol/Wasser-Mischungen von > 3 mmol/g herstellen.

1.2 Summary

Due to the increasing demand of alternative energy sources, the bioethanol market is steadily growing. For blending ethanol with gasoline and for various applications in the pharmaceutical or cosmetic industry a purity > 99 wt.-% is required. Therefore, it is necessary to overcome the ethanol-water azeotrope, with an ethanol concentration at the end of 95,6 wt.-%. Conventional techniques for separating water from ethanol include extractive distillation, azeotropic distillation or adsorption methods with the use of molecular sieves. Dehydration of ethanol can not be realized with simple rectification steps.

In 1982 the first commercial pervaporation system was developed successfully by GFT (today Sulzer Chemtech Ltd.). In the following years hybrid processes, combining rectification and pervaporation or rectification and vapour permeation, were established in several biorefineries. In comparison with conventional processes, high energy savings up to 36 % can be achieved by pervaporation. Today, these hybrid processes are part of modern bioethanol plants.

From an economical point of view, pervaporation membranes need to be long-time stable under industrial conditions, besides the requirement of productivity and selectivity. In this context, different aging processes of polyvinyl alcohol (PVA) membranes were investigated during the preparation of this dissertation. The investigated membrane samples were taken from industrial used flat-plate modules. Other samples were taken from laboratory plants in which aging processes were systematically generated and documented.

By performing different pervaporation experiments it could be shown that acetaldehyde and acetaldehyde diethyl acetal cause accelerated aging of PVA membranes. The selectivity decreases strongly while the water partial flux increases correlative.

Noticeable was the fact, that the addition of acetaldehyde to the feed solution results in higher water und ethanol partial fluxes. In contrast to that, the water partial flux stagnated after a while. Only the ethanol partial flux increased further after adding acetaldehyde diethyl acetal to the feed mixture. The selectivity decreased in both experiments noticeably.

In this work it is proposed, that the reduced separation performance is due to a chemical aging process, in which the free hydroxyl groups of the PVA membrane react with the aldehydes in the bioethanol to acetals. Consequently, the hydrophilicity of the membrane decreases and the free volume of the polymer increases due to the incorporated bulky acetal groups.

The ATR-FTIR spectra of these membranes showed that the intensity of the hydroxyl bands decreased. Further assignment of the fingerprint region was hindered due to the fact that the investigated PVA membranes were already crosslinked with aldehydes during their fabrication. By comparison and further analysis of different spectra of PVA membranes with little changes in the formulations, in conclusion, characteristic variation was found in the spectra, which was attributed to the chemical aging process.

It was known that the stability of PVA membranes was enhanced when they were heat-treated after fabrication and before use in pervaporation measurements. Analysis of the thermal aging processes indicated, that heat-treatment causes an elimination of the hydroxyl site groups of the PVA chains and reduces the reactivity towards aldehydes. Anyhow, it was proposed that a

simultaneously occurring compaction of the polymer chains was the main reason for a good performance of these membranes compared to the chemical aged ones. Also these membranes could not fulfill the requirements for an industrial application.

Due to the reversible formation of acetal groups, a reactivation of the chemical aged membranes is theoretical possible, but does not seem to be practicable. As already mentioned, the investigated PVA membranes were already crosslinked with aldehydes during their fabrication. Therefore a reactivation of the membranes would reduce the crosslinking density and in the worst case dissolve the membrane.

Based on this work, new membrane materials have been developed and investigated. The affinity of the new membrane material towards electrophilic impurities in the feed mixture had to be as low as possible, while simultaneously the base polymer had to be hydrophilic and show good film forming properties. In this context polyvinylpyrrolidone (PVP) and different PVP-copolymers were investigated. However, a promising implementation as hydrophilic pervaporation membranes in the dehydration of ethanol was put into question because of the high affinity of PVP polymers towards ethanol, which was shown by viscosity measurements. Beside free-standing membranes, composite membranes were fabricated out of a high-molecular PVP homopolymer and a vinylpyrrolidone vinyl acetate copolymer, followed by photochemical crosslinking. These composite membranes were investigated by pervaporation measurements. It became obvious that the similar affinity of PVP to ethanol and water was reflected in low separation factors and water fluxes. It was proposed that PVP is not suitable as membrane material for the fabrication of dehydration membranes.

In the last part of the dissertation photocrosslinkable poly(ethylene glycol) di[meth-]acrylates (PEG-D[M]A) were investigated regarding their qualification as hydrophilic membrane material. Initially the prepolymers with a molecular weight of approximately 4000 (PEG-DMA 4000) and 10000 g/mol (PEG-DMA 10000) were synthesized respectively by a lipase-catalyzed transesterification reaction of methyl methacrylate with polyethylene glycol. Additionally, the commercial available poly(ethylene glycol) diacrylate (PEG-DA 700) with a molecular weight of 700 g/mol was investigated.

No pervaporation results could be gained for the dehydration of ethanol within the project, because all fabricated membranes swelled too much inside of the membrane module of the pervaporation plant. But in this work it is shown that these polymers are promising materials for the fabrication of new hydrophilic pervaporation membranes. A high water-affinity and a low ethanol-affinity could be demonstrated by swelling measurements. High temperature stability was found through TGA measurements: XLPEG-DMA 10000 membranes lost in TGA measurements up to 280 °C only 3 wt.-%. Typically, the operating temperature in dehydration processes is 100 - 110 °C. Due to the absence of functional groups in the polymer chain, no aging processes in the bioethanol production are expected.

Further improvements of the swelling stability of the PEG-based membranes should be realized by use of prepolymers with a molecular weight below 700 g/mol or by blending with other polymers.

Disregarding the high sensibility to aldehydes and acetals, PVA membranes exhibit excellent separation characteristics. In this dissertation polyvinylamine (PVAm) based polymer scavengers

were developed to enable a further application of PVA membranes for the dehydration of bioethanol. This work shows that these scavengers reduce the acetaldehyde concentration in ethanol water mixtures effectively. The aim was to filter the aldehydes in the running pervaporation process before they contact the membrane.

Due to its water solubility, it was necessary to crosslink PVAm before use. It was found that the capacity of the scavengers and the filtration performance per time unit increased by decreasing the crosslinking density. It was proposed that this is due to the fact that the number of free amino groups increases with decreasing crosslinking density and the amine groups get more accessible for a reaction with the acetaldehyde.

It could be shown that the maximal capacity is not dependent on the particle size but on the stirring time. The results indicated that the bigger particles need more time to swell completely. Due to this a longer stirring time is necessary to enable the diffusion of the acetaldehyde molecules to the free amino groups. A reaction that only takes place on the particle surface was excluded.

The basic requirements for an industrial application of PVAm based scavengers in the production of bioethanol are given in this work. The new developed method makes it possible to fabricate polymer scavenger with high capacity values above 3 mmol/g.

2 Einleitung

Der Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Staudt beschäftigt sich unter anderem mit den Membrantrennverfahren Pervaporation und Gaspermeation. In diesem Zusammenhang sind vor allem die Entwicklung verschiedener funktionalisierter Polyimide und deren Verarbeitung zu so genannten Lösungs-Diffusionsmembranen, sowie deren Vermessung im Labormaßstab zu nennen. Im Vordergrund der Forschung standen bisher Trennprobleme der Erdölraffinerien, beispielsweise die Aromaten/Aliphaten- oder Isomerentrennung [1-4]. Die Absolutierung von Bioethanol durch Pervaporation ist Gegenstand dieser Arbeit und stellt insofern einen neuen Bereich dar, als es sich hierbei um ein Trennproblem der Bioraffinerien handelt.

In dem Bemühen alternative Energien zu nutzen wächst die Bioethanolindustrie momentan stetig. Der erste Teil der Einleitung beschreibt diese Entwicklung und stellt einige Hintergrundinformationen zum Thema Bioethanol zusammen. Darauf aufbauend werden die Konzepte einer modernen Bioethanolproduktion aufgezeigt, bei der eine verbesserte Energiebilanz eine zentrale Rolle spielt. Moderne Hybridprozesse aus Rektifikation und Pervaporation können merkliche Einsparungen bei der Entwässerung des Rohalkohols liefern und bieten weitere Vorteile gegenüber konventionellen Prozessen, auf die im mittleren Teil der Einleitung eingegangen wird. Der letzte Teil der Einleitung wurde genutzt um die zentralen Punkte dieser Dissertation anzusprechen. Ausgehend von dem Bestreben die Lebensdauer industriell genutzter Membranen zu verlängern wurden spezielle Filterreagenzien untersucht, die im Weiteren als Polymer-Scavenger bezeichnet und abschließend allgemein vorgestellt werden. Parallel dazu wurden verschiedene Polymere auf ihr Potential hin untersucht, eine alterungsbeständige Alternative zu den etablierten Pervaporationsmembranen zu bieten.

2.1 Bioethanolkraftstoff

Ethanol wurde bereits mit Beginn der Automobilindustrie als Kraftstoff genutzt. Nikolaus August Otto verwendete es 1860 in den Prototypen seiner Verbrennungsmotoren und fünfzig Jahre später konzipierte Henry Ford sein Modell T mit dem Hintergedanken, dass Bioethanol der eigentliche Kraftstoff der Zukunft sei. Ein berühmtes Zitat von ihm lautet: „The fuel of the future is going to come from fruit like that sumach out by the road, or from apples, weeds, sawdust - almost anything“ [5]. Ford stellte seine Motoren jedoch später auf Benzin um, da sich in den folgenden Jahren Erdöl aufgrund der einfachen Verfügbarkeit, des niedrigen Preises und des Einflusses der Petroleumindustrie als vorrangige Energiequelle durchsetzte. Mit der Ölkrise 1973 fanden alternative Kraftstoffe auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen jedoch neues Interesse. Ausgehend von Regierungsprogrammen in Brasilien und Amerika mit dem Ziel die Abhängigkeit von Ölimporten zu verringern erfuhr die Bioethanolindustrie neuen Aufschwung. Gefördert wurde dieser Aufschwung durch Bestrebungen, die Emission von Treibhausgasen aus dem Straßenverkehrssektor zu reduzieren [6]. Auf globaler Ebene wurden diese Bemühungen

später durch das Kyoto Protokoll (Dez. 1997) ausgeweitet. **Abb. 2.1** verdeutlicht die stetig wachsende Produktion und Verwendung von Ethanol als Treibstoff nach 1975.

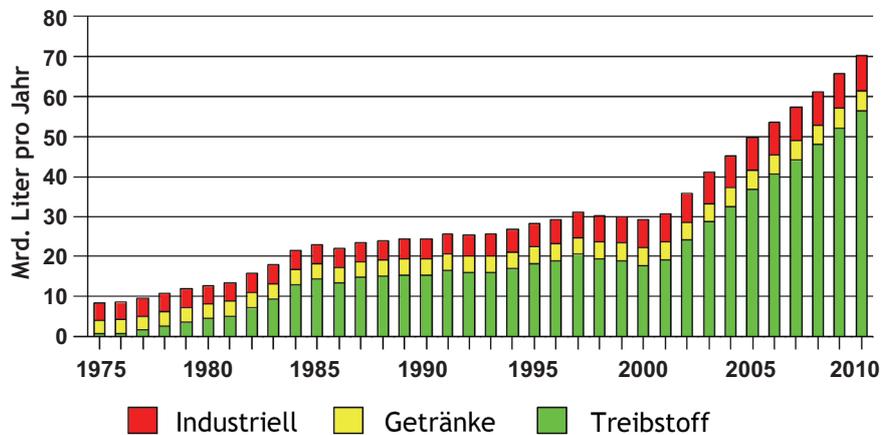


Abb. 2.1: Ethanolproduktion und Verwendung, weltweit (modifiziert nach [7])

Bioethanol ist heute weltweit betrachtet der führende Biotreibstoff [8, 9]. Dabei wird es dem Kraftstoff direkt oder als Additiv zur Verbesserung der Klopfestigkeit in Form von ETBE (Ethyl-tert-butylether, bzw. nach IUPAC: tert-Butylethylether) zugesetzt. Da ETBE durch Addition von Bioethanol an Isobuten hergestellt wird und damit zum Teil aus nachwachsenden Rohstoffen besteht, kann dieser zu einem gewissen Prozentsatz als Biokraftstoffbeimischung gewertet werden und ersetzt damit das aus fossilen Rohstoffen hergestellte MTBE (Methyl-tert-butylether).

Die USA und Brasilien sind derzeit die mit Abstand größten Bioethanolproduzenten [10]. Der europäische Markt entwickelte sich im Vergleich erst spät und ist noch vorwiegend ein Biodieselmärkte, wächst jedoch stetig mit hohen Wachstumsraten. Allein in Deutschland stieg die Produktionskapazität für Bioethanol von 20000 Tonnen im Jahr 2004 auf 580000 Tonnen im Jahr 2008 [11]. Gleichzeitig stiegen auch die Bioethanolimporte auf Höchstwerte. Bezogen auf die Gesamtproduktion Europas im Jahr 2008 (2,2 Millionen Tonnen) wurden weitere 39 % (0,87 Millionen Tonnen), vornehmlich aus Brasilien, importiert [9]. Über 30 % des europäischen Energieverbrauchs wird vom Transportsektor verbraucht und dabei ist dieser momentan noch zu 98 % auf importierte fossile Treibstoffe angewiesen [12]. Die Tendenz ist zunehmend und damit verbunden auch eine zunehmende CO₂ Emission. Die EU sieht daher vor, bis 2020 10 % der gesamten Treibstoffmenge durch Biokraftstoffe zu substituieren. Auch Japan verfolgt dieses Ziel und verhandelt derzeit mit Brasilien über Ethanolimporte.

2.2 Produktionskonzepte

Angesichts des stetig steigenden Bedarfs an alternativen Kraftstoffen stehen derzeitige Konzepte für die Bioethanolproduktion aufgrund der umstrittenen positiven Energie- und Ökobilanz unter Druck. Auf den ersten Blick erscheinen Biokraftstoffe besonders umweltfreundlich, da sie fossile Energieträger ersetzen und bei der Verbrennung nur so viel

Kohlenstoffdioxid freisetzen, wie sie der Atmosphäre zuvor beim Anbau entzogen haben (CO₂ besitzt den größten Anteil am anthropogenen Treibhauseffekt, 60 % [13]). Zudem entstehen keine nennenswerten Schwefel- oder Stickstoffemissionen wie bei fossilen Brennstoffen. Ökologische und energetische Vor- und Nachteile von Biokraftstoffen sind jedoch nicht auf Anhieb aufzählbar. Eine Bilanzierung muss sehr sorgfältig durchgeführt werden, wobei der gesamte Lebensweg betrachtet werden muss, angefangen bei der Produktion der Biomasse über die Konversion bis hin zur energetischen Verwertung. Kritiker bemängeln dabei, dass eine erhebliche Menge Primärenergie (fossile Energieträger) für die Produktion von Dünge- und Pflanzenschutzmittel sowie für den eigentlichen landwirtschaftlichen Anbau benötigt wird. Der Verbrauch an fossilen Brennstoffen wird dadurch zunächst erhöht. Die landwirtschaftliche Bewirtschaftung kann indes zu Belastungen für das Grund- und Oberflächenwasser führen und vor allem die Düngemittelproduktion und -verwendung zu weiteren klimarelevanten Emissionen. Zu nennen ist hier beispielsweise Lachgas (N₂O), das im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid eine knapp 300-mal so hohe Treibhauswirksamkeit aufweist [14]. In die Kritik geraten ist vor allem die Bioethanolproduktion der ersten Generation. Hierunter versteht man die Produktion aus den lokal verfügbaren Stärke oder Zucker enthaltenden Pflanzen und Früchten. Dadurch entsteht zu den oben beschriebenen Kritikpunkten eine Konkurrenzsituation zwischen der Bioethanol- und der Lebensmittelindustrie um Nahrungsmittel und Anbaufläche. In Lateinamerika verwendet man vorzugsweise Zuckerrohr, in Nordamerika vor allem Mais und in Europa stellt man Bioethanol aus Weizen und zunehmend auch aus Zuckerrüben her.

Derzeitige Forschungsschwerpunkte sind aufgrund der genannten Problematik auf zwei Bereiche fokussiert: Der eine Bereich konzentriert sich auf die Entwicklung von Biotreibstoffen der so genannten zweiten Generation [8, 15-17]. Ziel ist es alternative Kohlenwasserstoffquellen effizient zu Ethanol zu verarbeiten. Angestrebt wird dabei die Verwendung von pflanzlichen Abfällen (z.B. Stroh, Gras, Holz, Laub, etc.), die in der Land- und Forstwirtschaft anfallen, beziehungsweise die Verwendung von Pflanzen, die keine intensive landwirtschaftliche Bewirtschaftung benötigen und auch auf minderwertigen Böden wachsen (Energiepflanzen wie z.B. Rutenhirse) [17]. In diesem Zusammenhang spricht man auch von Cellulose - bzw. Lignocellulose Ethanol. Cellulose ist mit 50 Gew.-% der Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden und damit die häufigste organische Verbindung der Welt. Bei der alkoholischen Gärung (Fermentation) wird Zucker (Glucose) mit Hilfe von Enzymen zu Ethanol umgesetzt. Die zuckerhaltigen Rohstoffe (z.B. Zuckerrohr in Brasilien) können demnach direkt durch Zugabe von Hefen verarbeitet werden. Bei der Verwendung von stärkehaltigen Rohstoffen müssen die in der Stärke enthaltenen Glucosebausteine zunächst mit Hilfe von Enzymen in einem so genannten Verzuckerungsprozess freigegeben werden. Dies ist bei der Verwendung von pflanzlichen Abfällen jedoch erst nach einer chemischen Vorbehandlung möglich. An diesem Punkt besteht momentan noch weiterer Optimierungs- und Forschungsbedarf [18]. Ein Überblick über die verschiedenen Methoden der Bioethanolherstellung in Abhängigkeit von dem gewählten Rohstoff ist in **Abb. 2.2** gegeben.

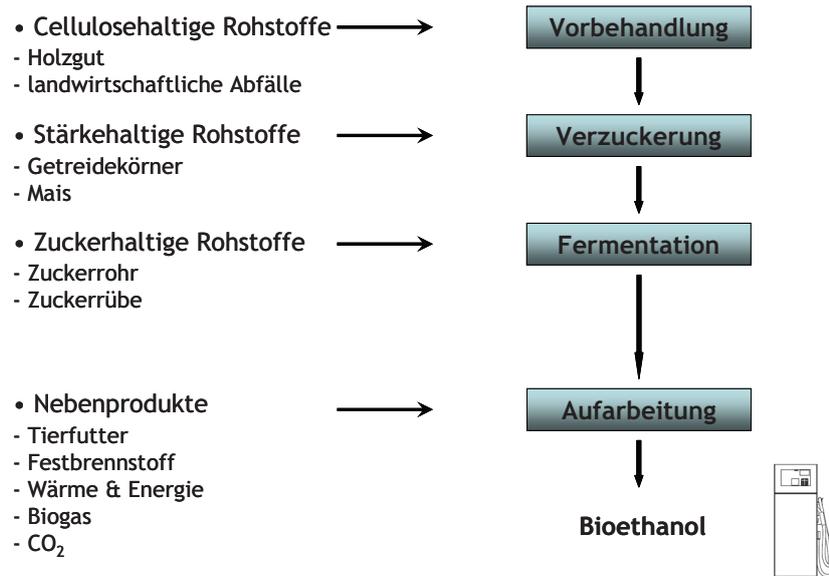


Abb. 2.2: Produktionskonzepte für die Bioethanolherstellung in Abhängigkeit von den verwendeten Rohstoffen (modifiziert nach [19])

Der zweite Bereich an dem momentan Forschungsgruppen und Bioethanolhersteller weltweit arbeiten, ist die Erhöhung der Energieeffizienz bestehender und zukünftiger Produktionsanlagen für Bioethanol [20-22]. Hierbei steht vor allem die nachhaltige Nutzung des bei der Bioethanolherstellung anfallenden Nebenproduktes, der Schlempe, als auch die Entwicklung modernster Destillations- und Trocknungstechniken im Vordergrund [19].

Unabhängig von dem gewählten Rohstoff sind nach der Fermentation weitere Reinigungsschritte nötig. Moderne Konzepte sehen vor, die abgetrennte Schlempe in Biogasanlagen einzuspeisen um so, gekoppelt an ein Blockheizkraftwerk (BHKW), Strom und Wärme für die anschließenden Prozesse bereitzustellen [20]. Ähnlich werden derzeit in Brasilien die unbrauchbaren Bestandteile der Zuckerrübe abgetrennt und zur Wärme und Stromerzeugung verbrannt. Durch die Kopplung einer Biogasanlage sind Einsparungen von bis zu 50 % der Prozessenergie zur Aufkonzentrierung des Ethanol möglich [21, 23]. Reste der Biogasherstellung können anschließend als Dünger verwendet werden. Auf diese Weise lässt sich ein Teil des Stickstoffkreislaufs wieder schließen [24]. Parallel dazu kann die Schlempe, wie derzeit üblich, getrocknet und so zu einem hochwertigen Tierfutter verarbeitet werden, das unter der Abkürzung DDGS (Dried Distillers Grains with Solubles) bekannt ist. DDGS ersetzt damit einen Teil der benötigten Tiernahrung und reduziert die Menge des zum größten Teil importierten Sojamehls oder die für die Tiernahrung benötigte Anbaufläche. Abhängig vom Ausgangsprodukt fallen pro 100 Liter reinem Alkohol zwischen 1100 und 1400 Liter Rohschlempe mit einem Trockenmassengehalt von 7-10 % an [25]. Die Trocknung ist daher sehr energieaufwendig. Auch hier sind moderne Trocknungstechniken gefragt um den Energieverbrauch zu minimieren [19].

2.3 Entwässerung von Bioethanol

Je nach Ausgangsprodukt erhält man nach der Fermentation eine alkoholische Maische mit einem Ethanolgehalt, der in der Regel zwischen 2 und 15 Gew.-% liegt. Nach dem Abtrennen der Schlempe wird die Ethanolkonzentration durch hintereinander geschaltete Destillationsschritte (Rektifikationsprozess) auf maximal 95,57 Gew.-% erhöht, man spricht dann von Rohalkohol. Eine höhere Konzentration lässt sich durch einfache Destillationsschritte ohne weitere Zusätze (Schleppmitteldestillation) aufgrund des sich bildenden Ethanol/Wasser-Azeotrops nicht erreichen. Bei einem Wassergehalt von 4,43 Gew.-% verhält sich die Mischung wie ein reiner Stoff und die flüssige Phase und sein Dampf haben dieselbe Zusammensetzung, siehe **Abb. 2.3**.

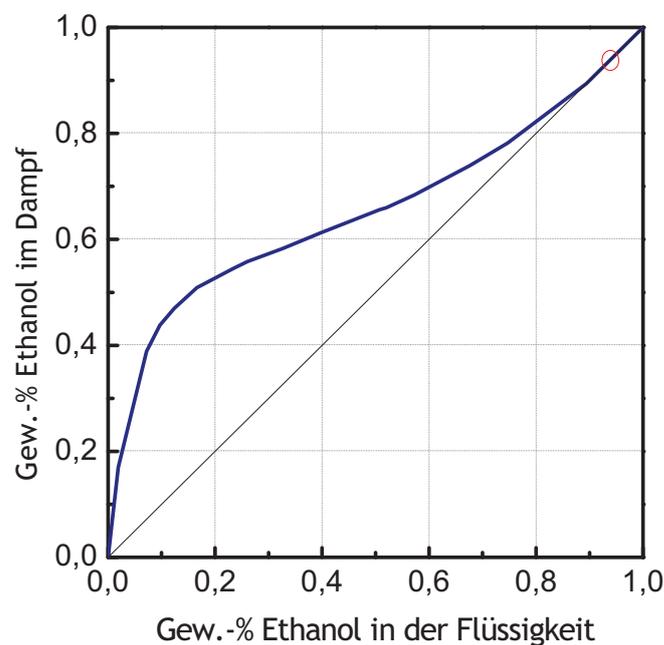


Abb. 2.3: Gleichgewichtskurve Ethanol-Wasser, Zusammensetzung der Dampfphase als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigphase (Diagonale als Hilfslinie, Azeotroper Punkt rot umkreist)

Für den Einsatz als Benzin Additiv ist jedoch eine Konzentration von über 99 Gew.-% Ethanol erforderlich, da sich anderenfalls das Wasser absetzen und mit dem Benzin ein Zweiphasengemisch entstehen würde. Der konventionelle Weg diese Konzentration zu erreichen und das Azeotrop zu überwinden, erfolgt durch bestimmte Destillationstechniken, wie der Azeotropdestillation oder durch Adsorption des Wassers mit einem Molekularsieb. Bei der Azeotropdestillation wird dem zu trennenden Gemisch eine dritte Komponente zugefügt. Zusammen mit dieser Komponente, dem so genannten Schleppmittel, bildet sich daraufhin ein ternäres Azeotrop, das aus dem restlichen Wasser, einem Teil des Ethanols und dem Schleppmittel besteht. Das verbliebene Wasser kann so nahezu vollständig mit dem ternären Azeotrop abdestilliert werden. Die folgende Abbildung zeigt noch einmal ein vereinfachtes Schema für die Herstellung von Bioethanol aus Getreide. Nach Kim und Dale [26] bzw. Côté et al. [27, 28] werden in einem derartigen Ethanol-Produktionsverfahren ungefähr 50 % der

gesamten thermischen Energie für die Entwässerungsschritte nach der Fermentation verbraucht, in **Abb. 2.4** rot eingekreist.

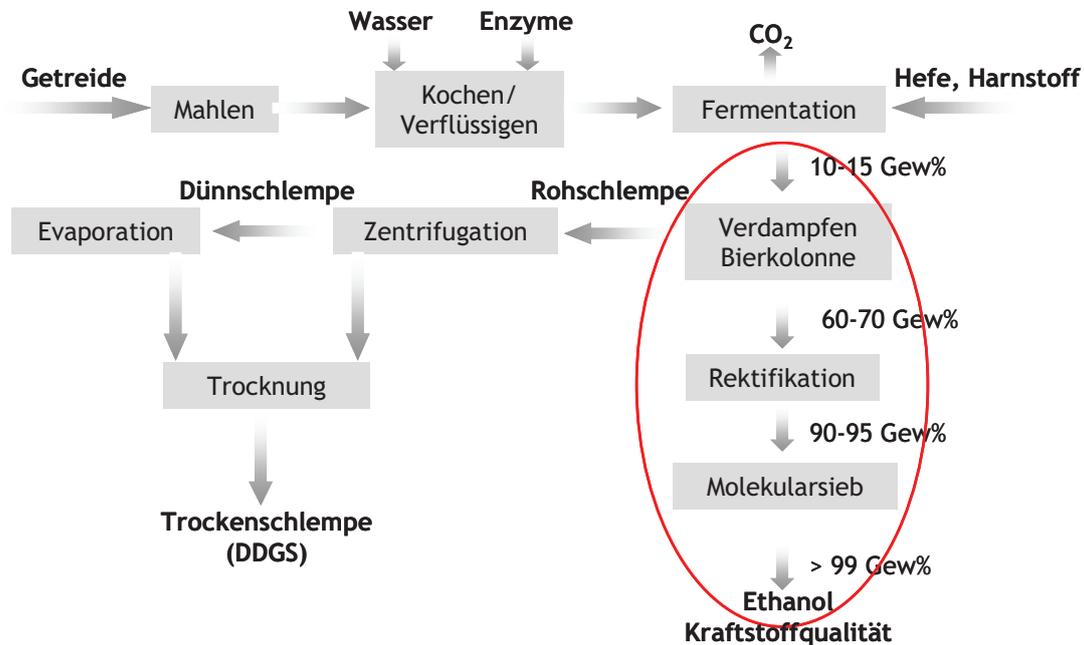


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Ethanolproduktion aus Getreide [27]

Die für die Entwässerung benötigte thermische Energie steigt exponentiell mit abnehmender Alkoholkonzentration der Fermentationsmaische. Dies zeigten Côte et al. in einer Simulation des Entwässerungsvorgangs durch einen konventionellen Prozess, bestehend aus zwei Destillationskolonnen und einer sich anschließenden Molekularsieveinheit [27]. Für eine 3 Gew.-%ige Maische wird nach den Berechnungen bereits ca. 50 % des unteren Heizwertes des Ethanols zur Entwässerung benötigt. Hoch verdünnte Maischen von 1-2 Gew.-% Ethanol, wie sie bei der Verarbeitung von cellulosehaltigen Rohstoffen entstehen, benötigen nach dieser Berechnung sogar mehr thermische Energie als sie selbst bereit stellen würden, siehe **Abb. 2.5**. Die Berechnungen für die Entwässerung erfolgten mit 23 bzw. 12 theoretischen Böden pro Kolonne. Dabei ging man entweder von einem niedrigen Energieverbrauch (low energy design) oder niedrigeren Investitionskosten (low capital cost design) aus.

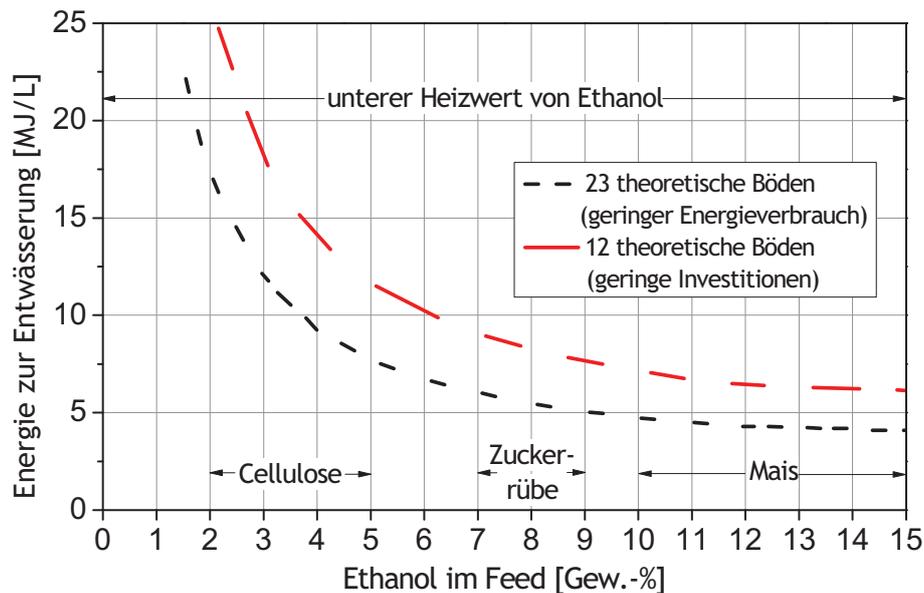


Abb. 2.5: Thermische Energie für die Entwässerung von Ethanol in Abhängigkeit von dem gewählten Rohstoff bzw. von der Konzentration im Zulauf (konventionelles Verfahren bestehend aus 2 Destillationskolonnen und einer Molekularsieveinheit), modifiziert nach [27]

In den letzten dreißig Jahren haben sich neben den oben genannten Verfahren zunehmend auch die beiden Membrantrennverfahren Pervaporation und Dampfpermeation zur Entwässerung von Ethanol etabliert. Verglichen mit den klassischen Methoden sind mit diesen Verfahren zum Teil deutliche energetische Vorteile verbunden. Da es sich bei diesen Trennverfahren um ökologisch unbedenkliche Prozesse handelt, gehören die Pervaporation und Dampfpermeation zu den Schlüsseltechnologien eines modernen Bioethanolproduktionskonzeptes.

2.4 Hybridprozesse aus Pervaporation und Rektifikation

Philip Adolph Kober führte 1917 den Begriff der Pervaporation ein [29] und beschrieb damit ein Trennverfahren, bei dem ein flüssiges Gemisch (Zulauf bzw. Feed) mit Hilfe einer dichten, porenfreien Membran getrennt werden kann. Durch eine unterschiedliche Affinität zwischen dem Membranmaterial und den Komponenten des Gemisches erfolgt eine bevorzugte Anreicherung der affineren Komponenten in der Membran. Legt man nun auf der Unterseite der Membran beispielsweise ein Vakuum an und erzeugt so eine treibende Kraft für die Komponenten durch die Membran zu diffundieren, ist es möglich sie auf diese Weise voneinander zu trennen. Pervaporation und Dampfpermeation beruhen auf den gleichen Transport-Mechanismen und unterscheiden sich lediglich hinsichtlich des Zustandes ihres Zulaufgemisches. Leitet man eine flüssige Mischung über die Membran wird dieses Verfahren Pervaporation genannt. Leitet man eine dampfförmige Mischung über die Membran spricht man von Dampfpermeation. Der durch die Membran permeierende Teil der Mischung wird Permeat und der zurückgehaltene Teil wird Retentat genannt, siehe **Abb. 2.6**.

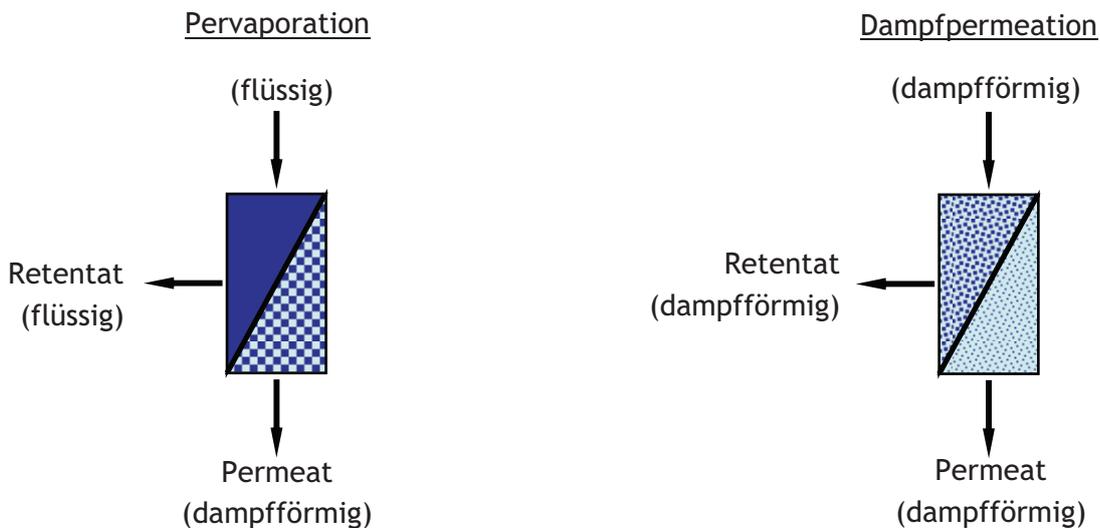


Abb. 2.6: Schemata der Membrantrennprozesse Pervaporation und Dampfpermeation

Eine genauere Beschreibung des zugrunde liegenden Lösungs-Diffusions-Mechanismus folgt im **Kapitel 5.1.1**. An dieser Stelle ist jedoch festzuhalten, dass die Trennung des Gemisches lediglich von den Wechselwirkungen der Komponenten mit der Membransubstanz und dem Transport durch die Membranmatrix abhängt. Demnach lassen sich mit dieser Methode auch Gemische trennen, die auf konventionellem Wege aufgrund eng zusammen liegender Siedepunkte nur schwer oder aufgrund eines Azeotrops nur über Umwege zu trennen sind. 65 Jahre nach Kobers Publikation gelang der deutschen Firma GFT (Gesellschaft für Trenntechnik, heute Sulzer Chemtech Ltd.) die entscheidende Entwicklung des ersten kommerziellen Pervaporationssystems zur Entwässerung von Alkoholen [30]. Diese wurde ein Jahr später, 1983, in einer kleinen Anlage in Brasilien in Betrieb genommen. In zahlreichen Studien konnte anschließend belegt werden, dass Hybridprozesse, bestehend aus Rektifikations- und Pervaporationseinheiten, eine effektive Lösung bieten, die ökonomischen und ökologischen Aspekte der Bioethanolproduktion zum Teil erheblich zu verbessern [27, 31-35]. Generell erlauben diese Verfahren die Herstellung eines hochwertigen Alkohols, der nicht durch gesundheitsschädliche Schleppmittelverunreinigungen kontaminiert ist und so auch für die Kosmetik- und Pharmaindustrie eingesetzt werden kann [36]. Da die Pervaporation eine kontinuierliche Entwässerung des Ethanols ermöglicht, ist sie zudem einfacher und weniger fehleranfällig als die Trocknung mittels Molekularsieben [37]. Zudem sind keine Regenerationsschritte erforderlich. Erreichen die Molekularsiebe ihre maximale Wasserkapazität müssen sie regeneriert werden. Dies kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, beispielsweise durch Erhitzen oder durch Spülvorgänge mit Inertgasen oder auch absolutem Ethanol, der anschließend jedoch wieder aufkonzentriert werden muss. Die genauen energetischen Einsparungen, die durch den Austausch von konventionellen Systemen gegen Pervaporationseinheiten möglich sind, hängen von den gewählten Rahmenbedingungen ab. Die Variationsmöglichkeiten sind denkbar vielfältig. Beispielsweise unterscheiden sich die Systeme in der Anzahl oder auch der Konstruktion der Membranmodule, in der Verschaltung mit den Destillationseinheiten oder auch in den Destillationsprinzipien an sich, in den Produktionskapazitäten der Anlagen, in der angestrebten Endkonzentration et cetera. Guerreri

[33] tauschte beispielsweise in einer Kombination aus fraktionierter- und azeotroper Destillation die letztgenannte Einheit gegen ein Pervaporationsystem aus (bestückt mit hydrophilen Polyvinylalkohol/Polyacrylnitril (PVA/PAN) Membranen) und konnte so die Produktionskosten für die Absolutierung auf 99,9 Gew.-% (bei einem Durchsatz von 50000 Tonnen pro Jahr) um 14 % reduzieren. Ging er jedoch nicht wie zuvor von einer fraktionierten Destillation, sondern von einer Vakuumdestillation aus, ergab sich für den Austausch der azeotropen Destillation gegen die Pervaporationseinheit unter den gleichen Bedingungen eine Ersparnis von 36 %. **Abb. 2.7** zeigt die von Sander et al. [32] verglichenen Produktionskonzepte für die Absolutierung von Ethanol im industriellen Maßstab. Das Hybridsystem, bestehend aus einer Rektifikationseinheit und drei in Serie geschalteten Membranmodulen (**Abb. 2.7, b**), wurde in Karlsruhe neben eine Holzstoff- und Papierfabrik installiert, wobei der Ethanol durch Fermentation von Produktionsrückständen hergestellt wurde. Die Demonstrationsanlage war für die Produktion von 6000 Litern absolutem Ethanol pro Tag ausgelegt (für den industriellen Einsatz auf 12000 Litern pro Tag erweiterbar). Die Hälfte der anfallenden alkoholischen Maische wurde mit dem Hybridsystem, der Rest in einem konventionellen Verfahren, bestehend aus Rektifikation und Schleppestoffdestillation entwässert, siehe **Abb. 2.7, a**). Die Endkonzentration beider Anlagen betrug 99,9 Vol.-%.

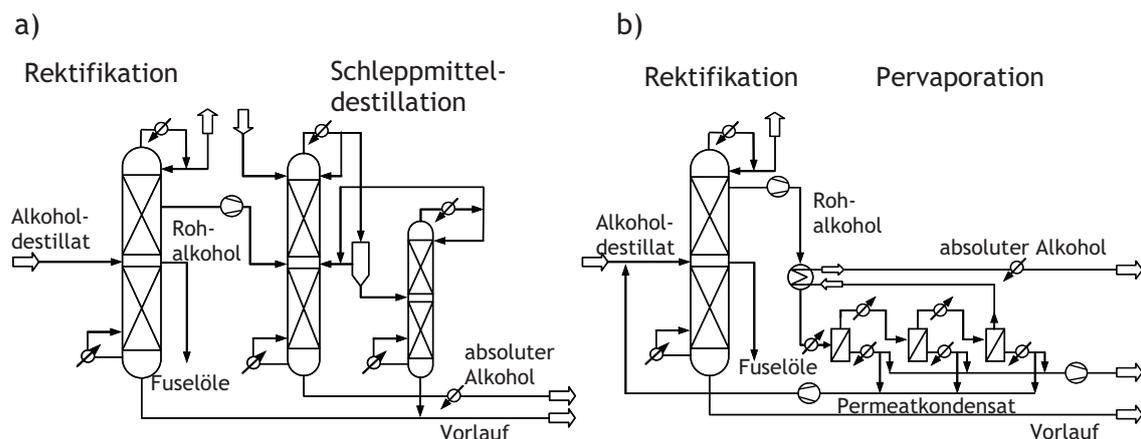


Abb. 2.7: Ethanolproduktionskonzept: a) klassisch durch Rektifikation und Schleppestoffdestillation, b) in einem Hybridprozess aus Rektifikation und Pervaporation (modifiziert nach [32])

Anhand der Prozessskizzen erkennt man die kompakte Bauweise der Pervaporationsmodule im Vergleich zu den Destillationskolonnen, ein weiterer Vorteil dieser Systeme. Zunächst erforderte die Installation der Pervaporationseinheiten im Vergleich zum konventionellen System höhere Investitionskosten, jedoch ergaben sich deutliche Einsparungen in den Produktionskosten der Entwässerung, die in diesem Beispiel bis zu 66 % unter den Produktionskosten des konventionellen Systems der Schleppestoffdestillation lagen. Die deutlich niedrigeren Kosten sind vor allem auf einen niedrigeren Energieverbrauch der Membraneinheit zurückzuführen. Im Fall der Pervaporation muss lediglich die Verdampfungsenthalpie der abzutrennenden, relativ kleinen Wassermenge aufgebracht werden. Ein ca. 10-fach höherer Energieverbrauch wurde für die Schleppestoffdestillation angegeben,

der vor allem auf die hohen Rückflussraten und die benötigte thermische Energie für die Verdampfung des Schleppmittels zurückzuführen war. **Tab. 2.1** stellt die entstandenen Produktionskosten für die Azeotropdestillation und der Pervaporation vergleichend gegenüber. Die Werte wurden nach einem 12-monatigen Versuchslauf aufgestellt.

Tab. 2.1: Vergleich der Kosten für die Entwässerung von Ethanol (von 94 Gew.-% auf 99,8 Gew.-%) durch Azeotropdestillation und Pervaporation. Die Werte sind in Deutsche Mark pro Tonne Ethanol abs. angegeben [32]

	Azeotropdestillation (Schleppmittel = Cyclohexan)	Pervaporation
Niederdruckdampf	50 - 75	6,25
Kühlwasser	7,5	2
Elektrische Energie	2,25	5,7
Schleppmittel	2,4 - 4,5	--
Membran	--	8 - 16
Gesamtkosten	62 - 89	22 - 30

Obwohl es sich hier um veraltete Zahlen handelt, zeigen diese jedoch anschaulich, welche Faktoren zu der besseren Energiebilanz des Pervaporationssystems führen. Auch in neueren Arbeiten werden die gleichen energetischen Vorteile angesprochen. Die Tabelle zeigt zudem auch, an welcher Stelle die Bilanz weiter verbessert werden kann. Im Vordergrund vieler Forschungsgruppen liegt beispielsweise die Entwicklung von Membranen mit immer höheren Flüssen und gleich bleibend guten Selektivitäten. Dies würde die effektiv benötigte Membranfläche zur Entwässerung des Alkohols reduzieren und hätte damit Einfluss sowohl auf die Investitions- und damit auch auf die Produktionskosten.

2.5 Membranen und Membranmodule

Industriell etablieren konnten sich nur wenige Polymermaterialien für den Einsatz als Pervaporationsmembran in der Entwässerung von Alkoholen. Hier zu nennen sind vor allem die auf Polyvinylalkohol (PVA) basierenden Membranen. Diese wurden auch schon in den ersten kommerziellen Entwässerungsanlagen eingesetzt und machen bis heute den Großteil der industriell verwendeten Membranen aus [35, 38]. Sie werden vor allem als Flachmembran in so genannten Plattenmodulen unter anderem von den Firmen Sulzer Chemtech Ltd. oder CM-Celfa Membrantechnik AG angeboten. Die Flachmembranen bestehen dabei meist aus drei Schichten, einer dünnen aktiven Polymerschicht die für die Trennung verantwortlich ist und zwei Stützsichten die der Membran die nötige mechanische Stabilität verleihen. Die folgende Abbildung zeigt eine Composite-Membran und den Aufbau eines Plattenmoduls schematisch.

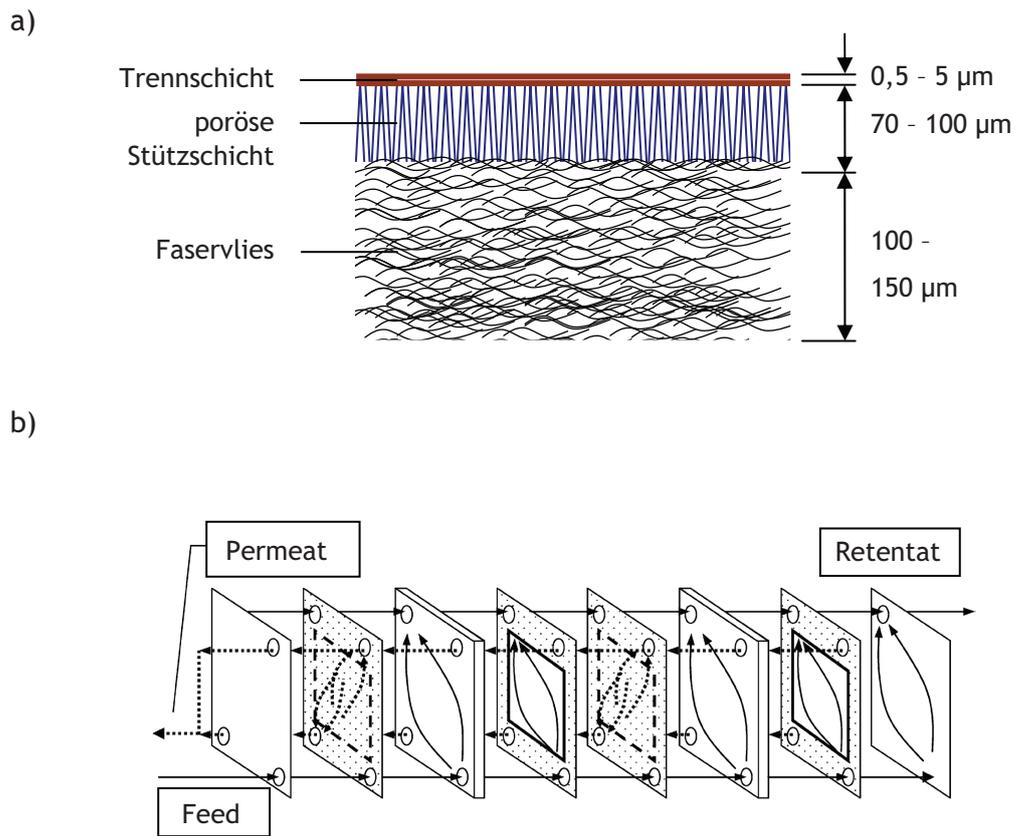


Abb. 2.8: a) Schematische Darstellung einer Composite-Membran (modifiziert nach [39]),
b) Funktionsprinzip eines Plattenmoduls [40]

Daneben haben sich, vor allem aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Beständigkeit, verschiedene auf Polyimiden beruhende Module etabliert [27, 36, 38], die zum Beispiel von den Firmen Vaperma oder Ube Industries zu Hohlfasermodulen verarbeitet und verkauft werden. Anorganische Rohrmodule auf Zeolith- oder Silicabasis werden ebenfalls von Mitsui Engineering & Shipbuilding oder Inocermic angeboten [37, 38]. Den Aufbau eines Hohlfasermoduls verdeutlicht **Abb. 2.9**.

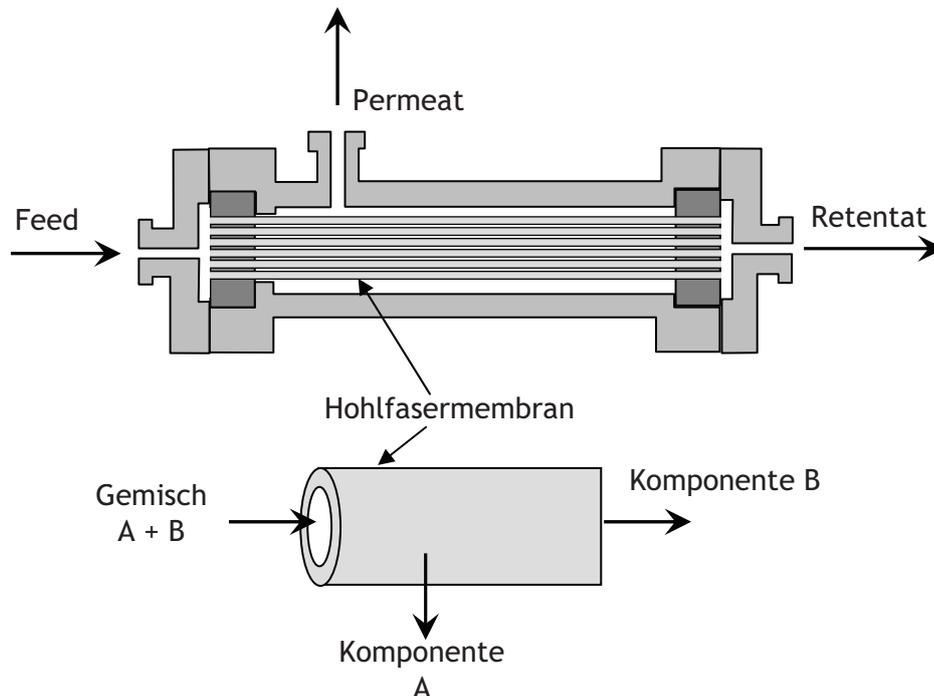


Abb. 2.9: Darstellung eines Hohlfasermembranmoduls (modifiziert nach [41])

Um Pervaporationsmembranen in einem vorgegebenen Trennproblem wirtschaftlich nutzen zu können, müssen sie die folgenden wesentlichen Anforderungen erfüllen: Zunächst müssen die Membranen eine möglichst hohe Selektivität für die zu trennenden Stoffe aufweisen, um die benötigte Membranfläche für eine effektive Trennung zu minimieren. Weiterhin ist eine hohe Membranproduktivität erforderlich, um die gewünschte Komponente des Gemisches möglichst schnell abzutrennen bzw. in einer gegebenen Zeit einen möglichst hohen Durchsatz zu erreichen. Der letzte wichtige Aspekt in der Entwicklung von Pervaporationsmembranen ist die Lebensdauer der Module unter Prozessbedingungen. Wie in Tab. 2.1 am Beispiel Absolutierung von Ethanol zu erkennen ist, können die Investitionskosten des Pervaporationssystems den größten Teil der Gesamtkosten der Entwässerung ausmachen. Aus diesem Grund ist eine genaue Kenntnis der möglichen chemisch-physikalischen Wechselwirkungen zwischen dem Membranmaterial und dem Zulaufgemisch (Feed) erforderlich. Berücksichtigt werden müssen bei der Trennung von industriellen Gemischen oft auch Verunreinigungen und deren Auswirkungen auf die Membran. Bekannt ist beispielsweise die hohe Empfindlichkeit von anorganischen Zeolith-Membranen gegenüber schon leicht sauren Bedingungen. Sollte der pH-Wert in einem Trennprozess, zum Beispiel durch Verunreinigungen, unter einen bestimmten Wert abfallen hat dies zur Folge, dass sich die Zeolith-Schicht irreversibel von dem keramischen Trägermaterial löst und somit das Modul unbrauchbar wird [37]. Bei der Auswahl eines geeigneten kommerziellen Membransystems sind diese Überlegungen unumgänglich. In der Bioethanolproduktion fällt eine Vielzahl unterschiedlicher Nebenprodukte an, die zu berücksichtigen sind. Neben den festen Bestandteilen, die zunächst abgetrennt werden müssen, entstehen bei der alkoholischen Gärung auch höhere und mittlere Alkohole, Fettsäureester, Terpene oder Furfurale, die gemeinsam als Fuselöle oder Fuselalkohole bezeichnet werden. In der alkoholischen Maische finden sich aber auch Zwischenprodukte wie Acetaldehyd oder Oxidationsprodukte wie Essigsäure. In den üblichen Hybridprozessen werden diese Bestandteile

zum größten Teil durch vorgeschaltete Rektifikationsschritte abgetrennt, bevor sie auf die Membran treffen. Unter Umständen sind hier jedoch genaue Vorgaben notwendig um die Trennleistung der Membranen und damit den gesamten Produktionsablauf nicht zu gefährden. Wie sich im Verlaufe dieser Arbeit gezeigt hat, können auch sehr geringe Verunreinigungen zu einer vorzeitigen Membranalterung führen. Eine genaue Beschreibung von Alterungserscheinungen kommerzieller PVA-Membranen folgt in **Kapitel 4**. In **Kapitel 5** werden die Untersuchungen an ausgewählten hydrophilen Membranpolymeren vorgestellt und deren Potential als alterungsresistente PV Membran diskutiert.

Ungeachtet alternativer Membranen oder destillativer Methoden, welche die Lebensdauer von Pervaporationsmembranen verlängern, sind aus der Kombinatorischen Chemie Abfangharze (so genannte Scavenger-Harze) bekannt, die zur selektiven Abtrennung von Verunreinigungen oder Nebenprodukten verwendet werden. Ein unkonventioneller Ansatz und damit eine weitere Alternative unerwünschte Komponenten aus dem Feed zu entfernen, besteht in der Einbindung solcher Scavenger-Harze in den Bioethanolproduktionsprozess. Die nach den destillativen Schritten verbleibenden Membrangifte könnten so aus dem Feedgemisch entfernt werden, bevor diese auf die Membran treffen. Die Entwicklung eines geeigneten kostengünstigen Scavengers ist ein Teil der vorliegenden Arbeit. Die gesammelten Ergebnisse werden in **Kapitel 6** vorgestellt. Das grundsätzliche Funktionsprinzip sowie ihr ursprüngliches Einsatzgebiet wird im folgenden Abschnitt kurz beschrieben.

2.6 Entfernung von Schadstoffen mit Polymer-Scavengern

Polymere Scavenger werden beispielsweise in der Kombinatorischen Chemie verwendet, um Nebenprodukte und Überschussreagenzien aus der Reaktionslösung zu entfernen. Man erreicht die dafür benötigte Chemoselektivität, indem man ein geeignetes, festes Trägermaterial mit der funktionellen Gruppe versieht die komplementär zu derjenigen der abzutrennenden Komponente ist. In der Regel werden die Scavenger dem Reaktionsgemisch zugegeben, nachdem die Reaktion beendet ist. Die Aufarbeitung besteht anschließend lediglich aus einfachem Abfiltrieren und Einengen des Filtrats. Traditionelle, zeitintensive Aufreinigungsschritte (beispielsweise: Chromatographie, Extraktion, Destillation, etc.) sind daher nicht notwendig. **Abb. 2.10** verdeutlicht das Reaktionsprinzip schematisch.

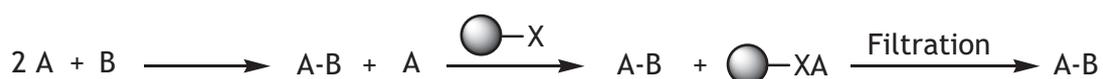


Abb. 2.10: Funktionsprinzip eines Polymer-Scavengers (A und B repräsentieren miteinander reagierende Moleküle, der Überschuss A wird an den Scavenger gebunden und durch Filtration entfernt)

Die Hauptanwendungsgebiete solcher Filterreagenzien liegen in der pharmazeutischen und medizinischen Chemie. Neben Abfangreagenzien werden dort auch polymergebundene Reaktanden eingesetzt, beispielsweise Oxidations- und Reduktionsmittel oder polymergebundene Katalysatoren. Die Vorteile der polymerunterstützten Lösungssynthese (Polymer-Assisted-Solution-Phase Synthesis, kurz: PASP) gegenüber der konventionellen Synthese in Lösung sind vor allem die schnelle und einfache Aufarbeitung der Reaktion und die Möglichkeit hohe Reagenzienüberschüsse einzusetzen, um Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen. Auf diese Weise lassen sich viele Arbeitsschritte automatisieren und erlauben so durch kombinatorische Verfahren in kurzer Zeit den Aufbau großer Substanzbibliotheken. Einzug in die chemische Industrie haben diese Verfahren jedoch noch nicht erhalten. Die geringe Atomökonomie gegenüber der Synthese in Lösung und die Kosten für die Herstellung und Funktionalisierung sind in der Regel zu hoch [42].

3 Motivation und Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst die Beschreibung und Charakterisierung der Alterungsprozesse von PVA-Composite Membranen bei der Entwässerung von Bioethanol, die zu dem Verlust der Trennleistung führten. Die Stabilität der Membranen gegenüber verschiedenen Verunreinigungen im Feed sollte in Pervaporationsexperimenten untersucht werden. Durch die Analyse industriell eingesetzter PVA-Composite Membranen sollte abschließend geklärt werden, welche Faktoren bei der Alterung von PVA-Membranen in der Entwässerung von Bioethanol maßgeblich eine Rolle spielen.

Ausgehend von dem Verständnis der Alterungsprozesse sollte an einer Lösung für die vorzeitige Alterung der Membranen gearbeitet werden. Voraussetzung für diese Aufgabe war die genaue Kenntnis der Composite Membranen und deren Herstellung sowie der Eigenschaften der Einzelkomponenten. Im Vordergrund stand vor allem die PVA-Chemie, da PVA die aktive Schicht der Membranen darstellte und somit für die Trennleistung verantwortlich war.

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Alterung von PVA-Membranen in der Entwässerung von Bioethanolgemischen lag das Interesse im zweiten Teil der Arbeit auf der Charakterisierung und Untersuchung alternativer Membranmaterialien. Ziel hierbei war die Herstellung einer potentiell alterungsbeständigen Membran. Die Herausforderung lag in der Entwicklung einer wasserselektiven Membran, bei der die Alterungsprozesse der PVA-Membranen nicht zu erwarten sind. Das gewählte Membranpolymer sollte hierfür möglichst kommerziell erhältlich sein und die Verarbeitung ohne giftige Lösungsmittel und Additive auskommen. Neben der Entwicklung der Membranen wurden auch die Pervaporationsexperimente in Düsseldorf durchgeführt werden.

Damit PVA-Composite Membranen weiterhin in der Bioethanolentwässerung eingesetzt werden können, sollte zudem an einer Möglichkeit gearbeitet werden, das Feed von Membrangiften zu befreien, bevor diese auf die Membraneinheit treffen. Auf diese Weise wäre es möglich, die Membranen weiterhin in der Entwässerung von Ethanol einsetzen zu können. Zu diesem Zweck sollte ein Abfangreagenz entwickelt werden, das die Alterungsprozesse minimiert und die Lebensdauer der Membranen erhöht.

4 Alterungsphänomene von Polyvinylalkohol-Composite-Membranen

4.1 Theoretische Einleitung

Zentrales Thema dieses Kapitels sind Alterungsphänomene von PVA-Membranen bei der Entwässerung von Bioethanol. In der theoretischen Einleitung werden zunächst grundlegende Begriffe zur Charakterisierung von Pervaporationsmembranen (PV-Membranen) eingeführt und wesentliche Anforderungen einer leistungsfähigen Membran genannt. Eine ausführlichere Darstellung der theoretischen Grundlagen folgt in **Kapitel 5** und ist in der entsprechenden Fachliteratur nachzulesen [41, 43-47]. Nach der Beschreibung des untersuchten Membranpolymers Polyvinylalkohol gibt der letzte Abschnitt der theoretischen Einleitung eine Übersicht über mögliche Alterungsprozesse von PV-Membranen.

4.1.1 Anforderungen an moderne Pervaporationsmembranen

Die Anforderungen an PV-Membranen sind mit der Zeit stetig gewachsen. Die Verbesserung konventioneller Trennmethode führt auch in der Membranforschung zu Fortschritten, um konkurrenzfähig zu bleiben [48]. Dafür werden verschiedene Polymermaterialien, zunehmend auch anorganische - oder Hybridmaterialien, untersucht [38]. Gemeinsames Ziel der Bemühungen ist die Verbesserung der Leistungsfähigkeit und/oder der Stabilität bestehender und neuartiger Membranen.

Auch wenn es alternative Ansätze zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit von PV-Membranen gibt [49, 50], wird die Produktivität einer Membran üblicherweise über ihren spezifischen Fluss J , und die Güte der dabei erzielten Trennung über ihre Selektivität α , definiert. Durch die Bestimmung dieser Kennzahlen lässt sich die Effizienz der PV-Membran angeben.

Nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus (LD-Mechanismus), dem allgemein akzeptierten Modell zur Beschreibung der Pervaporation, ist der Fluss proportional zur Löslichkeit und zur Diffusionsgeschwindigkeit der jeweiligen Komponente im Membranmaterial. Die Schichtdicke der Membran stellt das Hindernis dar, das die Moleküle überwinden müssen, um von der Feed- auf die Permeatseite zu gelangen, sie ist daher antiproportional zum Fluss. Eine genauere Beschreibung des LD-Mechanismus ist in **Kapitel 5.1.1** zu finden. Für das Verständnis dieses Kapitels ist jedoch darauf hinzuweisen, dass der Fluss auch von den thermodynamischen Eigenschaften der zu trennenden Komponenten und den gewählten Prozessbedingungen abhängig ist. Unabhängig von der gewählten Membran existiert für jede Komponente eine gewisse Triebkraft durch die Membran zu permeieren, wenn sich das chemische Potential der betrachteten Komponente auf der Feedseite von dem auf der Permeatseite unterscheidet. Diese Triebkraft lässt sich durch einen Vergleich der jeweiligen Dampfdrücke oder Aktivitäten auf der Feed- und Permeatseite quantifizieren. Je höher die Aktivität der jeweiligen

Komponente auf der Feedseite ist und je geringer auf der Permeatseite, desto höher ist die Triebkraft durch die Membran zu permeieren. Verunreinigungen im Feed können die Triebkraft der Komponenten ändern und in Folge dessen zu einer deutlichen Beeinflussung der Trenneigenschaften führen.

Die Selektivität α wird in der Regel zur Beschreibung von binären Systemen verwendet. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Konzentration der besser permeierenden Komponente zur Konzentration der schlechter permeierenden Komponente im Permeat, dividiert durch das entsprechende Konzentrationsverhältnis in der zu trennenden Mischung (Feed), siehe auch **Kapitel 5.1.1**.

Kommerzielle Anbieter von PV-Membranen spezifizieren die Trennleistung oft in einer ähnlichen Weise, indem sie den prozentualen Anteil der bevorzugt permeierenden Komponente im Permeat und Feed gegeneinander auftragen [51]. Analog zu dieser Vorgabe werden die in diesem Kapitel vorgestellten Messergebnisse mit kommerziell erhältlichen Membranen ebenfalls prozentual dargestellt.

Ein weiteres wesentliches Kriterium für den Einsatz einer PV-Membran ist ihre chemische und thermische Beständigkeit. Um eine ausreichende Triebkraft und damit einen hohen transmembranen Fluss zu erreichen, ist es in der Regel erforderlich, den PV-Prozess bei möglichst hohen Temperaturen zu betreiben. Für eine wirtschaftliche Lebensdauer muss eine Membran bei den zum Teil anspruchsvollen Bedingungen dauerhaft beständig sein. Um die Rahmenbedingungen unter denen die Membran möglichst lange einsatzfähig bleibt angeben zu können und um gegebenenfalls Maßnahmen zur Verlängerung der Lebensdauer ergreifen zu können, ist eine genaue Untersuchung und Unterscheidung von auftretenden Alterungsprozessen notwendig. Bei industriellen Prozessen ist die Pervaporationseinheit meist einer komplexen Feedlösung (Multikomponentengemisch) ausgesetzt, welche gewissen Konzentrationsschwankungen unterworfen sein kann. Die in einem binären System gemessenen Flüsse und Selektivitäten können sich durch Kopplungseffekte, Nebenreaktionen oder Wechselwirkungen der Feedkomponenten untereinander oder mit dem Membranmaterial signifikant ändern und den Prozess weniger effektiv oder sogar nutzlos machen.

4.1.2 Allgemeines zu Polyvinylalkohol

Zu Beginn jeder Polymerisation steht die Auswahl eines geeigneten Monomers sowie geeigneter Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Lösungsmittel, usw.). Auch wenn es sich namentlich um das gleiche Polymer handelt, haben unterschiedliche Herstellungsverfahren unterschiedliche physikalische Eigenschaften des Polymers zur Folge. Für die Herstellung von Polyvinylalkohol (PVA) stehen mehrere Monomere zur Verfügung [52]. Gebräuchlich ist heute jedoch die radikalische Polymerisation von Vinylacetat und eine anschließende Hydrolyse (bzw. Methanolyse) zum Polyvinylalkohol [53]. Eine direkte Herstellung von PVA ist aufgrund der Tautomerie des dafür notwendigen Vinylalkohols zur analogen Ketoverbindung (Acetaldehyd) nicht möglich. **Abb. 4.1** zeigt die vereinfachten Reaktionsgleichungen der industriellen Herstellung von Polyvinylalkohol.

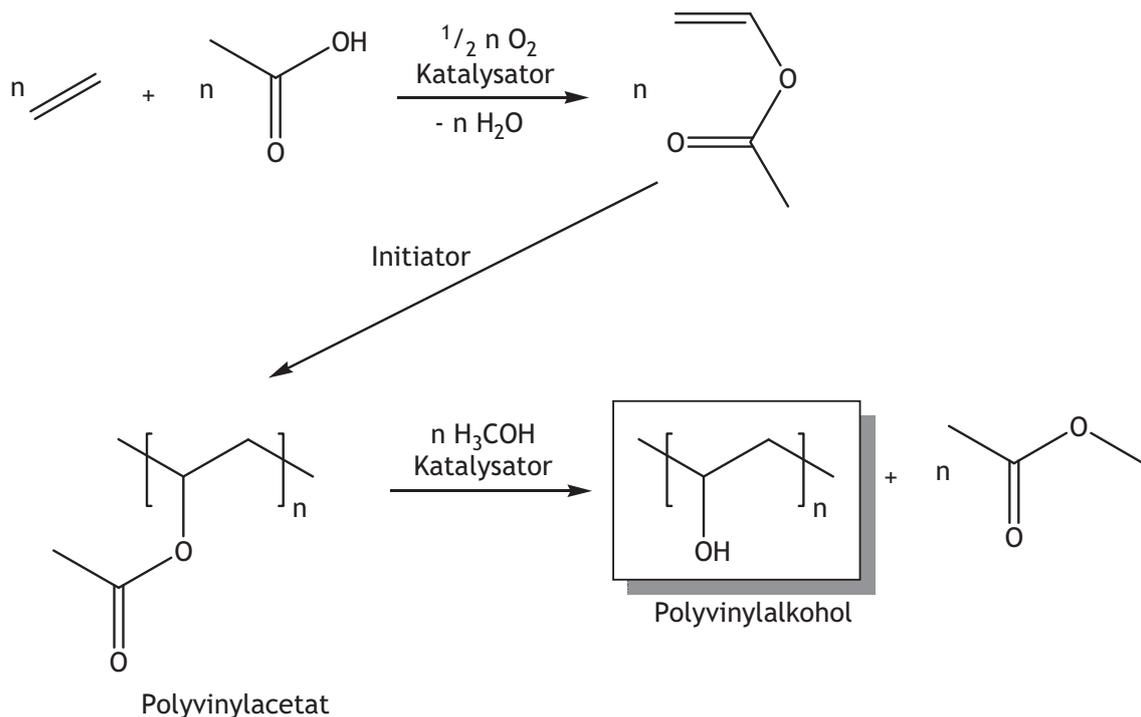


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Reaktionssequenz für die industrielle Herstellung von PVA [54]

Vinylverbindungen ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) wie das Vinylacetat besitzen eine Kopf- ($=\text{CHX}$) und eine Schwanzgruppe ($=\text{CH}_2$). Bei der Polymerisation entstehen aus sterischen Gründen bevorzugt Kopf-Schwanz-Verknüpfungen (1,3-Glykoleinheiten). Es können aber auch Kopf-Kopf-Verknüpfungen (1,2-Glykoleinheiten) entstehen, die einen Einfluss auf die Kristallisationsfähigkeit des Polymers nehmen. Eine Erhöhung der 1,2-Glykoleinheiten von 1,12 % auf 2,72 % führt beispielsweise zu einer Minderung der Schmelztemperatur um 13°C [52]. Die gewählte Verseifungsmethode beeinflusst die Verteilung der verbleibenden Acetatgruppen im Polymer. So führt die basische Hydrolyse eher zu einer blockartigen Verteilung und die saure Hydrolyse zu einer statistischen Verteilung [52]. Auch die Polymerisationstemperatur und das gewählte Lösungsmittel der Reaktion haben einen Einfluss auf das Produkt. Mit der Polymerisationstemperatur ändert sich die Beständigkeit des Polymers in heißem Wasser und mit dem Polymerisationslösungsmittel der Quellungsgrad und der Anteil von 1,2-Glykoleinheiten [52, 55]. Es kann daher zu Komplikationen in der Verarbeitung oder bei der Verwendung des Polymers kommen, wenn der gewählte Anbieter die Reaktionsbedingungen ändert. Durch eine stichprobenartige Kontrolle der PVA-Chargen machen sich etwaige Qualitätsunterschiede frühzeitig bemerkbar. Die Prochiralität des Vinylacetatmonomers führt zu stereochemisch unterschiedlichen Konfigurationen der Polymerketten. Zu unterscheiden sind ataktische, syndio- und isotaktische Polyvinyleinheiten. Die Taktizität beeinflusst die Anordnungsmöglichkeiten der Polymerketten zueinander und folglich auch die Kettenbeweglichkeit (Glasübergang), die Kristallinität [56, 57], die Löslichkeit in Wasser [58] und die Schmelztemperatur des Polymers [52]. Kristalline Bereiche bilden sich bevorzugt aus ataktischen und syndiotaktischen Einheiten, während isotaktische Einheiten amorphe Bereiche bilden [59]. Aufgrund einer unvollständigen Verseifung entstehen zahlreiche Fehlstellen durch

große Acetylreste, die in unregelmäßiger Richtung vom Polymerrückgrat abstehen und somit die Neigung der Polymerketten zur Kristallisation herabsetzen [60]. Vollverseifte Polyvinylalkohole haben eine Glasübergangstemperatur von etwa 85 °C (abhängig von der Heizrate und dem Polymerisationsgrad) und eine Schmelztemperatur von 228 °C. Die entsprechenden Werte für teilverseifte Polymere (87 - 89 %) liegen mit ca. 58 °C bzw. 186 °C deutlich niedriger [61]. Der Anteil kristalliner Bereiche im Polyvinylalkohol ist von der thermischen Vorgeschichte abhängig und nimmt (bis zur Zersetzung > 200 °C) mit steigender Temperatur zu. Beim Lösungsvorgang interagieren die Wassermoleküle zunächst mit den freien Hydroxylgruppen der amorphen Bereiche, die kristallinen Teilbereiche des Polymers bleiben unbeeinflusst und lösen sich erst bei höheren Temperaturen [59], daher sinkt die Wasserlöslichkeit mit steigendem Anteil kristalliner Bereiche.

4.1.3 Eigenschaften von PVA-Membranen

Polyvinylalkohol ist ein ausgezeichnetes hydrophiles Membranmaterial, das in vielen PV-Anwendungen zur Entwässerung von organischen Flüssigkeiten eingesetzt wird. Neben der Absolutierung von verschiedenen Alkoholen wird PVA auch zur Entwässerung von Essigsäure [62-64], Tetrahydrofuran [65, 66] oder Aceton [67] verwendet, eine Zusammenfassung verschiedener Einsatzgebiete gibt der Artikel von Chapman et al. [38].

Zunächst ist eine Modifizierung der PVA-Membranen notwendig, um ein Auflösen oder zu starkes Quellen in wässrigen Lösungen zu verhindern. Diesbezüglich bieten sich eine Reihe verschiedener Vernetzungsmethoden an [68]. Auf chemischem Wege kann die Membran beispielsweise durch Veresterung, Veretherung oder Acetalisierung oder durch eine Kombination dieser Reaktionen vernetzt werden. Typische Vernetzungsmittel sind Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurehalogenide zur Bildung von Estern, Dialdehyde und Aldehyde zur Bildung von Acetalen und Dihalogenverbindungen zur Bildung von Ethern, sowie Kombinationen dieser Vernetzungsmittel. Im Grunde stehen alle (multifunktionellen) Reagenzien zur Verfügung, die in der Lage sind mit Hydroxylgruppen zu reagieren. Temperaturbehandlungen oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) oder auch wiederholte Einfrier- und Auftauzyklen stabilisieren die Membranen zusätzlich. Durch eine Erhöhung der Kristallinität des Polymers, wird eine physikalische Vernetzung erreicht. Bei höheren Temperaturen sind die Wassermoleküle jedoch in der Lage die kristallinen Bereich wieder aufzulösen, die thermische Behandlung wird daher nur in Kombination mit anderen Vernetzungsmethoden eingesetzt. Eine Übersicht verschiedener Vernetzungsmethoden ist beispielsweise in der Publikation von Bolto et al. nachzulesen [68].

Prinzipiell gilt, je höher die Anforderungen an die Stabilität der PVA-Membranen sind, desto stärker müssen sie auch vernetzt werden. Der kovalente Einbau von Vernetzungsreagenzien hat jedoch Auswirkungen auf die Polymerstruktur und damit auf das freie Volumen, das mit den Trenneigenschaften der Membran in Verbindung steht. Thermisch induzierte Bewegungen der Kettensegmente erzeugen in der Polymermatrix fluktuierende Hohlräume, die es den Molekülen ermöglicht, durch die Membran zu diffundieren. Diese Hohlräume bilden das freie Volumen der Membran. Die Beweglichkeit der Polymerketten und damit das freie Volumen einer Polymermembran wird durch den Aufbau des Polymers (Hydrolysegrad, Taktizität, etc.), der

Vernetzungsdichte und der chemischen Struktur der Vernetzermoleküle beeinflusst. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen des Polyvinylalkohols führen zu einer eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerketten. Durch den Einbau von Vernetzern sinkt die Anzahl der Hydroxylgruppen und die Ausbildung von Wasserstoffbrücken wird gestört. Dies führt zu einer Reduktion der Kettensteifheit und zu einem höheren freien Volumen. Auf der anderen Seite wird die Bewegungsfreiheit der Ketten durch die Vernetzung selbst und dem damit verbundenen Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks eingeschränkt. Die Starrheit dieses Netzwerks hängt wiederum von den Vernetzungsreagenzien und ihrer Flexibilität ab. Basierend auf diesen Überlegungen erklären Krumova et al. [69] die Beeinflussung der Glasübergangstemperatur (T_g) von PVA (85 % hydrolysiert) durch Vernetzung mit Hexamethyldiisocyanat. Sie beobachteten zunächst, dass T_g mit der Vernetzungsdichte abnahm (etwa 5 °C), ein Effekt, den sie auf den Abbau kristalliner Bereiche im Polymer zurückführten. Erst bei einem Vernetzungsgrad von ca. 8 mol% stieg T_g erwartungsgemäß durch die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks steil an und pendelte sich dann oberhalb von 20 mol% auf einen konstanten Wert ein (ca. 10 °C über dem Ausgangswert). Ein weiterer Anstieg der Glasübergangstemperatur wurde bis zu dem maximal untersuchten Vernetzungsgrad von 74 mol% nicht beobachtet. Dieses Verhalten wurde dadurch erklärt, dass sich die verschiedenen Effekte an dieser Stelle kompensieren: Reduktion der physikalischen Vernetzung, Bildung eines kovalenten Netzwerks und Einbau flexibler Hexamethylengruppen, die in diesem Fall einen weich machenden Einfluss auf das Polymernetzwerk nehmen.

Weiterhin wird durch die (chemische) Vernetzung die Zahl der Hydroxylgruppen im Polymer reduziert, d.h. die Hydrophilie der PVA-Membran nimmt mit der Vernetzungsdichte ab.

Nach Han et al. führt die vorwiegend intramolekulare Vernetzung von PVA (99,5 % hydrolysiert) mit Formaldehyd in erster Linie durch den Abbau der hydrophilen Hydroxylgruppen zu einer Unlöslichkeit in wässrig/organischen Mischungen [70]. Die abnehmende Hydrophilie kann einen negativen Einfluss auf die Selektivität der PVA-Membran nehmen [62, 71], dieser Punkt wird bei der Diskussion der chemischen Alterung von PVA-Membranen in **Kapitel 4.2.2** erneut aufgegriffen.

4.1.4 Alterungsprozesse von Pervaporationsmembranen

Unter dem Begriff Alterung versteht man allgemein die Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Stoffes beim Lagern oder Gebrauch [61]. Im Speziellen können damit alle Effekte und Vorgänge zusammengefasst werden, die zu einer Reduzierung oder dem Verlust der spezifischen Trenneigenschaften einer Membran führen. Die in der Literatur beschriebenen Alterungserscheinungen beruhen dabei entweder auf der Beeinflussung der Membran durch die gewählten Prozessbedingungen (Temperatur, Feedzusammensetzung, etc.) oder sie sind in den intrinsischen Eigenschaften des Membranmaterials begründet und treten daher sowohl im Prozess als auch bei ihrer Lagerung auf. Hiervon abzugrenzen sind jedoch alle Alterungsprozesse, die Teil der Membranherstellung sind und gezielt eingesetzt werden, um die Eigenschaften der Membran zu verändern, beispielsweise die Karbonisierung oder die thermische Vernetzung einer Membran.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden sowohl herstellungsbedingte (thermische Alterung) als auch prozessbedingte Alterungserscheinungen (chemische Alterung, Fouling, etc.) von PVA-Composite Membranen untersucht. Eine Übersicht über die möglichen Alterungserscheinungen gibt das vorliegende Kapitel.

Physikalische Membranalterung

Bei der Herstellung von Polymermembranen kann es durch Packungsdefekte der Polymerketten zur Ausbildung eines Überschusses an freiem Volumen kommen, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ein Vorgang der für glasartige Polymermembranen charakteristisch ist [72]. In Lösung ist der glasartige Zustand aufgehoben und die Konformation der Polymerketten ist von dem gewählten Lösungsmittel abhängig. Durch Abdampfen des Lösungsmittels werden bei der Membranherstellung die Polymerketten je nach Abdampfgeschwindigkeit in ihrer Konformation fixiert, ein Vorgang den Recio et al. bei der Herstellung von Polyimidmembranen (des Typs 6FDA-6FpDA) aus verschiedenen Lösungsmitteln beschreiben [73]. Das gleiche Phänomen kann man beobachten, wenn man die Polymere über ihre Glasübergangstemperatur (T_g) erhitzt und anschließend wieder abkühlt. Die Volumenbeanspruchung steigt dabei zunächst durch die erhöhte Beweglichkeit der Kettensegmente. Beim Abkühlen führt die eingeschränkte Beweglichkeit jedoch dazu, dass das System seinem Gleichgewichtszustand nicht folgen kann, es resultiert eine weniger ausgeprägte Volumenkontraktion [74]. Auf diese Weise können zu dem immer vorhandenen freien Volumen zusätzliche Hohlräume im Membranmaterial entstehen, die mit einer erleichterten Diffusion der Moleküle durch die Membran in Zusammenhang gebracht werden können (eine Korrelation die jedoch nicht immer zutrifft [75]). Da die Kettenbeweglichkeit glasartiger Polymere bei Raumtemperatur eingefroren ist, befinden sich die zusätzlichen freien Volumenelemente in einem metastabilen Zustand. Aufgrund von Relaxationserscheinungen der thermodynamisch instabilen Zustände verdichtet sich die Membran mit der Zeit jedoch wieder, ein Vorgang den man physikalische Alterung nennt. Je weiter das System vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist, also je höher das freie Volumen und damit auch die Bewegungsfreiheit der Kettensegmente, desto schneller relaxieren die Polymere nach Struik auch wieder in ihren Gleichgewichtszustand [72].

Mit der erhöhten Mobilität der Kettensegmente an der Membranoberfläche erklären Rowe et al. den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der physikalischen Membranalterung und der Membrandicke [76]. Wie auch an anderer Stelle beschrieben [77-80], zeigen dünne glasartige Polymerfilme signifikante Anzeichen für eine beschleunigte physikalische Alterung, während diese Tendenz mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

Auswirkungen der physikalischen Alterung auf Natriumalginat-Membranen beschreiben Yeom et al. bei der Trennung von Ethanol/Wasser-Gemischen durch Pervaporation [81]. Die Relaxation des freien Volumens und die damit verbundene steigende Dichte erschwerte die Diffusion der Komponenten durch die Membran und führte zu einem drastischen Abfall des Flusses. In diesem Fall auf bis zu 50 % seines Anfangswertes. Jegal und Lee beobachteten ein ähnliches Verhalten bei der Entwässerung von Ethanol mit vernetzten Chitosan-Membranen [82]. Sie fanden bei temperaturabhängigen Pervaporationsmessungen (zwischen 40 und 70 °C) einen Abfall des Flusses und eine Zunahme der Selektivität mit der Anzahl an Messzyklen, wobei sich dieser Effekt besonders in den ersten beiden von insgesamt vier temperaturabhängigen Messungen

zeigte. Um morphologische Änderungen der Membranen, beispielsweise durch Bildung von kristallinen Bereichen, auszuschließen, wurden vor und nach der Alterung röntgendiffraktometrische Messungen durchgeführt. Diese Bereiche sind für den diffusiven Transport der Moleküle durch die Membran nicht zugänglich und könnten die veränderten Transporteigenschaften ebenfalls hervorrufen. Es wurden jedoch keine Unterschiede in den Diffraktogrammen festgestellt.

Die physikalische Alterung amorpher glasartiger Polymere unterhalb ihrer Glasübergangstemperaturen ist in der Literatur gut beschrieben und beinhaltet sowohl das Verhalten in Pervaporations- und Gaspermeationsexperimenten [75, 81-88] als auch allgemeine Untersuchungen und theoretische Modelle [72, 74, 76, 89]. Untersucht wurden beispielsweise Polymermembranen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) [83, 85], Polyimid [79, 84], Polysulfon [76, 79], Polycarbonat [74, 75] oder Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propin] (PTMSP), das einen außergewöhnlich hohen Überschuss an freiem Volumen aufweist und eine ebenso starke Tendenz zur physikalischen Alterung zeigt [86-89].

Von einer Art Sonderfall der physikalischen Alterung berichten Wei und Huang [90-93]. Sie untersuchten die Entwässerung von Ethanol mit verschiedenen Latex-Membranen und beobachteten ebenfalls einen Abfall des Flusses und eine Zunahme der Selektivität mit fortschreitender Messdauer. Die in der Arbeit verwendeten Membranen wurden nicht aus einer Lösung hergestellt, sondern durch direktes Ausgießen der in einer Emulsionspolymerisation hergestellten Polymere. Die Membranen bestanden daher aus einzelnen dicht gepackten Latex-Partikeln. Die Autoren nehmen an, dass für die Diffusion durch die Latex-Membran zu Beginn der Messungen zwei unterschiedliche Wege existieren. Der eine Weg führt entlang der Partikel-Partikel-Grenzflächen und der andere durch den Latex-Bulk [92]. Mit zunehmendem Alter der Membranen verschwimmen diese Grenzflächen jedoch, da es zu einer wechselseitigen Diffusion der Kettenenden zwischen den Partikeln kommt. Die Oberfläche wird dadurch zunehmend homogener, ein Effekt, der im Rasterelektronenmikroskop (REM) verfolgt werden konnte [90].

Thermische Alterung

Bei der thermischen Behandlung können je nach Polymer, Temperaturbereich und Dauer der Temperaturbehandlung unterschiedliche Effekte beobachtet werden. Temperaturen im Bereich der Glasübergangstemperatur beschleunigen im Allgemeinen die physikalische Alterung durch eine erleichterte Relaxation der Polymerketten. Im Fall von PVA lässt sich dieses Verhalten durch die zunehmende Kristallisation verfolgen. Eine weitere Temperaturerhöhung kann zu einem Bindungsbruch der Haupt- oder Seitenkette oder zur Abspaltung von Substituenten führen. Der Bindungsbruch in der Hauptkette führt dabei oft zur Bildung von Radikalen, die in einer Kettenreaktion zu einer Depolymerisation führen können. Dabei werden unterschiedlich lange Kettenfragmente oder auch leicht flüchtige kleinere Abbauprodukte gebildet, abhängig von der Temperatur und dem Polymer. In einigen Fällen beginnt die thermische Zersetzung des Polymers auch an labilen Kettenenden. Polyoxymethylen beginnt bereits ab 100 °C vom Kettenende her Formaldehyd abzuspalten. Für den Einsatz in einem höheren Temperaturbereich ist es daher notwendig die instabilen Halbacetalendgruppen in thermisch stabilere Endgruppen zu überführen. Vernetzungsreaktionen sind ebenfalls möglich und werden zum Beispiel bei der Anwesenheit von Doppelbindungen in der Hauptkette beobachtet. Die

Doppelbindungen können sich auch zuvor, wie in **Abb. 4.2** am Beispiel von PVA gezeigt, in einer thermisch induzierten Eliminierungsreaktion bilden.

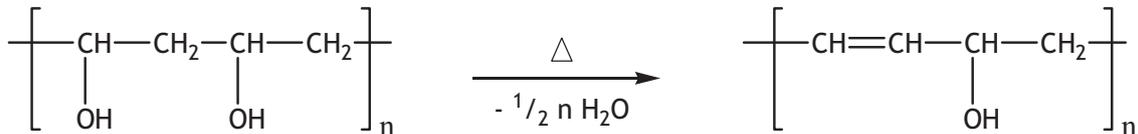


Abb. 4.2: Thermisch induzierte Eliminierung von Wasser aus PVA

Ein ähnliches Verhalten ist auch von anderen vergleichbar aufgebauten Polymeren wie Polyvinylacetat (Abspaltung von Essigsäure) [94] oder Polyvinylchlorid (Abspaltung von Chlorwasserstoff) [95] bekannt. Die Bildung der Doppelbindung zieht im Allgemeinen weitere Folgereaktionen nach sich. Bei fortschreitender Zersetzung von PVA konnten verschiedene Aldehyde (vor allem Acetaldehyd und Crotonaldehyd) und Ketone nachgewiesen werden [96, 97]. Die Bildung von konjugierten Doppelbindungen kann zu der charakteristischen Braunfärbung von thermisch behandelten Polymeren führen. Häufig werden auch Cyclisierungsreaktionen der Seitenketten beobachtet, die ebenfalls zu einer Verfärbung führen können. Ein typisches Beispiel ist die Bildung der thermostabilen cyclischen Struktur von Polyacrylnitril (PAN). Die wahrscheinlichsten Reaktionen während der thermischen Alterung von Polymeren sind in Form eines Fließdiagrammes in **Abb. 4.3** dargestellt.

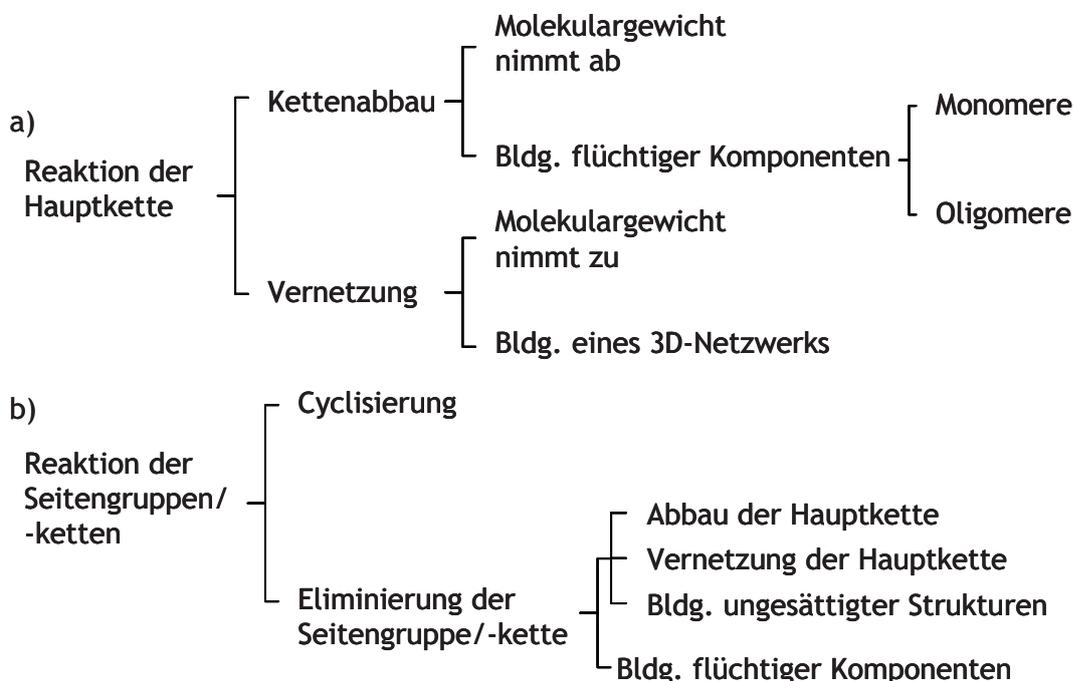


Abb. 4.3: Mögliche Abbaumechanismen während der thermischen Alterung von Polymeren, a) ausgehend von der Hauptkette, b) ausgehend von Seitengruppen/-ketten, modifiziert nach [98]

Foulingeffekte

Befinden sich im Feedgemisch einer Pervaporationseinheit impermeable Substanzen in suspendierter oder gelöster Form, so können sich diese auf der Membranoberfläche absetzen und zu einer Reduktion der transmembranen Flüsse führen. Per Definition wird dieser Vorgang Fouling genannt [99]. Foulingeffekte treten beispielsweise bei der Abtrennung von organischen Komponenten aus Fermentationsbrühen mit hydrophoben PV-Membranen auf [100, 101]. Hydrophile Membranen sind bei ihrem typischen Einsatzgebiet, der Entwässerung von Lösungsmitteln, weniger komplexen Zulaufströmen ausgesetzt (falls vorhanden wurden die festen Bestandteile bereits abgetrennt), so dass Membranfouling hier in der Regel nicht auftritt. Die Ausbildung von Foulingschichten auf der Membranoberfläche verkleinert die effektiv für die Trennung zur Verfügung stehende Membranfläche und stellt einen zusätzlichen Transportwiderstand für die permeierenden Moleküle dar.

Einen drastischen Abfall der Trennleistung durch Fouling von PTMSP-Membranen beschreiben Fadeev et al. bei der pervaporativen Abtrennung von Butanol aus Aceton/Butanol/Ethanol Fermentationsbrühen (ABE-Fermentationsbrühe) [102]. Bereits sehr geringe Stearat- und Palmitatkonzentrationen im Feed (0,5 mM/L) führten, durch Adsorption auf der Membranoberfläche, zu einer Reduzierung des Butanolflusses auf weniger als ein Zehntel des Ausgangsflusses. Kann die Ausbildung von Fouling durch Vorfiltration der abzureichernden Reaktorbrühe nicht verhindert werden, ist eine periodische Reinigung der Membran unumgänglich [103].

Fadeev et al. untersuchten die Trenneigenschaften von PTMSP-Membranen auch unter dem Einfluss von Nebenprodukten aus der Bioethanolherstellung [104]. Sie stellten fest, dass weniger flüchtige Nebenprodukte im Feedgemisch (Bsp.: 1,3-Butandiol, Sdp.: 207 °C [61]) die Trennleistung der Membranen stark beeinflussten. Quellungsmessungen zeigten, dass bestimmte Schwersieder in der Lage waren in die Membranmatrix einzudringen. Bei Pervaporationsmessungen konnten diese Komponenten jedoch nicht im Permeat nachgewiesen werden. Sie erklären den beobachteten Abfall der Trennleistung unter der Annahme, dass alle permeierenden Komponenten die gleichen Wege durch die Membran benutzen. Kommt es zur Besetzung des freien Volumens der Membran durch weniger flüchtige Substanzen, werden diese Wege blockiert und führen zum Verlust der Trennleistung. Die Autoren sprechen in diesem Zusammenhang von internem Fouling und grenzen den Vorgang damit von der einfachen Belegung der Membranoberfläche ab.

Kopplungs- und Salzeffekte

Grundsätzlich kann jede Komponente eines Feedgemisches Einfluss auf das Permeationsverhalten der anderen Komponenten nehmen. Die mechanistische Erklärung des Permeationsverhaltens einer Mischung ist daher sehr komplex und hängt von den individuellen Wechselwirkungen mit dem Membranpolymer (Quellungseffekte) und von der gegenseitigen Interaktion der Komponenten (Änderung des chemischen Potentials) ab [105, 106]. Diese Wechselwirkungen werden in der Membrantechnik auch Kopplungseffekte genannt und führen zu einer nicht-linearen Abhängigkeit zwischen dem Fluss einer Komponente und der Konzentration im Feedgemisch. Aufgrund von Kopplungseffekten ist es generell nicht möglich,

die Trenneigenschaften einer PV-Membran aus Messungen der Einzelkomponenten vorherzusagen [107].

Einen bemerkenswerten Einfluss auf das Permeationsverhalten von wässrigen organischen Lösungen haben Salze im Feed. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur von verschiedenen Effekten berichtet.

Nach der Zugabe unterschiedlicher Salze (KCl, NaCl, Na₃PO₄, FeCl₃, CaCl₂) beobachteten Dotremont et al. eine verstärkte Konzentrationspolarisation in der hydrophoben Pervaporation von Trichlorethylen/Wasser Mischungen mit PDMS-Membranen [108]. Mit steigender Salzkonzentration sank der Trichlorethylenpartialfluss, während der Wasserpartialfluss annähernd konstant blieb. Der Abfall der Selektivität war dabei unabhängig von dem Salztyp. Generell sind PV-Membranen für Salze undurchlässig, sie können sich jedoch auf der Membranoberfläche absetzen oder in Form ihrer hydratisierten Ionen in die Membranoberfläche eindringen, so dass Foulingeffekte nicht ausgeschlossen werden können [109].

Lipnizki et al. untersuchten den Einfluss impermeabler Substanzen (NaCl, MgCl₂ und Glucose) auf das Permeationsverhalten von wässrigen 1-Propanol Lösungen mit PDMS-Membranen und beobachteten einen gegenteiligen Effekt [109]. Anders als bei Dotremont stieg die Selektivität mit steigender Salz- bzw. Zuckerkonzentration. Der Anstieg resultierte aus einem deutlich höherem 1-Propanolpartialfluss und einem leichten Abfall des Wasserpartialflusses. Der Einfluss der Salze konnte über eine feedseitige Änderung der Aktivität für 1-Propanol erklärt werden, da die Löslichkeit des Alkohols im Wasser in Gegenwart der Salze gesenkt wird. Dieses Phänomen ist unter dem Begriff Aussalzeffekt bekannt. Die Triebkraft der Pervaporation ist gleich der Aktivitätsdifferenz zwischen der Feed- und Permeatseite. Die Zugabe eines Salzes auf der Feedseite ändert die Aktivität der Komponenten und folglich auch den Fluss. Anschaulich lässt sich der Effekt so erklären, dass die Alkoholmoleküle mit den Salzionen um die solvatisierenden Wassermoleküle konkurrieren. Bei hohen Ionenkonzentrationen stehen nicht mehr genügend Wassermoleküle zur Solvatisierung der Alkoholmoleküle zur Verfügung, folglich steigt deren Aktivität. Mehrfach geladene Ionen verstärken diesen Effekt noch aufgrund ihrer höheren Ionenstärke. Daher stieg die Selektivität durch die Zugabe von MgCl₂ stärker als durch die Zugabe von NaCl (für MgCl₂ von 7,5 auf 27 und für NaCl von 7,5 auf 16, bei einer Salzkonzentration von jeweils 1,5 mol/l) [109].

Böddeker et al. machten ähnliche Beobachtungen nach der Zugabe von NaCl zu einem Phenol/Wasser Gemisch. Sie erzielten mit steigender Salzzugabe (ca. ab 0,1 Gew.-%) höhere Phenolpartialflüsse [110]. Während sich der Aussalzeffekt bei der hydrophoben Pervaporation positiv auswirkt, führt er in der hydrophilen Pervaporation zu einem Abfall der Selektivität, da die organische Komponente in diesen Fällen nicht bevorzugt permeiert [111].

4.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen zu Alterungsprozessen an PVA-Membranen vorgestellt und diskutiert.

Aufbauend auf der Beschreibung und Charakterisierung unbenutzter Membranen werden im Folgenden die unterschiedlichen Effekte vorgestellt, die zu einem Verlust der Trennleistung von PVA-Membranen führen können. Im letzten Abschnitt werden Untersuchungen zur thermischen Stabilität von PVA-Composite Membranen dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich eine thermische Nachbehandlung positiv auf die Stabilität der Membranen gegenüber Verunreinigungen im Feed auswirkte.

4.2.1 Beschreibung und Charakterisierung der untersuchten PVA-Composite Membranen

Im Verlauf der Promotion wurden kommerziell verfügbare, unterschiedlich vernetzte PVA-Membranen untersucht. Die Vernetzung der aktiven PVA-Schicht kann über eine Veresterung, eine Acetalierung oder einer Kombination aus beiden Vernetzungsvarianten (in einigen Fällen mit thermischer Nachbehandlung) erfolgt sein. In allen Fällen lagen die Membranen in Form von Compositen vor. Die textile Unterlage für die ca. 2 - 5 μm dicke PVA-Trennschicht bestand aus einer hochporösen vernetzten Polyacrylnitril-Membran (70 - 100 μm), die ihrerseits auf einem vernetzten Polyethylenterephthalat- oder Polyphenylensulfid-Vlies (100 - 150 μm) aufgebracht war. Der Aufbau der Composite Membran wird im Rasterelektronenmikroskop (REM) deutlich, siehe **Abb. 4.4**. Auf der rechten Seite ist eine Detailansicht des in der linken Aufnahme schwarz umrandeten Bereichs der Bruchkante einer PVA-Composite Membran zu sehen.

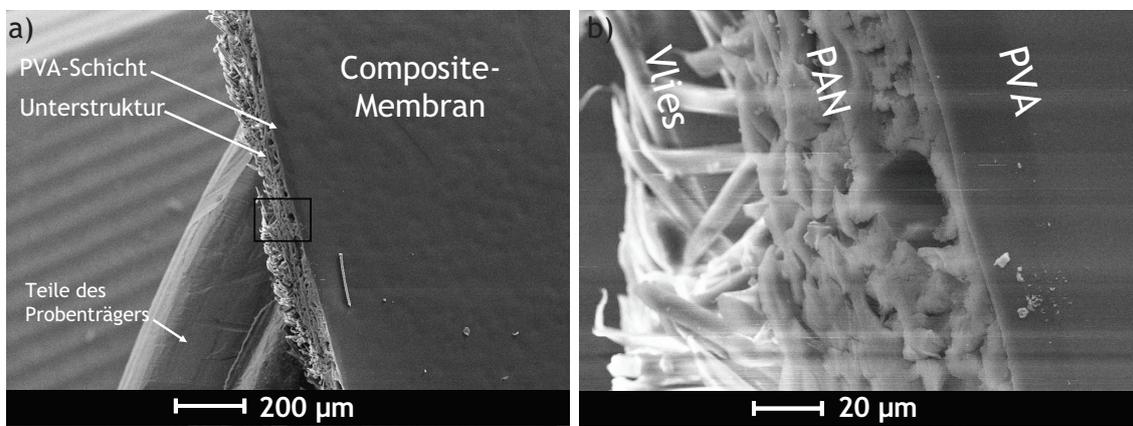


Abb. 4.4: REM-Aufnahmen einer PVA-Composite Membran, Blick von oben auf die Bruchkante, a) 200-fache Vergrößerung, b) 2000-fache Vergrößerung des in a) schwarz umrandeten Bereichs

Die einzelnen Schichten ließen sich vorsichtig voneinander ablösen und konnten so getrennt charakterisiert werden. Um eine chemische Veränderung oder makroskopische Defekte nach der Alterung feststellen zu können, wurden zunächst ATR-FTIR-Spektren und REM-Aufnahmen der einzelnen unbenutzten Schichten aufgenommen. Besonderer Wert wurde auf die Charakterisierung der für die Trennung verantwortlichen PVA-Schicht gelegt, die im Folgenden vorgestellt wird.

Aufbau der PVA-Trennschicht

Bei den Aufnahmen im Elektronenmikroskop wurde eine sehr hohe Empfindlichkeit der PVA-Schicht gegenüber dem Elektronenstrahl festgestellt. Abhängig von der Rezeptur brannte sich der Elektronenstrahl zunächst in die Oberfläche ein, bis die Schicht anfang sich aufzublähen und schließlich aufbrach. Bei der Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit musste dieses Verhalten berücksichtigt werden. **Abb. 4.5** zeigt die Oberfläche einer unbenutzten PVA-Trennschicht, diese Aufnahme stellt den Idealfall einer homogenen, defektfreien Membran ohne Ablagerungen dar. In der Regel wurden auch auf unbenutzten Membranen vereinzelt Ablagerungen gefunden.

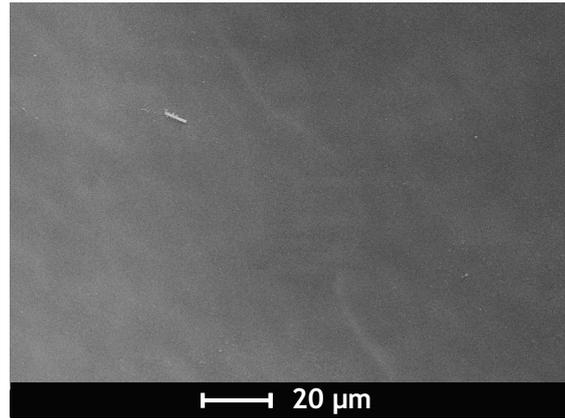


Abb. 4.5: REM-Aufnahme einer unbenutzten PVA-Trennschicht (Aufsicht)

Zusammensetzung der PVA-Trennschicht

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf einer kommerziell erhältlichen PVA-Membranen. Das entsprechende ATR-FTIR Spektrum sowie das Spektrum einer unvernetzten PVA-Membran (M_w : 124 - 186 kDa, Hydrolysegrad: 99 %) ist in Abb. 4.6 dargestellt.

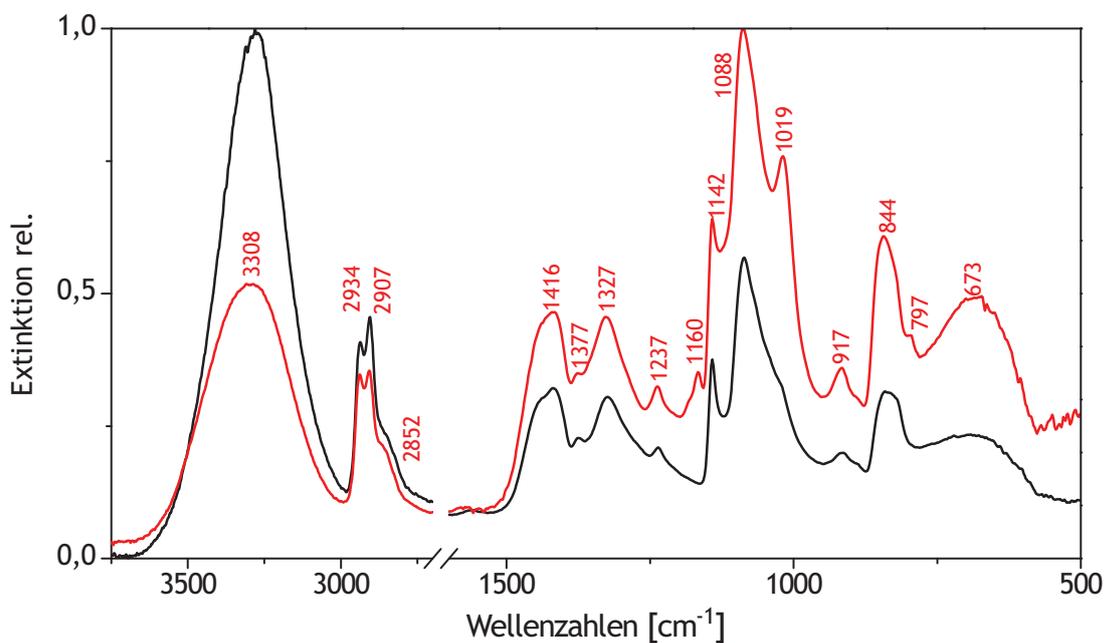


Abb. 4.6: ATR-FTIR Spektrum einer nativen PVA-Membran (—) und der untersuchten kommerziellen Membran (—)

Die Zuordnung der Banden ist Tab. 4.1 zu entnehmen. Sie erfolgte durch einen Vergleich mit den Spektren des nativen Polymers [52, 59, 97, 112, 113], verschiedener Vernetzer und verschiedenen Modellmembranen, die jeweils nur eine Vernetzungsreagenz enthielten.

Tab. 4.1: Zuordnung der IR-Banden des in **Abb. 4.6** dargestellten Spektrums einer vernetzten PVA-Membran

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung	Intensität	Bemerkung
3308	ν -OH	sehr stark (breit)	
2934	ν_{as} -CH ₂	stark	
2907	ν_{s} -CH ₂	stark	
2852	ν -CH	schwach (Schulter)	
1416	δ -OH bzw. ν -CH ₂	mittel	
1377	δ -CH	schwach	
1327	δ -OH bzw. γ_{ω} -CH	mittel	
1237	γ_{ω} -CH	schwach	
1160	ν -CO	schwach	Acetalgruppen
1142	ν -CO	mittel	kristallin-selektiv
1088	ν -CO	stark	
1019	ν -CO	mittel	Acetalgruppen
917	ν_{s} -CO syn. bzw. γ_{r} -CH	schwach	amorph-selektiv
844	γ_{r} -CH ₂	mittel	amorph-selektiv
797	γ_{r} -CH ₂	schwach (Schulter)	Acetalgruppen
673	γ_{ω} -OH	mittel (breit)	

ν_{s} : symmetrische Streckschwingung	γ : Deformationsschwingung (aus der Ebene)
ν_{as} : asymmetrische Streckschwingung	r: Schaukelschwingung
δ : Deformationsschwingung	ω : Wippschwingung

Im Folgenden werden die Informationen aus den beiden Spektren kurz zusammengefasst. Wie zu erwarten nahm die Intensität der Hydroxylbande bei 3308 cm^{-1} durch die Vernetzung ab (58 % entsprechend 83 % Umsetzung), gleichzeitig verlor die Methylenbande bei 2907 cm^{-1} etwas an Intensität und die Schulter bei 2852 cm^{-1} sowie die Bande bei 1237 cm^{-1} nahmen geringfügig zu. Die drei zusätzlichen Signale im Spektrum bei 1160 cm^{-1} , 1019 cm^{-1} und 797 cm^{-1} wurden auf die Acetalisierung mit Formaldehyd zurückgeführt, Hinweise auf eine Veresterung der Hydroxylgruppen fanden sich nicht im Spektrum.

An dieser Stelle soll auch auf einige Eigenschaften des nativen PVA-Spektrums hingewiesen werden. Besonderes Interesse gilt den Banden bei 1142 cm^{-1} , 917 cm^{-1} und 844 cm^{-1} , sowie den Banden bei 1130 cm^{-1} und 817 cm^{-1} , die im Spektrum nur als Schultern zu erkennen sind. Diese Banden sind in der Literatur viel diskutiert worden und lassen Aussagen zur Taktizität und Kristallinität zu [52, 57-59, 112]. Wie bereits erwähnt, bilden sich kristalline Bereiche bevorzugt aus syndio- und ataktischen Kettensegmenten. Isotaktische Kettensegmente bilden eher amorphe Bereiche [59]. Die für kristalline Bereiche im Polymer charakteristische Bande bei 1142 cm^{-1} tritt daher in isotaktischen oder vorwiegend amorphen Polymeren nicht auf [58]. In syndiotaktischen Polymeren hängt die Intensität der Bande von der Probenpräparation und der thermischen Vorgeschichte ab. Die amorphen Anteile der syndio- und ataktischen

Kettensegmente sind den Banden bei 1130 cm^{-1} und 817 cm^{-1} zugeordnet worden [112]. Eine zunehmende Kristallisation führt demnach zu einer stärker ausgeprägten Bande bei 1142 cm^{-1} , wobei gleichzeitig die Banden bei 1088 cm^{-1} und 817 cm^{-1} schmaler werden [112]. Die letztgenannte Bande bei 817 cm^{-1} wurde Schwingungen isotaktischer Kettensegmente zugeordnet.

Bei dem zur Membranherstellung verwendeten Polymer handelte es sich demnach um ein semikristallines Polymer mit großen Anteilen syndio- und ataktischer Kettensegmenten. Bei der Reaktion mit Formaldehyd ist aus thermodynamischen und kinetischen Gründen davon auszugehen, dass vorrangig isotaktische Kettensegmente reagieren [114]. Es bilden sich demnach bevorzugt cis-angeordnete Strukturen aus. Die kristallinen Strukturen, die im übrigen für den diffusiven Transport der Feedkomponenten nicht zur Verfügung stehen, bleiben in der Folge erhalten bzw. können sich nach der Probenpräparation neu ausbilden. Weiterhin ist festzuhalten, dass die Vernetzung eine erneute Kristallisation der Membran nicht verhinderte, zu erkennen an der intensiven Bande bei 1142 cm^{-1} .

Unter Laborbedingungen zeigten die Membranen eine konstante Trennleistung für Ethanol/Wasser-Mischungen. Das Trennverhalten der untersuchten Membran bei einer Messtemperatur von 95 °C ist in **Abb. 4.7** dargestellt. Die Daten wurden mit der im Anhang dargestellten Pilotanlage bestimmt (**Kapitel 8.3.1**). In dem betrachteten Konzentrationsbereich nahm der Wasserfluss linear mit dem Wasseranteil im Feed zu und der Ethanolgehalt im Permeat lag im Mittel unter drei Gewichtsprozent.

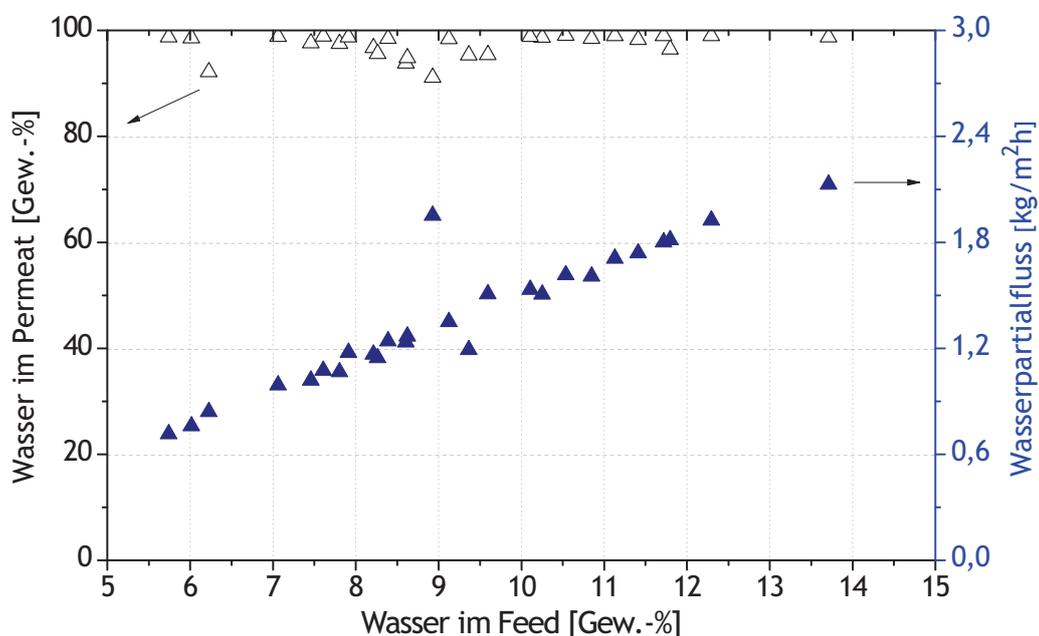


Abb. 4.7: Trenndiagramm für das binäre System Ethanol/Wasser mit der oben vorgestellten PVA-Composite Membran (Kopftemperatur 95 °C , Überströmgeschwindigkeit 40 l/h ; Retentatdruck 2 bar , Permeatdruck $20 - 35\text{ mbar}$)

Die Membranen können jedoch abhängig von der jeweiligen Konzentration ihre Trennleistung verlieren, wenn die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Komponenten im Feed vorhanden sind.

4.2.2 Chemische Alterung von PVA-Membranen

Bei der Vermessung der oben vorgestellten PVA-Composite Membran zeigte sich, dass die Trennleistung der Membranen bei der Entwässerung von Bioethanol mit der Zeit abnahm. Es bestand somit der Verdacht, dass bestimmte Verunreinigungen in den Bioethanolchargen zu einer vorzeitigen Alterung der Membranen führten. **Tab. 4.2** stellt die Verunreinigungen eines typischen Feedgemisches mit 96,4 Vol.-% Ethanol nach den Angaben eines Bioethanolproduzenten zusammen.

Tab. 4.2: Verunreinigungen eines Bioethanolfeedstroms nach der Rektifikation

Bioethanolbestandteil	Anteil [ppm]
Acetaldehyd	25,63
Essigsäureethylester	6,68
Propanol	4,48
Natriumionen	2,00
3-Methyl-1-butanol	0,95
Isobutanol	0,49
Pentanol	0,22
2,3-Butandion	> 0,60
2,3-Pentanedione	0,03

Wie zu erwarten war, liegen in dem Feedgemisch der Pervaporationseinheit typischerweise keine hochsiedenden Nebenprodukte (Glycerin, Diöle etc.) mehr vor, da sie durch die vorgeschalteten Rektifikationsschritte leicht abgetrennt werden können. Acetaldehyd, ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung, macht neben Essigsäureethylester den Hauptteil der Verunreinigungen aus. Die Angaben zu den Anteilen im Bioethanol sind lediglich tendenziell zu sehen, da die Werte je nach Rohstoff und Lieferant schwanken können. Es gibt weltweit unterschiedliche Spezifikationen für Bioethanol und der Acetaldehydgehalt unterliegt oft keiner Spezifikation.

Pervaporationsexperimente mit ternären Mischungen aus Ethanol/Wasser und einer gezielten Zugabe von Essigsäure bzw. Essigsäureethylester zeigten in dem untersuchten Konzentrationsbereich keine Beeinträchtigung der Trenneigenschaften von PVA-Composite Membranen. Die Zumischung von einem Gewichtsprozent Acetaldehyd oder

Acetaldehyddiethylacetal zur Feedmischung führte jedoch zu einer erheblichen Verschlechterung der Trenneigenschaften. Bereits ca. 100 Stunden nach der Acetaldehydzugabe sank die Trennleistung der Membran um ca. 30 %. Obwohl PVA-Membranen zu den am intensivsten untersuchten Entwässerungsmembranen gehören und bereits seit fast 30 Jahren industrielle Anwendung finden, ist zu unserem derzeitigen Kenntnisstand ein solches Verhalten in der Literatur noch nicht beschrieben worden. In der Veröffentlichung von Clavey, zur Abtrennung des Reaktionswassers bei der Herstellung eines Acetals durch Pervaporation mit PVA-Composite Membranen, wurde zwar von einer Alterung der Membranen in Gegenwart von Ketonen berichtet, die abnehmende Trennleistung resultierte nach den Vermutungen des Autors jedoch auf der Bildung von Foulingschichten durch suspendierte Partikel im Feedgemisch [115].

In **Abb. 4.8** ist das Trenndiagramm vor und nach Zugabe von einem Gewichtsprozent Acetaldehyd auf vier Liter Feed dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Trennleistung mit zunehmender Messzeit kontinuierlich abnimmt und der Wasserfluss zunimmt.

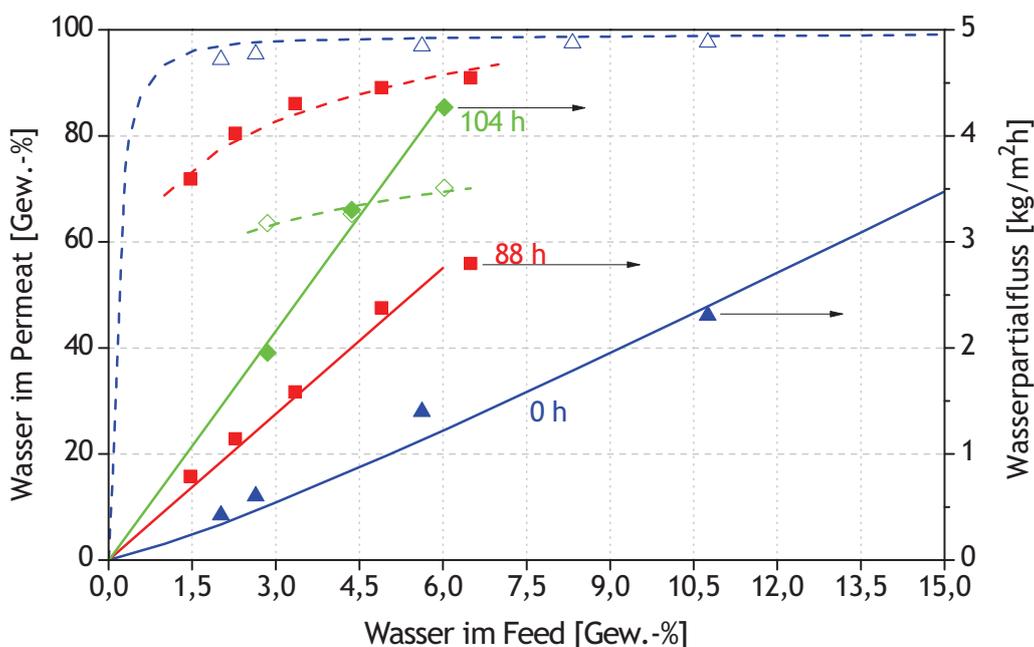


Abb. 4.8: Trenndiagramm für die Ethanol/Wasser-Trennung mit der PVA-Composite Membran vor (—) und nach (88 h — bzw. 104 h —) der Zugabe von 1 Gew.-% Acetaldehyd zum Feed, bezogen auf 4 Liter Feed und einer Membranfläche von 38 cm²; Messung bei 105 °C

Die Zugabe von Acetaldehyddiethylacetal zum Feedgemisch führte ebenfalls zu einer abnehmenden Trennleistung, auch wenn der Effekt in diesem Fall weniger ausgeprägt war. **Abb. 4.9** zeigt das Trenndiagramm nach Zugabe von einem Gewichtsprozent Acetaldehyddiethylacetal zu vier Litern Feed.

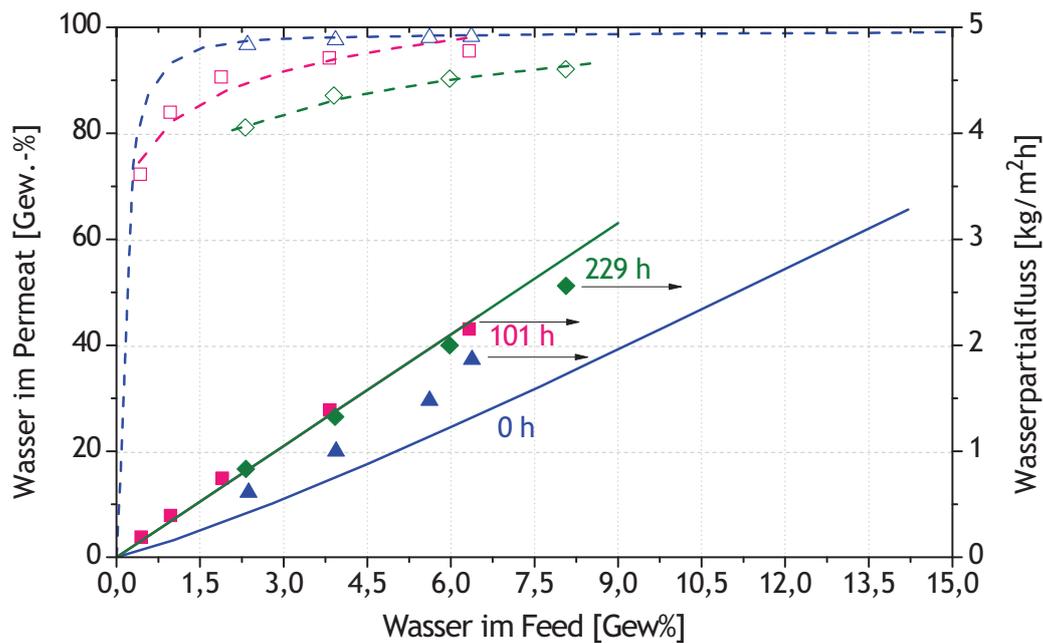


Abb. 4.9: Trenndiagramm für die Ethanol/Wasser-Trennung mit der PVA-Composite Membran vor (—) und nach (101 h — bzw. 229 h —) der Zugabe von 1 Gew.-% Acetaldehyddiethylacetal zum Feed, bezogen auf 4 Liter Feed und einer Membranfläche von 38 cm²; Messungen bei 105 °C

Während ca. 100 Stunden nach der Aldehydzugabe der Wasserpartialfluss auf ungefähr das Dreifache zunahm, stieg dieser in der gleichen Zeit nach der Zugabe von Acetaldehyddiethylacetal nur um das 1,3-fache. Das gleiche Verhalten war auch bei der Selektivität zu beobachten. Die Aldehydzugabe führte zu einer ca. 30 % schlechteren Selektivität nach 100 Stunden PV-Betrieb, die Acetalzugabe im Vergleich nur zu einer 5 % schlechteren Selektivität. Dennoch ist zu erkennen, dass sowohl Acetaldehyd als auch Acetaldehyddiethylacetal die Lebensdauer von PVA-Membranen in der Entwässerung von Bioethanol maßgeblich begrenzen.

Alterungsprozesse im Sinne von internen Foulingeffekten sind aufgrund der hohen Flüchtigkeit und dem damit verbundenem hohen Dampfdruck des Acetaldehyds eher unwahrscheinlich. Dagegen spricht auch, dass der Aldehyd im Permeat nachgewiesen werden konnte und die Membran ihre Trennleistung durch Waschvorgänge mit reinen Ethanol/Wasser-Mischungen nicht wieder erlangen konnte. Hingegen steht eine chemische Alterung mit den Beobachtungen im Einklang und bietet eine mögliche Erklärung für die abfallende Trennleistung. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktion mit Acetaldehyd, analog zur Vernetzungsreaktion mit anderen Aldehyden, zu einer Reduktion der freien Hydroxylgruppen unter der Bildung von Acetalen führt. In Folge dessen nehmen die Hydrophilie und damit die Selektivität der Membran immer weiter ab und das freie Volumen und damit der Fluss durch die Anwesenheit der sperrigen Acetalgruppen stetig zu. Unter der Annahme, dass die Reaktion aufgrund der lokal hohen Konzentration an Hydroxylgruppen in der PVA-Kette bevorzugt intramolekular abläuft und die Ketten damit zum größten Teil nicht intermolekular gebunden sind, kann man zudem davon ausgehen, dass die Membran durch die zunehmende Organophilie stärker quillt und die Effekte sich verstärken. Um eine Reaktion mit den Hydroxylgruppen einzugehen, muss der Aldehyd

zunächst in die Membran permeieren, im Fall des Acetaldehyddiethylacetals wird dies durch die sperrigen Ethylgruppen des Moleküls sehr wahrscheinlich behindert. Die weniger stark ausgeprägte Alterung der Membran in Gegenwart von Acetaldehyddiethylacetal ist vermutlich auf die eingeschränkte Diffusionsmöglichkeit sowie auf die geringere Reaktivität zurückzuführen.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung der gealterten Membranen sollte die These der Acetalisierungsreaktion während der Pervaporation untermauern. Dabei wurde festgestellt, dass die Effekte im Spektrum, die auf die Vergiftung der Membran mit Acetaldehyd zurückzuführen waren, in der Mitte der Membran, dort wo das Feed in dem verwendeten Modul zuerst auf die Membran traf, am deutlichsten zu erkennen waren. Die in der Mitte und am Rand der gealterten Membran gemessenen ATR-FTIR Spektren, sowie das einer unbenutzten Membran der gleichen Charge sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

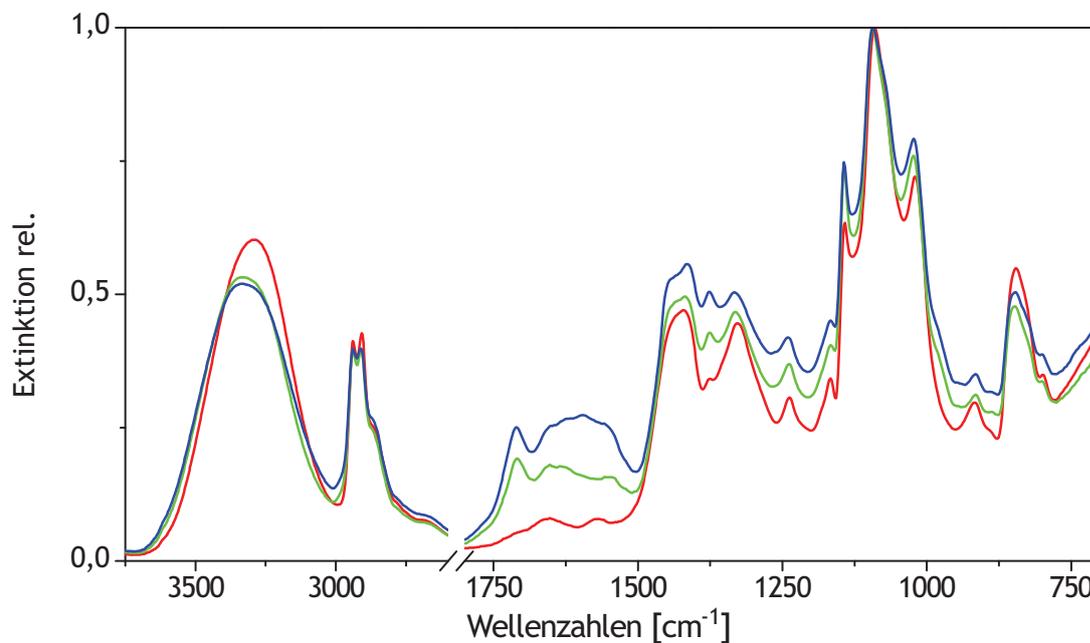


Abb. 4.10: ATR-FTIR Spektren von PVA-Composite Membranen, vor (—) und nach den PV-Experimenten mit Acetaldehyd im Feed: am Rand (—) und in der Mitte der Membran (—) gemessen

Die vermutete Abnahme der Hydrophilie der Membran wurde durch die Abnahme der Hydroxylbande (bei 3308 cm^{-1}) bestätigt. Üblicherweise reagieren nicht alle (benachbarten) Hydroxylgruppen des PVAs, so dass die vereinzelt übrig gebliebenen Hydroxylgruppen zwischen den acetalisierten Bereichen in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen behindert werden. Die Verschiebung der Hydroxylbande zu höheren Wellenzahlen deutet auf dieses Verhalten hin.

Die deutlichste Veränderung der gealterten Membranen ist im Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} zu sehen. Diese Banden sind jedoch nicht charakteristisch für eine Acetalisierungsreaktion mit Acetaldehyd. Die Bande bei 1711 cm^{-1} konnte der (weiterhin

intakten) Aldehyd C-O Schwingung zugeordnet werden. Demnach lag die Vermutung nahe, dass stabile Einlagerungen von Acetaldehyd in der Polymermatrix vorlagen. Die Herkunft der breiten Bande bei 1595 cm^{-1} konnte nicht vollständig geklärt werden. Der Wellenlängenbereich ist charakteristisch für verschiedene Carbonylverbindungen (oder absorbiertes Wasser) und vermutlich überlagern sich an dieser Stelle verschiedene dieser Schwingungen und bilden die dargestellte breite Bande. An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass die untersuchten Proben bräunlich verfärbt waren, wobei die Verfärbung von der Mitte nach außen hin abnahm. Eine solche Verfärbung ist charakteristisch für einen (thermischen) Abbau der Polymerketten unter der Bildung von ungesättigten Keto- und Aldehydgruppen oder konjugierten Doppelbindungen. Die Banden zwischen 1500 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} können daher auch auf einen Abbau der Polymerketten hinweisen (näheres zum thermischen Abbau von PVA folgt in Kapitel **Kapitel 4.2.4**).

Eine weitere Zuordnung der Banden im Fingerprintbereich wurde dadurch erschwert, dass die Membran ohnehin schon Acetalgruppen aus der Vernetzung aufwies. Aus diesem Grund wurden zwei Vergleichsmembranen hergestellt die eine Zuordnung erleichtern sollten. In beiden Fällen handelte es sich um freitragende Membranen. Die erste Membran wurde aus einer wässrigen PVA-Acetaldehydlösung hergestellt (Abdampfen der Lösung im Trockenschrank bei 80 °C), sie sollte die für die Acetalisierung mit Acetaldehyd typischen Banden im IR-Spektrum aufweisen. Die zweite Membran wurde nach der gleichen Rezeptur hergestellt wie die zuerst genannten und für 75 Stunden in Acetaldehyd eingelegt, anschließend aus der Lösung genommen und am nächsten Morgen bei 50 °C und 60 mbar für 30 min am Rotationsverdampfer getrocknet. Diese Membran sollte vor allem die durch Absorption von Acetaldehyd charakteristischen Banden aufweisen. In der folgenden Abbildung sind die beiden Vergleichsspektren zusammen mit dem Spektrum der unbenutzten und der vergifteten (in der Mitte gemessenen) Membran aus **Abb. 4.10** dargestellt.

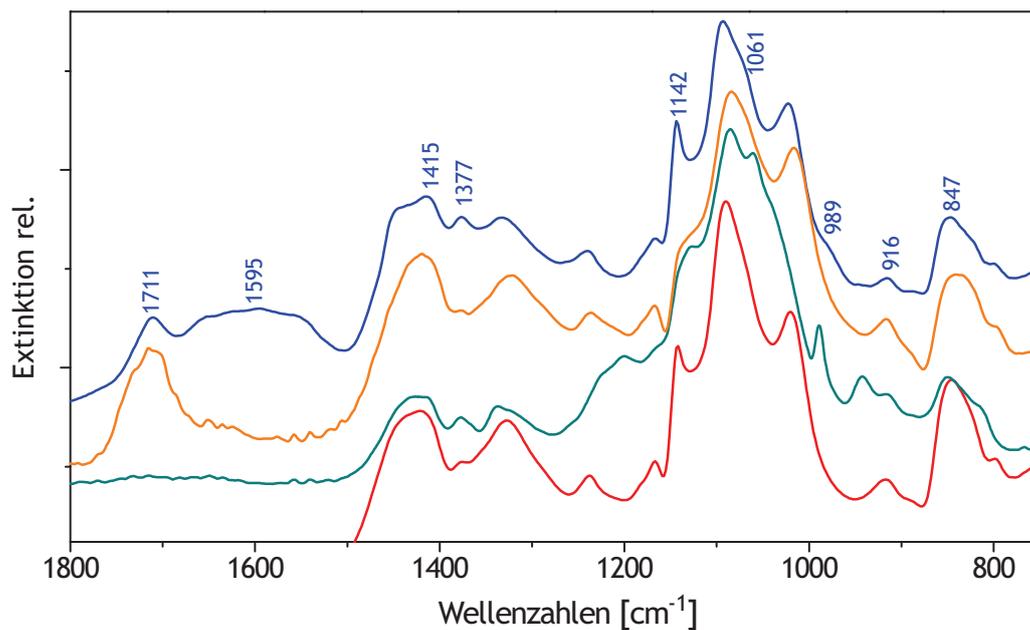


Abb. 4.11: ATR-FTIR Spektrum der Composite Membran nach PV-Experimenten mit Acetaldehyd im Feed (—); zum Vergleich: freitragende PVA-Membran mit Acetaldehyd-Einlagerungen (—), freitragende PVA-Membran mit Acetaldehyd vernetzt (—), unbenutzte PVA-Composite Membran (—); die Spektren wurden zur besseren Übersicht horizontal gegeneinander verschoben

Als Hinweis für die Interpretation der Spektren sei angemerkt, dass die Vergleichsspektren (orange und grün) bezüglich der kristallin-selektiven Bande bei 1142 cm^{-1} nur bedingt mit den Composite Membranen (rot und blau) zu vergleichen sind, da die Membranen bei unterschiedlichen Temperaturen abgedampft wurden. Die unterschiedlichen Intensitäten der Banden bei 1142 cm^{-1} sind daher nicht auf eine chemische Veränderung der PVA-Ketten zurück zu führen.

Die Spektren der unbenutzten (rot) und der in Acetaldehyd eingelegten Membran (orange) unterscheiden sich lediglich in der Bande bei 1711 cm^{-1} , charakteristisch für den absorbierten Acetaldehyd, der sich offensichtlich nicht im Vakuum entfernen ließ. Ein genauer Vergleich der unbenutzten (rot), der mit Acetaldehyd vernetzten (grün) und der benutzten Membran (blau) zeigt, dass sich die Reaktion mit Acetaldehyd in der Zunahme der Bande bei 1377 cm^{-1} am deutlichsten zeigt. Eine Zunahme dieser Bande ist auch bei der Vernetzung mit Glutaraldehyd zu beobachten, siehe [60, 116] und wird der C-H Deformationsschwingung zugeordnet (siehe Tabelle 1.1). Ein Blick auf die Bande bei 916 cm^{-1} gibt ebenfalls einen Hinweis auf die Acetalisierung der PVA-Membran mit Acetaldehyd. Die durch die Acetalisierung neu entstehende Bande bei 941 cm^{-1} (grün) ist als leichte Erhebung im Spektrum der benutzten Membran (blau) zu erkennen und führt zu einer weniger ausgeprägten Intensität der Bande bei 916 cm^{-1} . Die Schwingungen bei 1061 cm^{-1} und 989 cm^{-1} im Spektrum der mit Acetaldehyd vernetzten Membran (grün) sind im Spektrum der benutzten Membran (blau) nur als Schultern zu erkennen.

Zusammenfassend bestätigt sich die angenommene Acetalisierung der PVA-Membranen während der Pervaporation mit geringen Mengen Acetaldehyd im Feed, auch wenn die Effekte in den

Schwingungsspektren nur sehr gering ausgeprägt sind. Für den Einsatz der PVA-Membran in der Entwässerung von Bioethanol bedeutet dies, dass der Acetaldehyd-Gehalt im Bioethanol möglichst gering gehalten werden muss, um die chemische Alterung der Membranen zu minimieren bzw. hinauszuzögern.

Eine Acetalisierung ist chemisch gesehen prinzipiell reversibel und somit eine Reaktivierung der Membranen theoretisch möglich, jedoch erscheint sie nicht praktikabel, da vielfach auch die Vernetzungsmethode des Membranpolymers über Aldehyde erfolgt. Eine Reaktivierung würde demnach auch zu einer teilweisen Aufhebung der Vernetzung führen und im Extremfall zu einer Auflösung der Membran. Alternative Vernetzungsmethoden würden eine Nachbehandlung zwar ermöglichen, das Problem der chemischen Alterung würde jedoch weiterhin bestehen. Um das Problem vollständig zu umgehen wurden alternative Membranpolymere untersucht, die weniger anfällig für einen Angriff des Acetaldehyds oder anderer Elektrophile sind, siehe **Kapitel 5**. Eine weitere Möglichkeit, die ebenfalls im Rahmen dieser Promotion diskutiert wurde, ist der Einbau eines geeigneten Filtermoduls, um membranschädigende Elektrophile aus dem Feedstrom zu filtern bevor sie auf die Membran treffen, die Ergebnisse zu diesem Themengebiet sind in **Kapitel 6** nachzulesen.

4.2.3 Untersuchungen industriell gealterterter PVA-Membranen

Die Qualität des Feedgemisches zu einer Pervaporationsanlage ist von entscheidender Bedeutung für die Lebensdauer der verwendeten Membranen. Hierzu wurden einige Membranen untersucht, die im industriellen Betrieb bei der Entwässerung von Bioethanol vorzeitig ihre Trennleistung verloren hatten. Nähere Informationen, die einen Hinweis auf den Alterungsprozess hätten gegeben können, lagen nicht vor.

Foulingprozesse durch suspendierte impermeable Komponenten sollten bei der Entwässerung von Bioethanol im Grunde kein Problem darstellen, da im Herstellungsprozess der Bioethanolproduktion Maßnahmen für die Abtrennung fester Bestandteile der Fermentationsmaische vorgesehen sind (siehe **Kapitel 2**). REM-Aufnahmen einiger der untersuchten Membranen zeigten dennoch große Bereiche mit organischen Ablagerungen auf der aktiven Trennschicht. Bei den in **Abb. 4.12** und **Abb. 4.13** dargestellten Membranen führten ohne Zweifel teilweise auch Foulingeffekte zur vorzeitigen Membranalterung und dem Verlust der Trennleistung.

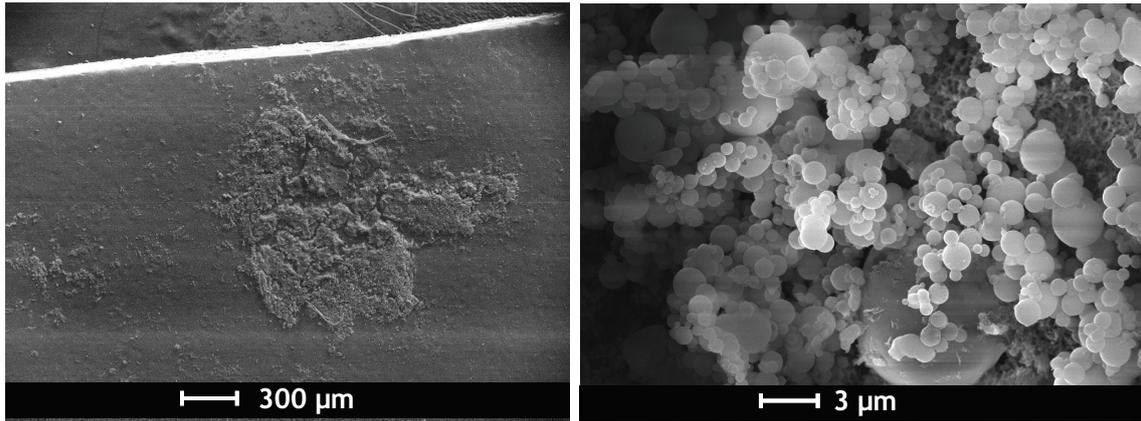


Abb. 4.12: Foulingschichten einer PVA-Composite Membran nach industriellem Einsatz in der Bioethanolentwässerung (REM-Aufnahmen, links 100-fache-, rechts 10000-fache Vergrößerung)

Bei den dargestellten Ablagerungen handelt es sich wahrscheinlich um Hefen oder andere Zusätze aus der alkoholischen Gärung. Bei genauerer Betrachtung der rechten Aufnahme erkennt man, dass die Kügelchen, die auch auf anderen Membranchargen nachgewiesen werden konnten, auf einem Geflecht haften, das zum Teil wachsartige Strukturen aufwies. **Abb. 4.13** zeigt zwei Aufnahmen in denen diese Strukturen deutlicher zu erkennen sind.

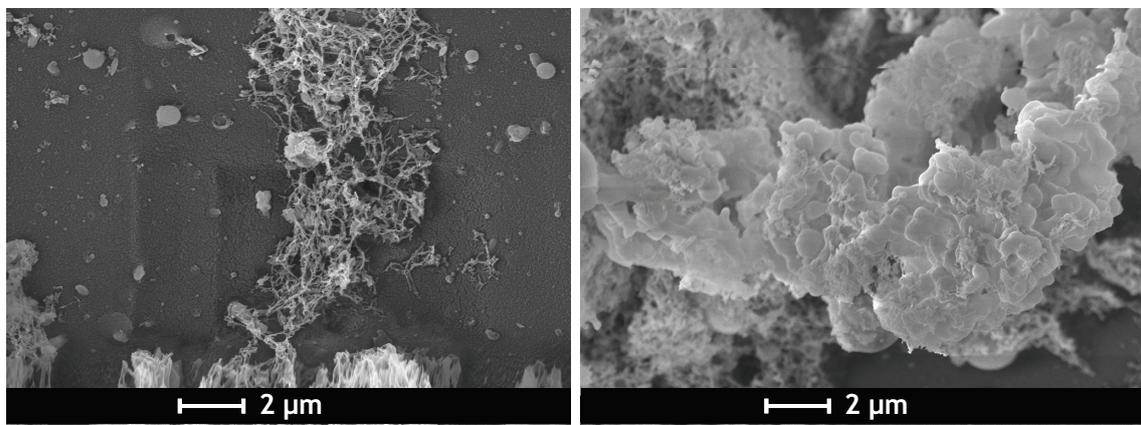


Abb. 4.13: Detailaufnahmen organischer Ablagerungen auf einer PVA-Composite Membran nach industriellem Einsatz in der Bioethanolentwässerung (REM-Aufnahmen, 10000-fache Vergrößerung)

In der linken Aufnahme der **Abb. 4.13** erkennt man die zuvor angesprochene Empfindlichkeit der PVA-Schicht gegenüber dem Elektronenstrahl. Die leichte Wölbung der PVA-Schicht in der Mitte des Bildes (zwei Längsstreifen) links neben dem Geflecht ist ein Artefakt der Aufnahme.

Einige der untersuchten Membranen wiesen neben diversen Ablagerungen auf der Membranoberfläche deutliche Quellungserscheinungen auf. Die folgende Abbildung zeigt Aufnahmen von zwei stark gequollenen PVA-Schichten. Diese Proben waren weitaus unempfindlicher gegenüber dem Elektronenstrahl, so dass Aufnahmen unter einem Mikrometer möglich waren ohne die Probe durch die Messung zu beschädigen. Auf der rechten Seite der

Abb. 4.14 erkennt man kleine Löcher in der PVA-Schicht, die auch in der linken Probe vorhanden waren, jedoch wegen der geringeren Auflösung der dargestellten Aufnahme nur schlecht zu erkennen sind. Farbeindringtests mit ethanolischen Farbstofflösungen (Malachitgrün, Eosin oder Rhodamin) deuteten bereits auf die beschädigte Oberfläche hin. Die Membranen wurden dafür mit der gewählten Farbstofflösung benetzt, wobei sich der Farbstoff an den Stellen in der Stützstruktur der Composite Membran einlagern konnte, an denen die aktive Schicht beschädigt war, die intakte PVA-Schicht sorbierte kaum Farbstoffmoleküle.

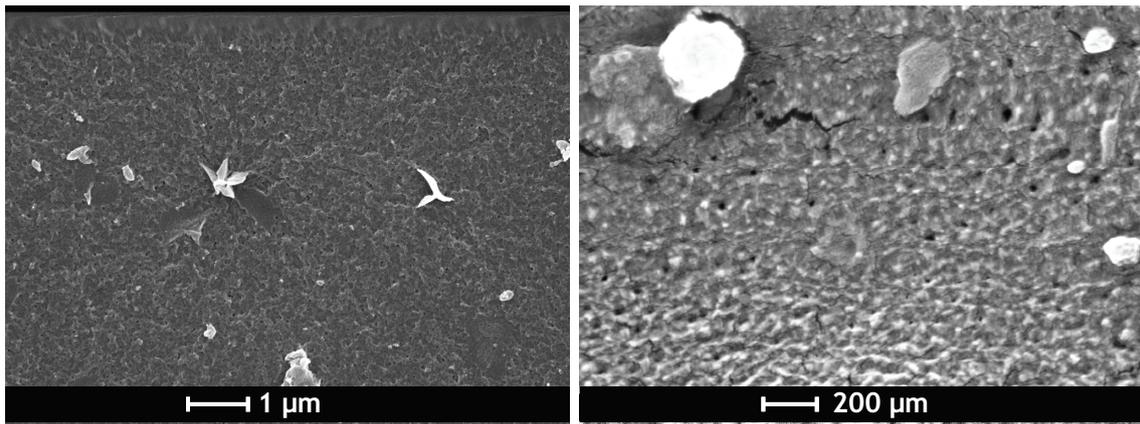


Abb. 4.14: REM-Aufnahmen: gequollene PVA-Membranen nach industriellem Einsatz in der Entwässerung von Bioethanol (links 10000-fache Vergrößerung, rechts 150000-fache Vergrößerung)

Eine mögliche Erklärung für die vorzeitige Alterung dieser Membranen ist eine zu hohe Betriebstemperatur, die zu der Beschädigung der Membran führte. Eine zu hohe Wasserkonzentration im Feed konnte ausgeschlossen werden. Oberhalb von 20 Gew.-% Wasser im Feed beginnt die Membran stark zu Quellen bzw. sich aufzulösen und hätte die defekte Oberfläche der in **Abb. 4.14** gezeigten Proben ebenfalls erklären können.

Zudem konnten bei der in **Abb. 4.14** links abgebildeten Probe deutliche Anzeichen für eine chemische Alterung festgestellt werden. Das in **Abb. 4.15** dargestellte Spektrum dieser Membranprobe weist die Veränderungen auf, die auf eine Reaktion mit Acetaldehyd hindeuten:

- Zunahme der C-H Deformationsschwingung bei 1375 cm^{-1}
- Bildung einer neuen Bande bei 940 cm^{-1}

Die Herkunft der Banden bei 1718 cm^{-1} und 1636 cm^{-1} wurde schon in **Kapitel 4.2.1** diskutiert. Sie sind charakteristisch für verschiedenen Carbonylverbindungen und können durch Acetaldehyd-Einlagerungen in der Polymermatrix oder durch einen Abbau der Polymerketten hervorgerufen werden. Durch die stark beschädigte Oberfläche der gequollenen Membran sind in dem Spektrum auch die intensivsten Banden der darunter liegende PAN-Schicht zu erkennen. Die neu entstandenen Banden bei 2224 cm^{-1} und 1449 cm^{-1} werden der CN-Valenz- und CH-Deformationsschwingung der PAN-Membran zugeordnet. Zur Verdeutlichung ist das Spektrum der PAN-Stützschicht in **Abb. 4.15** ebenfalls dargestellt.

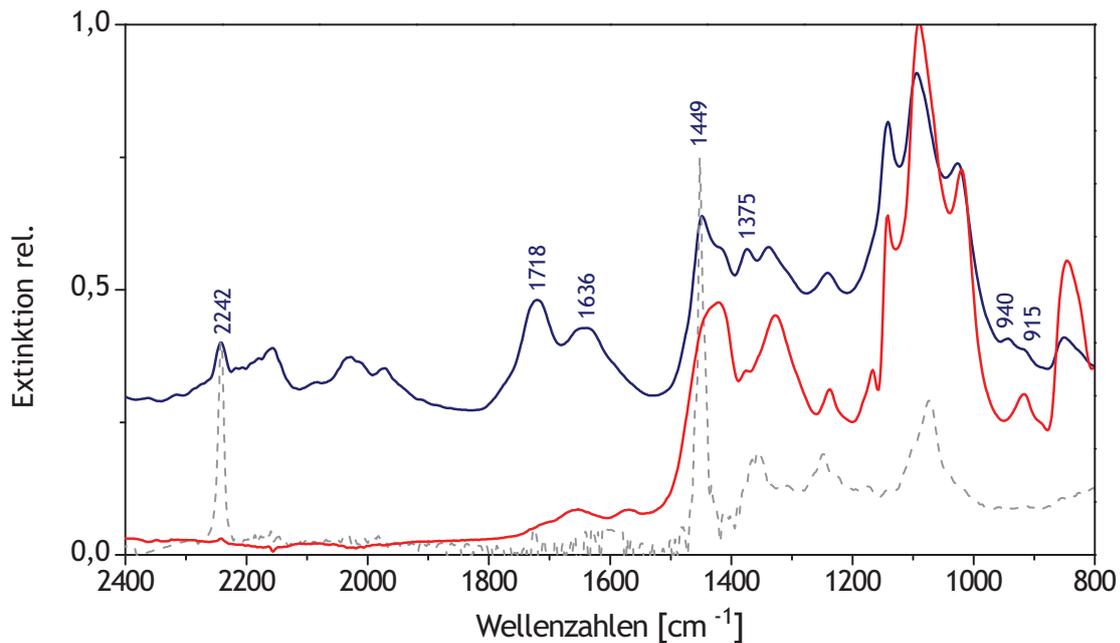


Abb. 4.15: ATR-FTIR Spektren: Anzeichen der chemischen Alterung einer industriell gealterten PVA-Composite Membran (—), zum Vergleich die Spektren einer unbenutzten PVA-Composite Membran (—) und einer PAN Stützschiicht (----)

Nach den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der PVA-Composite Membranen sollten die dabei gefundenen Partikel auf den Membranoberflächen durch energiedispersive röntgenspektroskopische Analysen (EDX-Analysen) beschrieben werden. Quantitative Aussagen konnten aufgrund der relativ hohen Eindringtiefe (Ionisationsbirne) und der Breite der Elektronenstrahlen in der REM-EDX-Spektroskopie und den zum Teil nur sehr kleinen Partikeln nicht gemacht werden, da in vielen Fällen auch Material unterhalb oder neben dem betrachteten Partikel mitdetektiert wurde. Durch einen Vergleich zwischen dem EDX-Spektrum des untersuchten Partikels und einem benachbarten Bereich ohne Ablagerungen war es jedoch möglich, die Zusammensetzung der Partikel abzuschätzen. Neben Kohlenstoff und Sauerstoff, die aufgrund der beschriebenen Problematik den größten Anteil der detektierten Atome ausmachen (> 90 Atom-%), konnte Natrium, Magnesium, Calcium und Eisen nachgewiesen werden. Die entsprechenden Anionen konnten aufgrund des zu schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses und der sich teilweise überlagernden Peaks nicht immer mit angegeben werden. Um rein anorganische Partikel handelte es sich vermutlich bei den in **Abb. 4.16** gezeigten Partikeln. Beide Aufnahmen stammen von der gleichen Membranprobe. Die Auswertung der EDX-Spektren gab für die im rechten Bild dargestellte Ablagerung eine Zusammensetzung von 78,52 Atom-% Kohlenstoff, 19,85 Atom-% Sauerstoff, 0,71 Atom-% Natrium und 0,92 Atom-% Magnesium. Die im linken Bild rot markierte Ablagerung setzte sich aus 87,49 Atom-% Kohlenstoff, 11,02 Atom-% Sauerstoff und 1,49 Atom-% Magnesium zusammen. Der weiß markierte Bereich in dem nur Kohlenstoff (86,11 Atom-%) und Sauerstoff (13,89 Atom-%) registriert wurden, diente als Referenz.

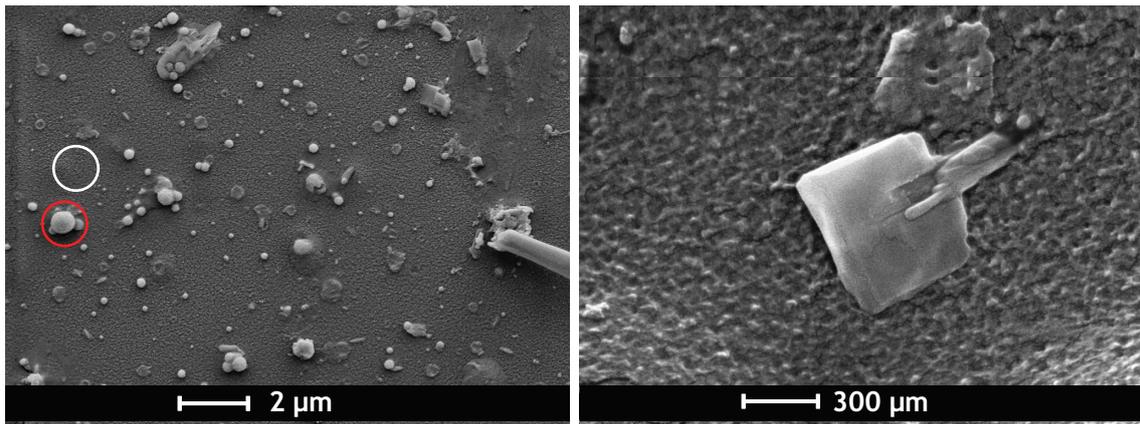


Abb. 4.16: REM-Aufnahmen anorganischer Ablagerungen einer gealterten PVA-Composite Membran nach industriellen Einsatz in der Bioethanolentwässerung (Elementaranalyse der Partikel siehe Text)

Rein organische Ablagerungen wurden nicht gefunden und auch die größeren Foulingschichten wiesen komplexere Zusammensetzungen auf. In der in **Abb. 4.17** gezeigten wachsartigen Struktur konnten neben Kohlenstoff und Sauerstoff (zusammen 96,81 Atom-%) beispielsweise sechs weitere Atomtypen detektiert werden: Natrium (0,54 Atom-%), Silizium (0,14 Atom-%), Schwefel (1,3 Atom-%), Chlor (0,47 Atom-%), Calcium (0,67 Atom-%) und Eisen (0,07 Atom-%).

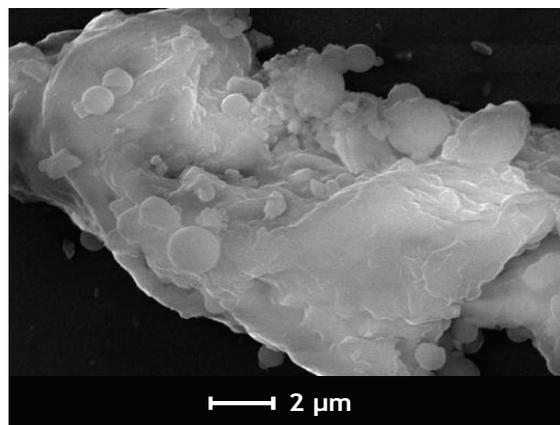


Abb. 4.17: Komplex zusammengesetzte Ablagerung auf einer PVA-Composite Membran nach industriellem Einsatz in der Bioethanolentwässerung (Bestandteile: C, O, Si, S, Cl, Ca, Fe)

Impermeable Komponenten in suspendierter (Hefen, etc.) oder in gelöster Form (Salzionen) können zu Foulingeffekten führen und entweder die Oberfläche oder das freie Volumen belegen. Gelöste Salze oder Zuckermoleküle im Feed können zudem, wie in der theoretischen Einleitung beschrieben, die chemische Aktivität des Alkohols erhöhen und durch die steigende Triebkraft durch die Membran zu permeieren zu einer negativen Beeinflussung der Trenneigenschaften der PVA-Membranen führen.

Für die vorzeitige Alterung der untersuchten Membranen kann jedoch kein spezieller Alterungsprozess verantwortlich gemacht werden. Durch die komplexe Zusammensetzung des

Feedgemisches resultiert der Verlust der Trennleistung vermutlich aus einer Kombination verschiedener Alterungsprozesse. Hinzu kamen mechanische Defekte, die an einigen Stellen gefunden wurden. Beispielsweise die in **Abb. 4.18** links gezeigten sichelförmigen Verletzungen der PVA-Schicht oder der rechts abgebildete Riss, der nicht nur die PVA-Schicht betraf, sondern bis in die poröse PAN-Unterstruktur hineinreicht. Diese Bereiche können die Feedkomponenten ungehindert passieren und auf diese Weise die Trennleistung herabsetzen.

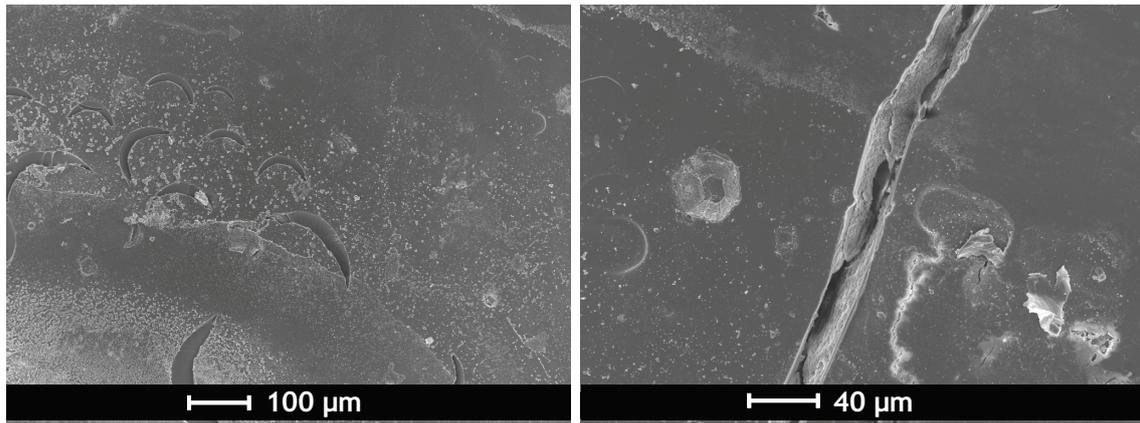


Abb. 4.18: Mechanische Defekte einer PVA-Composite Membran

4.2.4 Untersuchungen zur thermischen Alterung

Es konnte gezeigt werden, dass eine thermische Nachbehandlung der PVA-Composite Membranen sich positiv auf deren Stabilität gegenüber Verunreinigungen wie Acetaldehyd auswirkt. Untersuchungen zur thermischen Alterung von PVA-Composite Membranen sollten einen Hinweis auf die Ursache der erhöhten Stabilität geben.

Dafür wurden vier Membranproben untersucht, die zwischen 0 und 6 Stunden bei 180 °C thermisch nachbehandelt wurden. Mit steigender thermischer Belastung verfärbten sich die Proben zunehmend bräunlich, siehe **Abb. 4.19**. Wenn man die PVA-Schicht von der PAN-Schicht ablöste, konnte man klar erkennen, dass diese Verfärbung zum einen auf die PVA-Membran zurückzuführen war und zum anderen auch auf die darunter liegende PAN-Schicht. Die thermische Alterung der PAN-Unterstruktur spielt in der vorliegenden Diskussion jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da nicht davon auszugehen ist (auch nach der thermischen Nachbehandlung), dass sie aktiv an dem Trennverhalten der Membran in der Pervaporation beteiligt ist. Der Vollständigkeit halber werden jedoch auch Ergebnisse bezüglich der thermischen Nachbehandlung der PAN-Schicht diskutiert.

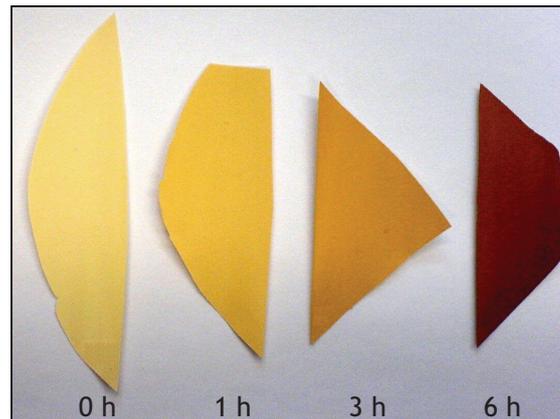


Abb. 4.19: Thermisch nachbehandelte PVA-Composite Membranen, bei 180 °C für 0, 1, 3 bzw. 6 Stunden (v.l.n.r.)

Die Glasübergangstemperatur des Ausgangspolymer (> 99 % Hydrolyse, 340000 g/mol) für die Herstellung der PVA-Membranen lag in den durchgeführten DSC-Aufnahmen zwischen 75 und 80 °C. Die Schmelztemperatur lag zwischen 220 und 230 °C (abhängig von der thermischer Vorgeschichte und der Heizrate). Die Zersetzung des Polymer, mit Hilfe thermogravimetrischer Messungen ermittelt, begann bei kleinen Heizraten von 1 °C/min bereits bei etwa 204 °C (die DSC-Messungen wurden mindestens mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt). Eine weitere Messung der fertigen PVA-Membran zeigte, dass die thermische Stabilität durch die Vernetzung zunahm und die Zersetzung bei gleicher Heizrate erst bei ca. 214 °C einsetzte. Die TGA-Kurve der PVA-Membran, des nativen PVA-Ausgangspolymer und der PAN-Unterstruktur sind in **Abb. 4.20** dargestellt.

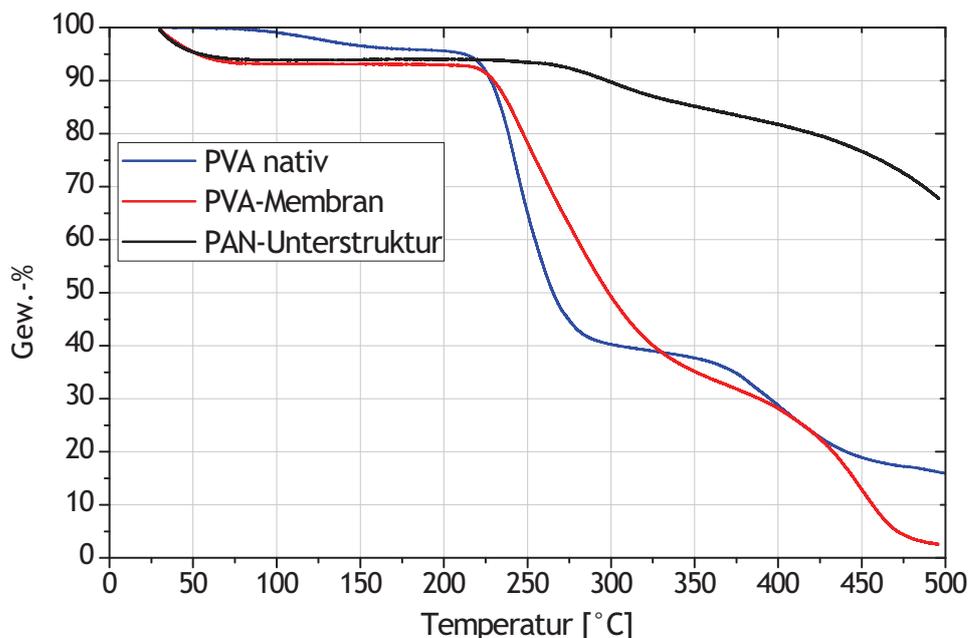


Abb. 4.20: TGA-Messung bei einer Heizrate von 1 °C/min unter Luftatmosphäre

Der anfängliche Gewichtsverlust unterhalb von 200 °C, den alle Proben zeigten, war auf eine Desorption von Wasser zurückzuführen, wobei die PVA-Membran und die PAN-Unterstruktur einen ähnlichen Kurvenverlauf aufwiesen und die Desorption bei ca. 90 °C abgeschlossen war. Grundsätzlich erkennt man eine wesentlich höhere thermische Stabilität der PAN-Unterstruktur gegenüber dem nativen PVA und der PVA-Membran. Die Kurvenverläufe der beiden PVA Proben ähneln sich, wobei die einzelnen Zersetzungsstufen bei der nativen PVA-Probe ausgeprägter sind. Zudem zeigte die PVA-Membran bis zu einer Temperatur von ca. 330 °C eine höhere thermische Stabilität als die des nativen Polymers. Vermutlich führte die eingeschränkte konformative Beweglichkeit der vernetzten PVA-Ketten zu einer höheren thermischen Stabilität. Der hohe Massenverlust von PVA zwischen 200 und 300 °C wird in der Literatur vor allem durch einen Abbau der Hydroxylgruppen erklärt. Nachdem die Seitengruppen bei etwa 325 °C eliminiert wurden, begann die Zersetzung der Hauptkette. Bei der PVA-Membran geht der Abbau der Hydroxylgruppen vermutlich direkt in den der Ester- und Acetal-Gruppen der vernetzten Membran über, so dass die TGA-Kurve nach der Dehydratisierung nicht wie bei der nativen PVA-Probe ein Plateau bei 325 °C aufwies. Eine ähnliche Beobachtung machten Gohil et al. mit PVA-Filmen die ausschließlich mit Maleinsäure vernetzt waren [117]. Erstaunlich war der erneut starke Masseverlust der PVA-Membran von weiteren 20 Gew.-% zwischen ca. 425 und 500 °C. Die PVA-Membran verbrannte fast vollständig bei den gegebenen Versuchsbedingungen. Lediglich 2,5 Gew.-% der PVA-Membran im Gegensatz zu etwa 16 Gew.-% der nativen PVA-Probe waren, bezogen auf die Ausgangsgewichte, nach der Messungen noch nicht verbrannt.

Für die thermische Nachbehandlung der PVA-Composite Membranen bei 180 °C ist festzuhalten, dass diese Temperatur weit über der Glasübergangstemperatur aber noch unter der Schmelz- und Zersetzungstemperatur der Membran lag. Die zunehmende Verfärbung der Membranen (**Abb. 4.19**) mit der Temperungszeit wies jedoch auf eine fortschreitende Bildung ungesättigter konjugierter Systeme hin. Um die thermischen Eigenschaften der Composite Membran bei 180 °C über mehrere Stunden verfolgen zu können, wurden TGA-Messungen der PVA- und der PAN-Schicht aufgenommen, bei denen zunächst mit einer hohen Heizrate von 100 °C/min auf 180 °C aufgeheizt und die Temperatur anschließend 8 h isotherm gehalten wurde. Die Kurven sind in **Abb. 4.21** dargestellt. Der relativ starke Masseverlust zu Beginn der Messungen ist erneut auf eine Desorption von Wasser zurückzuführen (vgl. mit **Abb. 4.20**). An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass aufgrund der hohen Heizgeschwindigkeit der Ofen mit einem hohen Vorhalt heizen musste, was beim Übergang zur Isothermphase ein Überschwingen der Proben temperatur auf knapp 245 °C bewirkte. Die Soll-Temperatur von 180 °C wurde nach 10 Minuten erreicht.

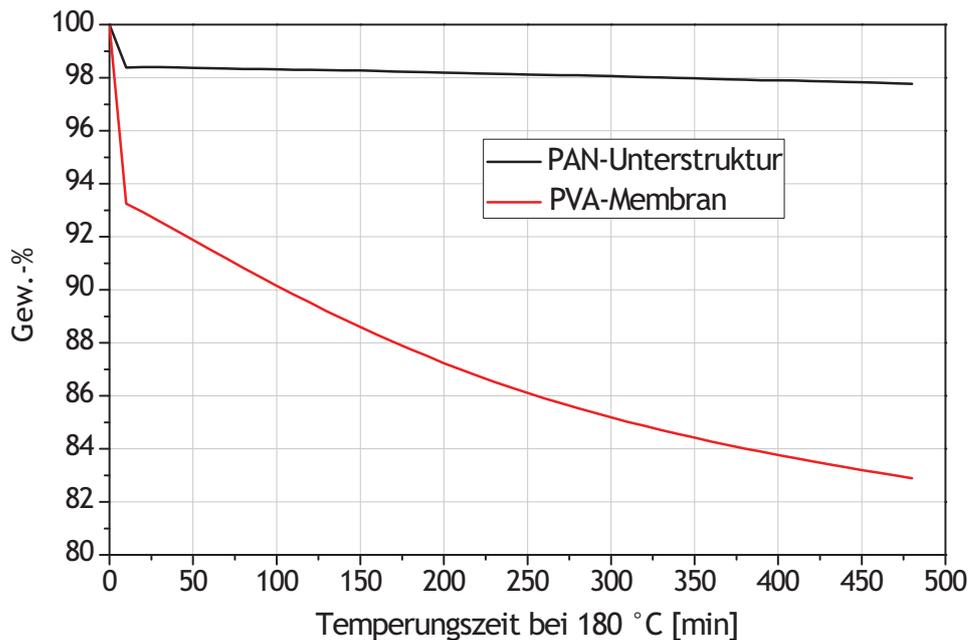


Abb. 4.21: TGA-Messung der PVA-Membran und PAN-Unterstruktur, Temperaturprogramm: mit 100 °C/min auf 180 °C und anschließend bis 480 min isotherm gehalten, Atmosphäre: Luft

Während der ersten zwei Stunden der Messung verlor die PVA-Membranprobe ca. 2 Gew.-%, in den letzten 2 Stunden hingegen nur noch ca. 0,7 Gew.-%. Die Geschwindigkeit des Abbauprozesses nahm demnach mit der Temperungszeit ab, wohingegen der thermische Abbau der PAN-Schicht nahezu linear verlief. Geht man davon aus, dass in den ersten 10 min nur das physikalisch gebundene Wasser desorbierte, dann entspricht der sich anschließende Masseverlust dem thermischen Abbau der Polymere. Die PAN-Unterstruktur verlor unter dieser Annahme nach knapp 8 h bei 180 °C nur etwa 0,61 Gew.-%, die PVA-Membran hingegen 10,36 Gew.-%. Einzelne Zersetzungsschritte, die auf unterschiedliche Abbauprozesse hingedeutet hätten, wurden nicht beobachtet.

In den IR-Spektren der thermisch nachbehandelten Membranen (**Abb. 4.19**) konnten die im Folgenden diskutierten Veränderungen gefunden werden. Abbildung **Abb. 4.22** zeigt in zwei Ausschnitten die wesentlichen Veränderungen, die in den ATR-FTIR-Spektren der PVA-Membranen gefunden wurden.

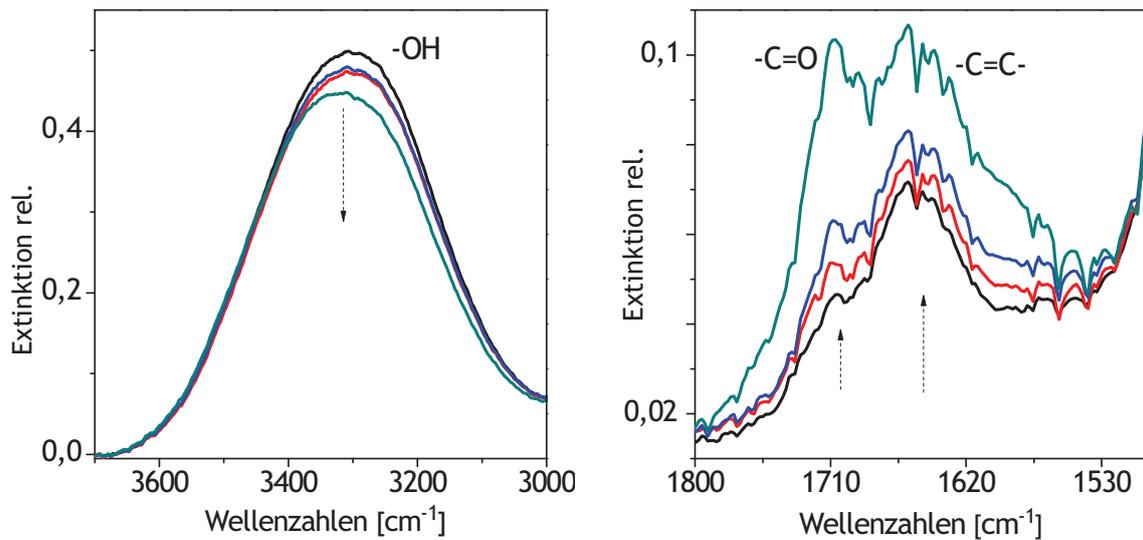


Abb. 4.22: Ausschnitte aus den ATR-FTIR-Spektren der thermisch nachbehandelten PVA-Composite Membranen bei 180 °C für 0 h (—), 1 h (—), 3 h (—) und 6 h (—)

Die Auswertung der Spektren zeigte mit zunehmender Verfärbung eine Abnahme der OH-Schwingung um insgesamt etwa 14 %, bei einer leichten Verschiebung der Bande zu kleineren Wellenzahlen (von 3309 cm^{-1} nach 3307 cm^{-1}). Gleichzeitig bildete sich eine neue Bande bei etwa 1708 cm^{-1} und die Bande bei etwa 1659 cm^{-1} nahm an Intensität zu. Die kristallin-selektive Bande bei 1141 cm^{-1} (hier nicht dargestellt) nahm ebenfalls mit der Zeit der thermischen Behandlung zu, jedoch nur minimal. Entgegen der Vermutung war daher anzunehmen, dass die Kristallinität der Membranen sich nicht wesentlich erhöhte. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben zum thermischen Abbau von PVA (siehe Kapitel 4.1.4) wurde die Abnahme der OH-Bande auf eine thermisch induzierte Dehydratisierung des Polymers zurückgeführt. Dies würde zur Ausbildung von Doppelbindungen in der Hauptkette führen und die Zunahme der Bande bei 1659 cm^{-1} erklären. An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch die nicht thermisch nachbehandelte Membran (0 h) beim Abdampfen des Lösungsmittels während der Herstellung höheren Temperaturen ausgesetzt war. Vermutlich besaß diese Membranprobe daher eine nennenswerte Absorption bei 1659 cm^{-1} . Dafür sprach auch, dass bei Verdampfung des Lösungsmittels bei niedrigen Temperaturen (30 °C), die Membran vollständig farblos war und im UV-VIS-Spektrum keine Absorptionsbanden oberhalb von 250 nm gefunden wurden (Messung an einer freitragenden PVA-Folie, die aus der gleichen Lösung hergestellt wurde die auch für die Herstellung der PVA-Composite Membranen verwendet wurde). Bereits nach einer thermischen Nachbehandlung von 10 min bildeten sich im Spektrum jedoch Absorptionsbanden bei etwa 320 und 280 nm , diese Banden konnten nach [118] den sich bildenden Doppelbindungen und Carbonylgruppen im PVA zugeordnet werden, siehe Abb. 4.23.

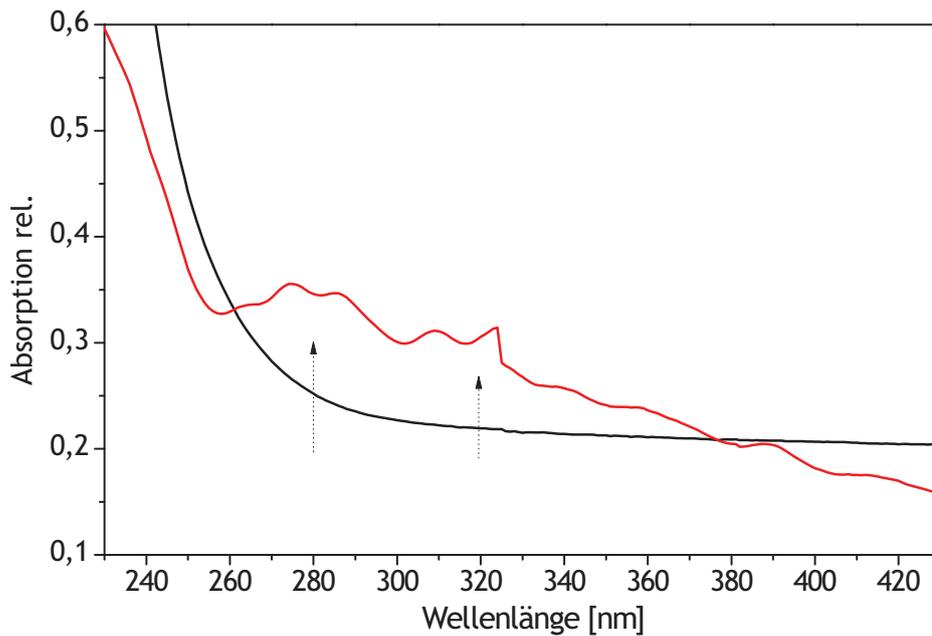


Abb. 4.23: UV-VIS-Spektrum von vernetzten PVA-Folien (gleiche Rezeptur wie die der PVA-Composite Membran jedoch bei 30 °C abgedampft) vor (—) und nach 10 min bei 180 °C (—)

Nach den Ausführungen von Holland et al. [97] zum thermischen Verhalten von PVA unterhalb seines Schmelzpunktes war das Auftreten der den Carbonylgruppen zugeordneten Bande bei 1708 cm^{-1} auf eine intramolekulare Umlagerung der Doppelbindung zurückzuführen, siehe **Abb. 4.24**.

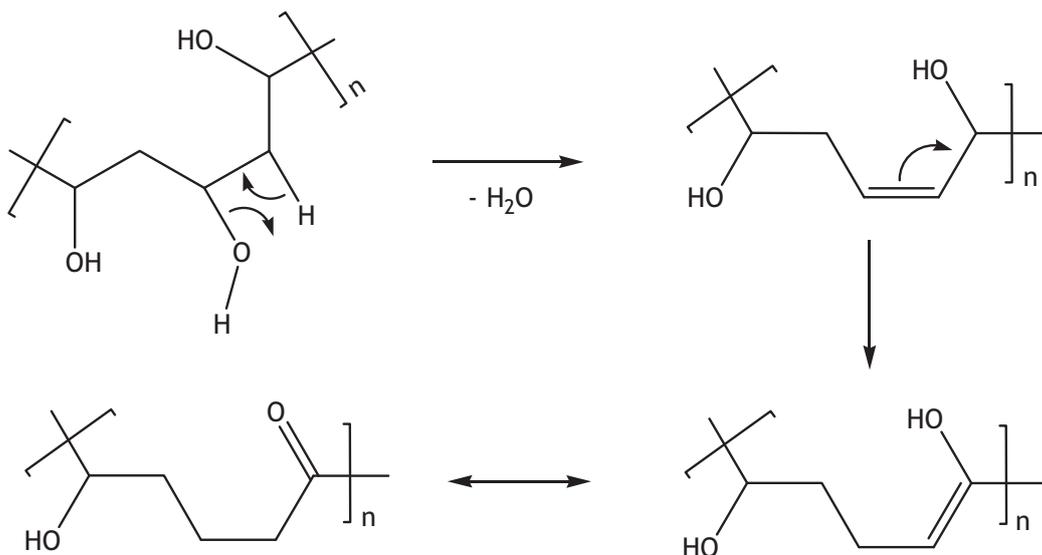


Abb. 4.24: Möglicher thermischer Abbauprozess von PVA im festen Zustand unterhalb der Schmelztemperatur: Dehydratisierung und Umlagerung der Doppelbindung führen über eine Keto-Enol-Tautomerie zur Ausbildung von Carbonylgruppen in der PVA-Kette [97]

Ein Abbau der Polymerkette unter der Bildung von Carbonyl-Endgruppen und flüchtigen Nebenprodukten wurde hingegen für den thermischen Abbau von geschmolzenen PVA-Proben, also oberhalb seines Schmelzpunktes, postuliert. Ein solcher Mechanismus ist für die untersuchten PVA-Composite Membranen jedoch nicht wahrscheinlich. Da ein Abbau der Hydroxylgruppen in Übereinstimmung mit den IR-Spektren als gesichert gelten kann, würde man, im Falle einer Depolymerisation der PVA-Ketten und der Abspaltung von flüchtigen Nebenkomponenten (beispielsweise Aldehyde und Ketone), ein oder mehrere Stufen in der TGA-Kurve (**Abb. 4.21**) erwarten. Die langsame Abnahme der Kurve deutete eher auf eine abnehmende Geschwindigkeit der Dehydratisierung durch die geringer werdende Anzahl an Hydroxylgruppen hin. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die Polymerketten zunehmend durch die Ausbildung von Doppelbindungen versteifen und die Eliminierung von Wasser erschwert wird.

Durch die Abspaltung der voluminösen Hydroxylgruppen können sich die Polymerketten neu ordnen und vermutlich dichtere Netzwerke aufbauen als vor der thermischen Nachbehandlung. Für den Einsatz dieser Membranen in Pervaporationsexperimenten hätte dies vor allem Auswirkungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Komponente mit dem größeren kinetischen Durchmesser - Ethanol. So könnte man verstehen, warum die nachbehandelten Membranen im Vergleich zu den chemisch gealterten Membranen weiterhin gute Trenneigenschaften gegenüber Ethanol/Wasser-Gemischen zeigten, obwohl der Abbau der Hydroxylgruppen automatisch zu einer abnehmenden Hydrophilie führt. Die eingeschränkte Diffusionsmöglichkeit würde sich entsprechend auch auf die Verunreinigungen im Feed auswirken, so dass der Aldehyd die übrig gebliebenen Hydroxylgruppen weniger gut erreichen könnte. Die grundsätzlich höhere Stabilität der nachbehandelten Membranen gegenüber den vergifteten Feedmischungen ist jedoch auf die geringere Anzahl an Hydroxylgruppen zurückzuführen (bei 6 h bis zu 10 %), die mit dem Aldehyd reagieren können.

Eine stark erhöhte Beständigkeit gegenüber Aldehyden im Feed besitzen die thermisch nachbehandelten Membranen jedoch nicht. Aufbauend auf den Untersuchungen zur Alterung von PVA-Composite Membranen in der Bioethanolentwässerung wurden daher alternative Membranpolymere für die Herstellung von Entwässerungsmembranen untersucht. Dieser Teil wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

5 Charakterisierung und Untersuchung von PVP- und PEG-basierten Membranen

5.1 Theoretische Grundlagen

Nachdem in der Einleitung bereits kurz das Prinzip der Pervaporation erklärt wurde, geht der theoretische Teil des vorliegenden Kapitels vertiefend auf den Mechanismus der Stofftrennung mit Lösungs-Diffusions-Membranen, die in der Pervaporation eingesetzt werden, ein. Im Anschluss werden konzeptionelle Möglichkeiten dargestellt, ein geeignetes Membranpolymer für ein gegebenes Trennproblem auszuwählen und in einer Literaturübersicht bereits gut untersuchte hydrophile PV-Membranen vorgestellt. Die theoretischen Grundlagen des vorliegenden Kapitels enden mit einer allgemeinen Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Membranpolymere: Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Polyethylenglykol.

5.1.1 Das Lösungs-Diffusions-Modell

Das allgemein akzeptierte Modell zur Beschreibung des Stofftransportes durch porenfreie Membranen ist das Lösungs-Diffusions-Modell (LD-Modell), welches bereits 1866 von Graham entwickelt wurde [119]. Eine genauere Betrachtung des zugrunde liegenden Mechanismus ist hilfreich bei der Auswahl und Entwicklung eines geeigneten Membranpolymers für ein gegebenes Trennproblem, da es grundlegende Zusammenhänge zwischen den Trenneigenschaften und dem chemisch-physikalischen Aufbau der verwendeten Membran gibt.

Das LD-Modell lässt sich in drei fundamentale Schritte unterteilen: (1) Sorption der Komponenten eines Stoffgemisches an der Membranoberfläche, (2) Diffusion der im Membranmaterial gelösten Komponenten durch die Membranmatrix und (3) Desorption an der Membranrückseite in den Gasraum. Dieser Mechanismus gilt sowohl für die Permeation von Gasen (Gaspermeation), als auch für die Permeation von Flüssigkeiten und Dämpfen (Pervaporation und Dampfpermeation) [46, 47, 120] durch porenfreie, so genannte LD-Membranen.

Hält man die Konzentration der desorbierten Moleküle auf der Membranrückseite gering, beispielsweise indem man diese kontinuierlich in einem angelegtem Vakuum in der Kälte ausfriert (z.B. mit flüssigem Stickstoff) oder in einem Inertgasstrom abführt, läuft der dritte Schritt dieses Modells im Vergleich zu den anderen schnell ab und kann bei der Diskussion der Pervaporation vernachlässigt werden [121].

Angenommen der transmembrane Fluss der Komponenten wird durch eine Druckdifferenz auf der Feed- und Permeatseite aufrecht erhalten, dann ergibt sich nach dem LD-Modell das in **Abb. 5.1** gezeigte Konzentrations- und Druckprofil, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind: (A) Der gesamte Druckabfall findet an der Phasengrenzfläche Membran / Permeatraum statt und (B) die Flüssigkeiten liegen auf jeder Seite der Membran im thermodynamischen

Gleichgewicht mit dem Membranmaterial, so dass sich ein kontinuierlicher Konzentrationsgradient entlang der Diffusionsrichtung der Komponenten (von der Feed auf die Permeatseite) ausbilden kann [46].

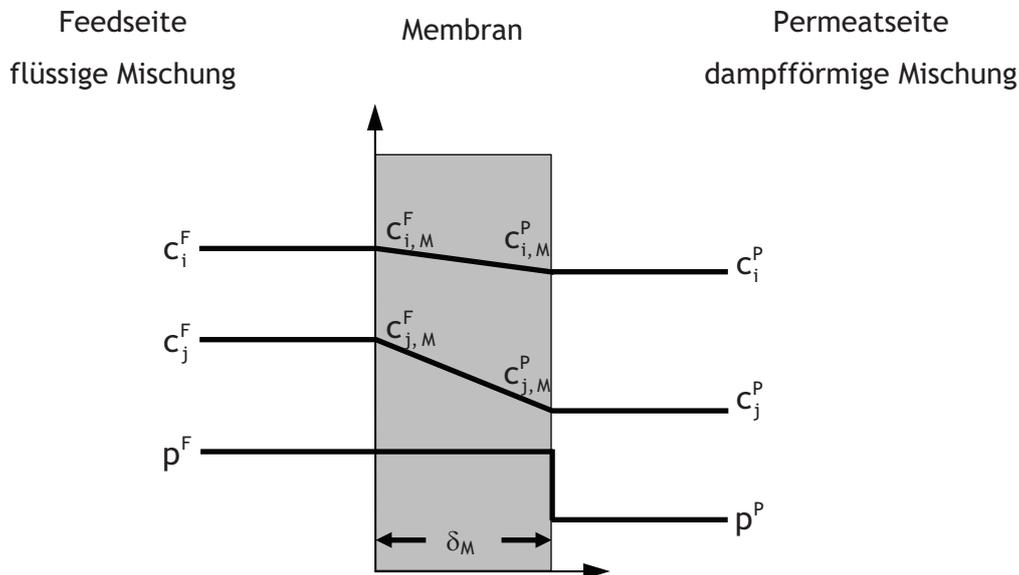


Abb. 5.1: Darstellung des Konzentrations- und Druckprofils nach dem Lösungs-Diffusions-Modell, mit $c_{i/j}$: Konzentration der Komponenten i/j auf der Feed- (Exponent F), Permeat- (Exponent P) und auf der jeweiligen Membranseite im Membranmaterial (Index M), δ_M : Schichtdicke der Membran, p^F, P : Druck auf der Feed-(Exponent F) und Permeatseite (Exponent P)

Diesem Modell entsprechend wird der Stofftransport einer Komponente in einen Löslichkeits- und einen Diffusionsterm unterteilt. Die Löslichkeit eines Stoffes i wird durch dessen Löslichkeitskoeffizienten S_i ausgedrückt, der im Wesentlichen von den physikalisch-chemischen Wechselwirkungen mit dem Membranmaterial abhängig ist. Der Diffusionskoeffizient D_i ist dagegen eine kinetische Größe und beschreibt die Beweglichkeit des Stoffes in der betreffenden Membranmatrix. Dieser ist von der Größe und Form des Permeanden sowie der Packungsdichte und Kettenbeweglichkeit des Membranpolymers abhängig. Das Produkt aus Löslichkeitskoeffizient S_i und Diffusionskoeffizient D_i wird als Permeabilität P_i bezeichnet (Gl. 5.1)

$$P_i = S_i \cdot D_i$$

Gl. 5.1

Fluss und Permeabilität

Der einfachste Ansatz zur mathematischen Beschreibung des transmembranen Stoffflusses basiert auf dem ersten Fick'schen Gesetz, siehe Gleichung Gl. 5.2. Zur Vereinfachung betrachtet man lediglich eine Komponente der Feedmischung und vernachlässigt Kopplungseffekte und Wechselwirkungen der Permeanden untereinander und mit dem

Membranmaterial (z.B. Quellungseffekte). Nach Fick ist der Fluss J einer Komponente i proportional zum Konzentrationsgradienten, die Proportionalitätskonstante ist der bereits erwähnte Diffusionskoeffizient D_i .

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_{i,M}}{dl} \quad \text{Gl. 5.2}$$

mit J_i : Fluss der Komponente i durch die Membran
 D_i : Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Membran
 $c_{i,M}$: Konzentration der Komponenten i in der Membran
 l : Längskoordinatenabschnitt in Flussrichtung durch die Membran

Integriert man **Gl. 5.2** über die gesamte Schichtdicke der Membran erhält man **Gl. 5.3**.

$$J_i = \frac{D_i}{\delta_M} (c_{i,M}^F - c_{i,M}^P) \quad \text{Gl. 5.3}$$

mit δ_M : Schichtdicke der Membran
 $c_{i,M}^F$: Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i am feedseitigen Membranrand
 $c_{i,M}^P$: Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i am permeatseitigen Membranrand

Diese Gleichung beinhaltet in der gezeigten Form zunächst nur den diffusiven Anteil des LD-Mechanismus, der Löslichkeitskoeffizient S_i kann über **Gl. 5.4** eingeführt werden. Er beschreibt in diesem Fall den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck des Permeanden i in der Feed-Phase und seiner Gleichgewichtskonzentration am Membranrand.

$$c_i^M = S_i \cdot p_i \quad \text{Gl. 5.4}$$

mit S_i : Löslichkeitskoeffizient des Stoffes i in der Gasphase
 p_i : Partialdruck des Stoffes i in der Gasphase

Setzt man **Gl. 5.4** in **Gl. 5.3** ein, erhält man die Stofftransportgleichung des LD-Modells in seiner bekannten Form, siehe **Gl. 5.5**.

$$J_i = D_i \cdot S_i \frac{(p_{i,M}^F - p_{i,M}^P)}{\delta_M} = P_i \frac{(p_i^F - p_i^P)}{\delta_M} \quad \text{Gl. 5.5}$$

Diese Gleichung beschreibt streng genommen den Stofftransport eines Gases nach dem LD-Modell (Gaspermeation). Für die Verwendung dieser Gleichung in der Pervaporation müssen nun

noch die Partialdrücke in **Gl. 5.5** gegen die Dampfdrücke der Komponente i auf der Feed- und Permeatseite ersetzt werden [46, 47].

Aus **Gl. 5.5** geht hervor, dass der Fluss hoch ist, wenn die Schichtdicke der Membran klein und die Differenz der Partial- bzw. der Dampfdrücke auf der Feed und Permeatseite groß ist. Dies gilt unabhängig von den intrinsischen Eigenschaften der Membran und den spezifischen Wechselwirkungen mit den Permeanden, ausgedrückt durch die Permeabilität. Daher ist man stets bestrebt dünne Membranen herzustellen und bei möglichst hohen Temperaturen zu arbeiten, um so die Triebkraft der Permeation zu erhöhen.

Zur Charakterisierung einer bestimmten Membran (bezogen auf ein bestimmtes Feedgemisch) gibt man in der Regel nicht seine Permeabilität, sondern den leichter zugänglichen Fluss an. Dieser lässt sich, bei Kenntnis der verwendeten Membranfläche, gravimetrisch direkt aus der pro Zeiteinheit durch die Membran permeierenden Menge einer Komponente ermitteln (**Gl. 5.6**).

$$J_i = \left[\frac{\text{m}}{\text{A} \cdot \text{t}} \right] \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad \text{Gl. 5.6}$$

mit J_i : Fluss der Komponente i durch die Membran
 m : Masse der permeierenden Komponente i (kg)
 A : Membranfläche (m^2)
 t : Zeit (h)

Um verschiedene Membranen miteinander vergleichen zu können, müssen jedoch die Schichtdicke der Membran und die jeweiligen Prozessbedingungen (Feedtemperatur, Konzentration des Feedgemisches, etc.) berücksichtigt werden. Lässt man die Prozessbedingungen konstant, ist es ausreichend den Fluss mit der Schichtdicke der Membran zu multiplizieren, man spricht dann auch von dem normalisiertem Fluss J_n , die Einheit lautet demnach $\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Selektivität

Die Trennleistung einer gegebenen Membran wird (in einem binären Gemisch) für gewöhnlich durch das Verhältnis der einzelnen Permeabilitäten der Substanzen ausgedrückt, man spricht dann von der idealen Selektivität α^{ideal} , die analog zu **Gl. 5.1** aus einem Term der Löslichkeit und der Diffusion besteht (**Gl. 5.7**).

$$\alpha_{i,j}^{\text{ideal}} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i}{S_j} \cdot \frac{D_i}{D_j} = \alpha_{i,j}^{\text{Sorptions}} \cdot \alpha_{i,j}^{\text{Diffusion}} \quad \text{Gl. 5.7}$$

mit i : bevorzugt permeierende Komponente
 S_i/S_j : Löslichkeits- bzw. Sorptionsselektivität
 D_i/D_j : Diffusionsselektivität

Ein kommerziell interessantes Membranmaterial sollte eine möglichst hohe Permeabilität und Selektivität aufweisen. Wie Robeson auf der Basis empirischer Beobachtungen jedoch schon feststellte, verhalten sich die Größen oft gegenläufig [122]: Membranen mit hohen Permeabilitäten weisen oft niedrige Selektivitäten auf und umgekehrt. Diesen Zusammenhang findet man auch häufig nach der Modifizierung einer Membran: Führt die Modifizierung beispielsweise zu einer Erhöhung der Permeabilität sinkt in der Regel die Selektivität.

Analog zur Permeabilität gibt man in der Praxis eher selten die idealen Selektivitäten einer Membran an. Vielmehr ist der Gebrauch des so genannten realen Trennfaktors neben der Angabe des spezifischen Flusses gebräuchlich. Dieser kann mit **Gl. 5.8** direkt aus der Zusammensetzung des Permeats berechnet werden (Zur Bestimmung der Permeatzusammensetzung bedient man sich üblicherweise eines Gaschromatographen). Um die realen Trennfaktoren verschiedener Membranen vergleichen zu können, müssen jedoch, wie auch bei der Verwendung des Flusses, anstelle der Permeabilität die jeweiligen Prozessbedingungen berücksichtigt werden (s.o.).

$$\alpha_{i,j}^{\text{real}} = \frac{c_i^P/c_j^P}{c_i^F/c_j^F} \quad \text{oder} \quad \alpha_{i,j}^{\text{real}} = \frac{w_i^P/w_j^P}{w_i^F/w_j^F} \quad \text{Gl. 5.8}$$

mit i : bevorzugt permeierende Komponente

$c_{i,j}^{P,F}$: Konzentration der Komponente i bzw. j im Permeat bzw. Feed

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

Weiterhin bietet sich die Verwendung des Anreicherungsfaktor β zur Beschreibung von Multi-Komponenten-Gemischen an. Er wird häufig im technischen Bereich verwendet [1, 123-125], siehe **Gl. 5.9**:

$$\beta = \frac{w_i^P}{w_i^F} \quad \text{Gl. 5.9}$$

An dieser Stelle sei auf die Publikationen von Wijmans und Baker hingewiesen, die auf den uneinheitlichen Sprachgebrauch der vorgestellten Größen in der Membran-Literatur näher eingehen [49, 50]. Daher müssen bei einem Vergleich verschiedener Literaturdaten die vorher getroffenen Definitionen beachtet werden.

5.1.2 Entwicklung von Pervaporationsmembranen

Aus dem in **Kapitel 5.1.1** beschriebenen LD-Model ergeben sich einige sehr nützliche Hinweise für die Entwicklung von Pervaporationsmembranen mit angepassten Eigenschaften. Zunächst sei auf die wesentlichen Anforderungen einer wirtschaftlich interessanten Membran hingewiesen: (1) Die Membran muss eine möglichst hohe Selektivität aufweisen, sie sollte (2) hohe Flüsse

bzw. Permeabilitäten für die abzutrennende Komponente aufweisen und (3) unter Prozessbedingungen eine möglichst lange Lebensdauer aufweisen. Da die geforderten Eigenschaften sich häufig entgegengesetzt verhalten, ist es bei einer gezielten Membranentwicklung unumgänglich Kompromisse einzugehen.

Bei der Vorauswahl eines geeigneten Membranpolymers ist nach der zuletzt genannten Voraussetzung (Punkt 3) zunächst darauf zu achten, dass das Polymer in dem zu trennenden Feedgemisch bei der vorgegebenen Betriebstemperatur chemisch und mechanisch beständig ist. Dabei sind geeignete Modifizierungsmöglichkeiten (funktionelle Gruppen, etc.) zu berücksichtigen, die es erlauben die Eigenschaften des Polymers anzupassen und die Beständigkeit zu erhöhen. Unter Umständen müssen nach dieser Vorauswahl jedoch viele Materialien ausgeschlossen werden, obwohl sie aus anderen Gründen eventuell für das gegebene Trennproblem geeignet wären.

Das Erreichen hoher Flüsse (Punkt 2) hängt zu einem Großteil davon ab, dünne Schichten aus dem gewählten Membranmaterial herstellen zu können. Wie aus **Gl. 5.5** hervorgeht ist die Schichtdicke antiproportional zum Fluss, d.h. je dünner die Membran ist, desto höher ist ihr Fluss. Gleichzeitig bleibt die Selektivität von der Schichtdicke der Membran unbeeinflusst, wie **Gl. 5.7** zu entnehmen ist. Gebräuchlich sind daher beispielsweise die in **Kapitel 2** vorgestellten Composite-Membranen, bei denen die selektive Schicht nur wenige Mikrometer dick ist. Zur Herstellung einer Composite-Membran wird eine verdünnte Polymerlösung auf eine poröse Trägerstruktur aufgetragen, wobei ein dünner, dichter Polymerfilm an der Oberfläche des porösen Trägers entsteht. Die Unterstruktur wirkt so als Stützschiicht für die ansonsten mechanisch instabile Membran. Die Schichtdicke kann so relativ unkompliziert durch Variation des verwendeten Rakels und der Konzentration der Polymerlösung angepasst werden. Nach einem analogen Verfahren lassen sich unter anderem auch Hohlfasern beschichten. Eine andere Möglichkeit dünne selektive Membranschichten herzustellen, bietet das so genannte Phaseninversionsverfahren, bei dem integral-asymmetrische Strukturen durch Fällung eines Polymers aus einer homogenen Lösung hergestellt werden. Dabei bestehen die selektive Schicht und die poröse Unterstruktur anschließend aus dem gleichen Material.

Nach Gleichung **Gl. 5.7** ist die Selektivität einer Membran gleich dem Verhältnis aus den Permeabilitäten der Mischungskomponenten (bei der Betrachtung eines binären Gemisches). Daraus ergibt sich ein einfacher Ansatz für die weitere Auswahl eines Membranpolymers: Das zu verwendende Polymer muss eine möglichst hohe Löslichkeits- und Diffusionsselektivität gegenüber dem zu trennenden Feedgemisch besitzen. Das heißt, das Produkt aus Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient muss in dem gewählten Membranmaterial für die eine Komponente möglichst hoch und für die andere möglichst klein sein. Wie bereits erwähnt wurde, wird der Löslichkeitskoeffizient hauptsächlich von dem chemischen Aufbau des Polymers und den möglichen Wechselwirkungen mit den Feedkomponenten bestimmt, der Diffusionskoeffizient hingegen von der physikalischen Struktur des Polymers und der Größe der Permeanden.

Eine selektive Sorption von Wasser setzt beispielsweise das Vorhandensein von geeigneten funktionellen Gruppen im Polymer voraus, die eine spezifische Wechselwirkung mit den Wassermolekülen eingehen können. In diesem Zusammenhang sind vor allem Wechselwirkungen auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen und Wechselwirkung der Wassermoleküle mit geladenen Gruppen, wie sie in Polyelektrolyten vorliegen können, zu nennen. Für die

Herstellung von Entwässerungsmembranen werden daher oft Polymere bevorzugt, die elektronegative Atome mit freien Elektronenpaaren enthalten, beispielsweise Hydroxyl-, Amin-, Carboxyl- oder Ethergruppen tragende Polymere.

Die Beweglichkeit der Polymerketten, ihre Anordnung in der Membran zueinander und die Stabilität des Polymernetzwerkes in der Feedmischung sind wichtige Faktoren, die einen Einfluss auf die Diffusionsselektivität nehmen. Voraussetzung für die Diffusion durch eine Membran ist das Vorhandensein geeigneter Hohlräume, die von den permeierenden Molekülen eingenommen werden können. In dichten porenfreien Membranen, wie sie in der Pervaporation verwendet werden, steht den Molekülen dafür das freie Volumen der Membran zur Verfügung. Thermisch induzierte Kettenbewegungen führen zu einer Fluktuation des freien Volumens, wodurch die Moleküle von der einen auf die andere Seite der Membran gelangen. Grundsätzlich lässt sich aus diesen Überlegungen ableiten, dass ein gegebenes Molekül in einem steifen, dicht gepackten, glasartigen Polymer einen geringeren Diffusionskoeffizienten aufweisen wird als in einem flexiblen Elastomer. Diese Tendenz ist vor allem für größere Moleküle zu erwarten.

Beeinflussen lässt sich die Kettenbeweglichkeit eines Polymers durch eine geeignete Wahl der Wiederholungseinheiten. Aromatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Strukturelemente schränken die konformative Beweglichkeit beispielsweise stark ein und führen in der Regel zu einer eingeschränkten Diffusion. Frei drehbare, gesättigte, lineare Strukturelemente, Etherbindungen oder Sulfongruppen hingegen erhöhen die Flexibilität und führen eher zu einer erleichterten Diffusion. In diesem Zusammenhang muss jedoch die Packungsdichte der Polymerketten berücksichtigt werden. Große voluminöse Seitengruppen können die Beweglichkeit der Kette beispielsweise einschränken, aber auch zu einer geringen Packungsdichte führen. Die damit verbundene Zunahme des freien Volumens kann die Diffusion wiederum erleichtern, obwohl die konformative Beweglichkeit eingeschränkt ist.

Auch wenn es viele Ansätze für die Herstellung und Auswahl einer maßgeschneiderten PV-Membran gibt, ist an dieser Stelle anzumerken, dass kein etabliertes theoretisches Modell für die Auswahl eines geeigneten Membranmaterials besteht, das ohne empirische Daten auskommt [126]. In der Regel werden Polymere mit hohen Selektivitäten für weitere Untersuchungen bevorzugt, da der üblicherweise einhergehende Nachteil einer niedrigen Permeabilität zum Teil durch Reduktion der Schichtdicke ausgeglichen werden kann.

Das nun folgende Kapitel stellt einige hydrophile Polymermaterialien zusammen, die in der Literatur zur Entwässerung von Ethanol beschrieben wurden.

5.1.3 Literaturübersicht: Hydrophile Pervaporationsmembranen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei alternative Polymertypen zu PVA in der Entwässerung von Ethanol untersucht: Polyvinylpyrrolidon (PVP) sowie verschiedene PVP-Copolymere und acrylierte Polyethylenglykole. PVP wurde in der Literatur in diesem Zusammenhang bisher nur als Additiv verwendet während das Haupteinsatzgebiet der acrylierten Polyethylenglykole vor allem in der Gastrennung liegt [127-132]. Zum jetzigen Kenntnisstand wurde es lediglich in einer Arbeit zur Herstellung einer Entwässerungsmembran verwendet [133].

Zahlreiche filmbildende Polymere wurden in PV-Experimenten mit Ethanol/Wasser Gemischen untersucht und charakterisiert. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Vertreter und einige Besonderheiten der einzelnen Polymertypen vorgestellt. Auf die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Modifikationen und Vernetzungsvarianten der einzelnen Polymertypen soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Ausführlichere Darstellungen der durchgeführten Modifizierungen und den damit erzielten Ergebnissen finden sich unter anderem in den Übersichtsartikeln von Chapman et al. [38], Feng und Huang [126], Shao und Huang [134] oder sind in der angegebenen Original-Literatur nachzulesen.

Das in der Literatur mit Abstand am häufigsten genannte Polymer zur Entwässerung von organischen Flüssigkeiten ist Polyvinylalkohol (PVA). Eine ausführliche Beschreibung dieses Polymers ist in **Kapitel 4.1** nachzulesen. Ein weiteres geeignetes Polymer für die Herstellung von wasserselektiven Membranen ist der Polyelektrolyt Polyacrylsäure (PAA). Die Carboxylgruppen können starke Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen eingehen und damit hohe Sorptionsselektivitäten erreichen [135]. Gleichzeitig sind sie zugänglich für verschiedene Vernetzungs- und Derivatisierungsreaktionen, die notwendig sind, um ein Auflösen in den wässrigen Feedgemischen zu verhindern. Die Verwendung von multivalenten Kationen führt zu ionisch vernetzten Polymeren, die im Vergleich zu den nativen, d.h. protonierten Formen der PAA-Membranen erhöhte Permeabilitäten und Selektivitäten aufweisen [136-138]. Ein Nachteil dieser Membranen ist jedoch, dass die Kationen mit der Zeit ausgewaschen werden können und die Langzeitstabilität damit nicht gewährleistet werden kann. Als vorteilhaft wird in diesem Zusammenhang die Verwendung eines Polykations, anstelle der Metallkationen, beschrieben [137, 139, 140]. Diese können stabile Polyelektrolyt-Komplexe mit PAA bilden (Simplexe). 1997 schrieben Feng und Huang [126], dass BP International of U.K. und Daicel Chemical Japan Entwässerungsmembranen auf der Basis von PAA entwickelten. Ob die Membranen letztendlich kommerzialisiert wurden, ist nicht bekannt.

Chitosan, das N-deacetylierte Produkt von Chitin, besitzt wie PAA gute Filmbildungseigenschaften und eine hohe Hydrophilie. Daher wird es ebenfalls für die Herstellung von Entwässerungsmembranen verwendet. Es ist ein linear aufgebautes Polymer, dessen Hydroxyl- und Amingruppen eine leichte Modifizierung erlauben und zu der hohen Hydrophilie führen, die Strukturformel von Chitosan ist in **Abb. 5.2** dargestellt.

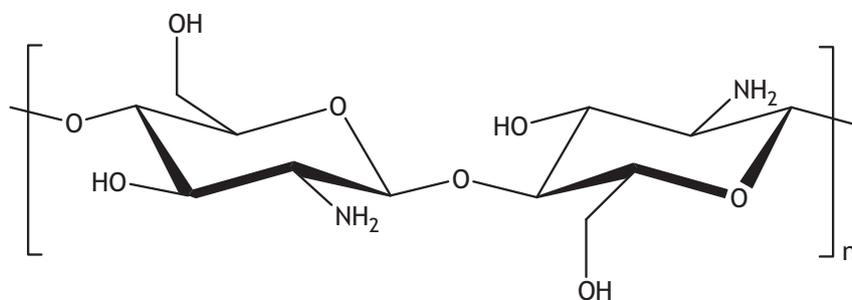


Abb. 5.2: Chitosan: β -1,4 verknüpfte Glucosamin-Einheiten

Mitte der Achtziger Jahre wurden die ersten viel versprechenden Ergebnisse in der Entwässerung von Ethanol mit Chitosan-Membranen vorgestellt [134, 141]. Anzumerken sei an dieser Stelle, dass Chitosan in seiner protonierten Form (als Ammoniumion) analog zu PAA ein

Polyelektrolyt ist, Simplexe aus Chitosan und verschiedenen Polyanionen (darunter auch PAA) wurden in der Literatur ebenfalls beschrieben [142]. Viele Arbeiten belegen die sehr guten Trenneigenschaften, die zum Teil über denen kommerzieller PVA-Membranen liegen [49]. Das unter anderem aus der Lebensmittelindustrie als Geliermittel bekannte, Carboxylat-Gruppen enthaltende Polysaccharid-Salz Natriumalginat wurde ebenfalls in zahlreichen PV-Experimenten zur Entwässerung von Ethanol untersucht [143]. Die Affinität dieses Polymers zu Wasser ist aufgrund des ionischen Charakters sehr hoch und erfordert eine effektive Vernetzung des Materials. Stabile Membranen mit sehr guten Trenneigenschaften konnten durch ionische Vernetzungsmethoden, vor allem mit Ca^{2+} und/oder Al^{3+} , oder durch blenden mit anderen Polymermaterialien hergestellt werden [144, 145]. Als Nachteile der Alginat-basierten Membranen werden deren mechanische Instabilität und Tendenz zur physikalischen Alterung genannt [81].

Die bis hierhin vorgestellten hydrophilen Membranmaterialien erhalten ihre hohe Wasserselektivität vor allem durch ihre günstige Sorptionsselektivität von Wasser zu Ethanol. Wie zahlreiche Beispiele aus der Literatur belegen, besitzen jedoch auch eher hydrophobe glasartige Membranmaterialien wie Polysulfon (PSf) und verschiedene Polyimide (PI) ein hohes Potential Wasser aus Ethanol/Wasser-Mischungen abzutrennen [146]. Neben PVA-Membranen werden bereits verschiedene Polyimide zur Entwässerung von Ethanol kommerziell angeboten (z.B. UBE Industries und Vaperma).

Polyimide und Polysulfone gehören zur Gruppe der Hochleistungskunststoffe und zeichnen sich durch eine hohe mechanische, thermische und chemische Beständigkeit aus. Sie sind daher anderen Polymermaterialien im Vorteil. Ihre Wasserselektivität erhalten diese Membrantypen in der Regel durch eine unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser und Ethanol in der Membranmatrix. Diese Mobilitätsdifferenz ist auf die unterschiedlichen kinetischen Durchmesser von Wasser (0,265 nm [147]) und Ethanol (0,446 nm [148]) und auf die hohe molekulare Packungsdichte der Polymermembranen zurückzuführen [146]. Hohe Wasserselektivitäten ergeben sich daher vor allem in der Absolutierung von größeren Alkoholen. Nach einem Vergleich von Literaturdaten sehen Jiang et al. die Vorteile in der Verwendung von Polyimiden auch nicht in der Entwässerung von Ethanol sondern eher in der Absolutierung von iso-Propanol oder Butanol [149]. Als ein Vorteil in der Verwendung von hydrophoben Membranen wird oft die Quellungsresistenz in wässrigen Feedmischungen genannt. Quellungsprobleme wie sie bei der Verwendung von stark hydrophilen Polymeren beschrieben werden, treten beispielsweise mit Polysulfonmembranen aufgrund ihrer hydrophoben Natur kaum auf und eine hohe Vernetzung der Membranpolymeren ist daher in der Regel nicht notwendig. Native PSf-Membranen werden jedoch nur selten in der Entwässerung von Ethanol eingesetzt. In der Regel werden Polymerblends [150] oder modifizierte Membranen [151-153] verwendet, um die Kettenbeweglichkeit und/oder die Hydrophilie der Membranen zu erhöhen.

Im folgenden Kapitel werden die Anforderungen an die in dieser Arbeit untersuchten Membranpolymere genannt und die Polymerklassen kurz vorgestellt.

5.1.4 Auswahl der untersuchten Membranpolymere

Wie in **Kapitel 4.2.2** dargestellt, verloren die PVA-Composite Membranen bei der Anwesenheit von 1 Gew.-% Acetaldehyd im Feed (Ethanol/Wasser) innerhalb von 100 h 40 % ihrer Trennleistung. Die experimentellen Ergebnisse und mechanistischen Überlegungen deuteten auf eine unerwünschte Acetalisierung der Hydroxylgruppen im PVA hin, die zu dem Verlust der Trennleistung führte. Auf der Grundlage dieser Überlegungen ist der Einsatz einer Membran mit reaktiven funktionellen Gruppen (z.B. Hydroxyl-, Amin- oder Carboxyl(at)-Gruppen), die unter Umständen mit Verunreinigungen im Feed reagieren können und dadurch die Lebensdauer der Membran verkürzen, aus wirtschaftlicher Sicht problematisch und verbesserungsfähig.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vor dieser Maßgabe alternative Membranmaterialien gesucht die potentiell geeignet sind, in der Entwässerung von Alkoholen eingesetzt werden zu können. Die Anforderungen an das Membranmaterial grenzte dabei die Auswahl stark ein: Zunächst sollte es gemäß den obigen Ausführungen möglichst unreaktiv sein. Des Weiteren sollte das verwendete Polymer kommerziell erhältlich und die Verarbeitung ohne giftige Lösungsmittel und Additive auskommen, um eine industrielle Herstellung zu vereinfachen.

Ein Polymer, das diese Voraussetzungen erfüllt, ist Polyethylenglykol (PEG). Es bietet in der Wiederholungseinheit, im Gegensatz zu den übrigen, gängigen hydrophilen Polymeren (wie bei polymeren Alkoholen, Aminen, Amiden, Zuckern, Säuren, etc.), keine Angriffsmöglichkeit für Elektrophile oder andere denkbare Verunreinigungen im Bioethanol (Essigsäure, anorganische Salze etc.). Weiterhin ist PEG sehr gut in Wasser aber in Ethanol nur in der Hitze löslich, die Sorptionsselektivität sollte daher aufgrund der unterschiedlichen Affinität gegenüber den genannten Feedbestandteilen relativ hoch sein, siehe **Kapitel 5.1.1**. Eine Steigerung der Trennleistung bestehender Pervaporationsmembranen in der Entwässerung von Ethanol durch das Blenden mit PEG oder PEG-Derivaten wurde bereits in der Literatur beschrieben [133, 150]. Zudem ist PEG thermisch und chemisch widerstandsfähig und erfüllt damit wichtige Voraussetzungen als Pervaporationsmembran eingesetzt werden zu können.

PEGs sind jedoch je nach Molekulargewicht flüssige bzw. wachsartige ($M_w \sim < 25000$ g/mol) bis feste Polymere ($M_w \sim > 25000$ g/mol) [61] und in ihrer nativen Form nicht filmbildend. Sie können daher ohne vorherige Modifizierung nicht für die Herstellung von Membranen verwendet werden. Aus den Arbeiten von Lamers waren jedoch photochemisch vernetzbare acrylierte PEG-Derivate bekannt, die erfolgreich in der Aromaten/Aliphaten-Trennung eingesetzt werden konnten [2, 154]. Zudem gibt es zahlreiche Publikationen zum Einsatz von di- oder monoacrylierten Polyethylenglycol-Derivaten in der Gastrennung [127, 128, 130-132]. Die Strukturformeln der in dieser Arbeit eingesetzten PEG-Derivate sind in **Abb. 5.3** dargestellt.

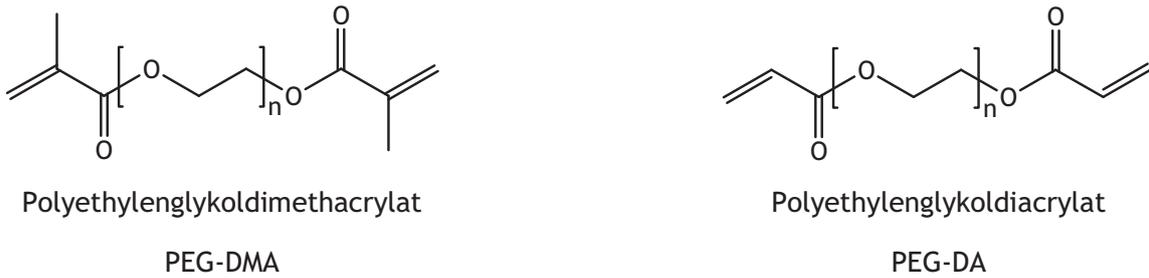


Abb. 5.3: Photochemisch vernetzbare Polyethylenglykolderivate

Da die Vernetzung der Polymerketten lediglich über die Endgruppen verläuft, lässt sich der Vernetzungsgrad über das Molekulargewicht des verwendeten Polymers einstellen. Kürzere Polymerketten bzw. kleinere Molekulargewichte führen demnach zu einer stärker vernetzten Membran und umgekehrt. Ein vereinfachtes Reaktionsschema der Vernetzungsreaktion ist in **Abb. 5.4** dargestellt.

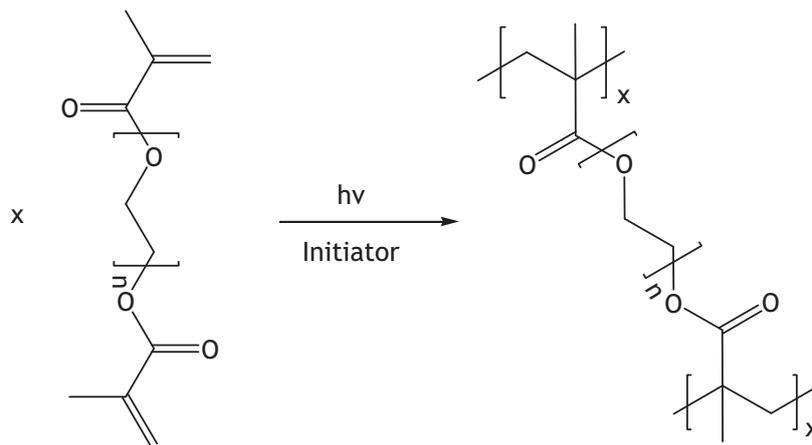


Abb. 5.4: Idealisiertes Reaktionsschema: Polymerisation der Methacrylat-Endgruppen und Vernetzung der Polyethylenglykol-Ketten

Alternativ wurde die Vernetzungsdichte durch das Blenden mit dem multifunktionellen Quervernetzter Dipentaerythritol-penta/hexaacrylat (DiPEPHA) erhöht, die Strukturformel ist in **Abb. 5.5** dargestellt.

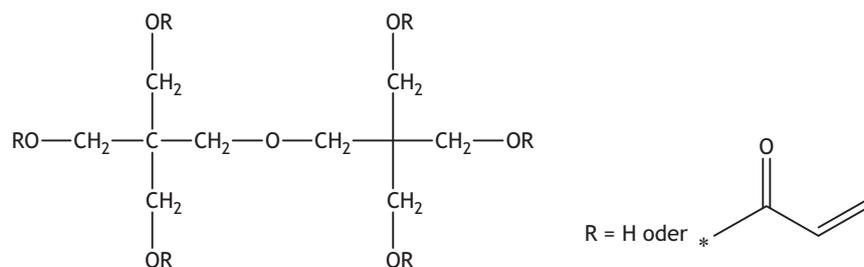


Abb. 5.5: Strukturformel von Dipentaerythritol-penta/hexaacrylat (DiPEPHA)

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, geeignete Rahmenbedingungen vorzugeben in denen es möglich ist, PEG-basierte Membranen in der Bioethanolentwässerung einsetzen zu können.

Eine weitere Polymerklasse die in diesem Zusammenhang untersucht wurde, ist die der Polyvinylpyrrolidone (PVP), die Strukturformel ist in **Abb. 5.6** abgebildet.

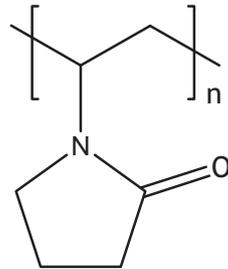


Abb. 5.6: Strukturformel von Polyvinylpyrrolidon (PVP)

PVP ist ein kommerziell erhältliches wasserlösliches Polymer, dem ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften zugeschrieben werden [155]. Die Reaktivität dieses Polymers gegenüber Elektrophilen ist zudem gering einzuschätzen und es ist ebenfalls photochemisch einfach zu vernetzen. Einen ausführlichere Diskussion und Darstellung der Ergebnisse folgt in **Kapitel 5.3**.

5.2 Experimenteller Teil der Membranentwicklung

5.2.1 Acylierung von Polyethylenglykol

Die in dieser Arbeit untersuchten Polyethylenglykoldimethacrylate (PEG-DMA) mit einem Molekulargewicht von 4000 und 10000 g/mol (entsprechend: PEG-DMA 4000 und PEG-DMA 10000) wurden zuvor in einer enzymkatalysierten Umesterung von Methacrylsäuremethylester mit Polyethylenglykol hergestellt. Die Reaktionen wurden mit Änderungen bezüglich der Stöchiometrie in Anlehnung an [2] durchgeführt. Die zugrunde liegende Reaktionsgleichung ist in **Abb. 5.7** aufgeführt. Ein Vorteil dieser Reaktionsführung lag in der einfachen Aufarbeitung des Produktes, da das Enzym nach der Reaktion abfiltriert und das Lösungsmittel (Toluol, Sdp. 111 °C) sowie überschüssiger Methacrylsäuremethylester (Sdp.: 101 °C) am Rotationsverdampfer einfach entfernt werden konnte. Die Synthesevorschriften sind im Anhang zu finden (**Kapitel 8.4**).

Das ebenfalls untersuchte niedermolekulare Polyethylenglykoldiacrylat ($M_w = 700$, PEG-DA 700) ist im Vergleich zu den höhermolekularen Derivaten kostengünstiger, daher wurde auf eine Herstellung im Labor verzichtet und dieses Polymer gekauft.

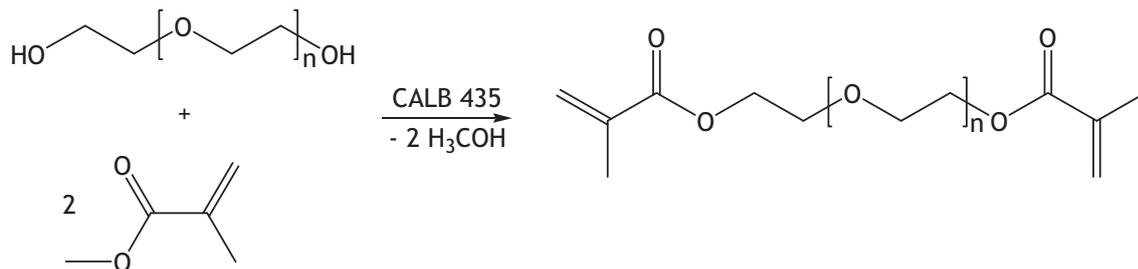


Abb. 5.7: Synthese der hochmolekularen Polyethylenglykoldimethacrylate (PEG-DMA)

5.2.2 Membranherstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden freitragende und Composite Membranen verschiedener PVP-(Co-)Polymere und acylierter PEG-Derivate hergestellt. Als Unterstruktur für die Herstellung der Composite Membranen wurde eine poröse PAN-Membran verwendet, die ihrerseits auf einem Vlies aufgebracht war. Insofern die Membranen vernetzt wurden erfolgte dies photochemisch mit Hilfe der im **Kapitel 5.2.3** beschriebenen Belichtungsapparatur.

Im Folgenden werden die einzelnen Herstellungsmethoden der Polymermembranen allgemein beschrieben. Da sie dem jeweiligem Basispolymer angepasst wurden, werden diese getrennt von einander aufgeführt.

Herstellung freitragender PVP-Membranen

Die in dieser Arbeit untersuchten PVP-(Co-)Polymere sind in **Abb. 5.8** dargestellt und wurden von der BASF AG zur Verfügung gestellt.

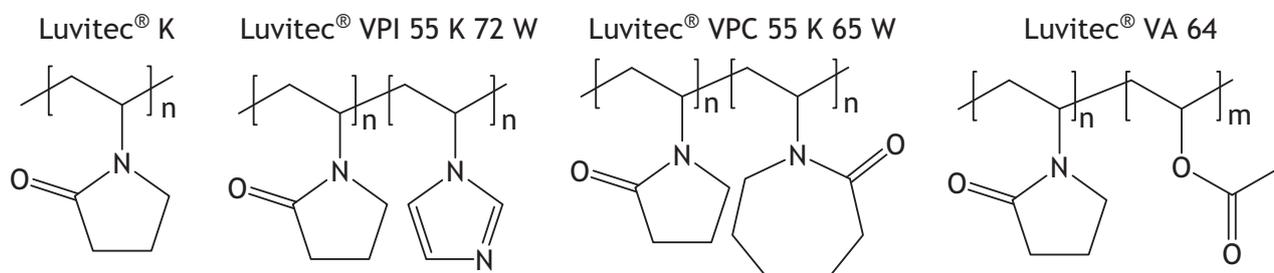


Abb. 5.8: Untersuchte PVP-Polymere aus der BASF Luvitec®-Reihe

Bei Luvitec® VPI 55 K 72 W und Luvitec® VPC 55 K 65 W handelte es sich bereits um wässrige Lösungen mit einem Polymergehalt von 20 Gew.-% und 30 Gew.-%. Die Luvitec® VPC 55 K 65 W-Lösungen wurden vor der weiteren Verarbeitung mit entsalztem Wasser auf 20 Gew.-% verdünnt. Aus den in Pulverform erhaltenen PVP-Polymeren Luvitec® VA 64, Luvitec® K 30 und Luvitec® K 80 wurden wässrige Lösungen mit jeweils 20 Gew.-% Polymergehalt bzw. im Fall des höherviskosen Luvitec® K 80 wurden 10 Gew.-%ige Lösungen hergestellt.

Zur Herstellung von freitragenden unvernetzten PVP-Membranen wurde die gewählte Lösung in einem Metallring mit einem Innendurchmesser von 5 cm ausgegossen. Dieser lag auf einer PET-Folie, welche ein einfaches Ablösen der zum Teil klebrigen und spröden Membranen ermöglichte. Trotz der relativ hohen Viskosität lief in der Regel ein Teil der Lösungen unter den Membranring, so dass die Schichtdicken der Membranen bei gleicher Einwaage voneinander abweichen konnten. Für die Beurteilung der Filmbildungseigenschaften war dies jedoch ohne weitere Bedeutung. Das Wasser wurde anschließend bei 40 °C für 2 Tage langsam abgedampft.

Als Initiator für die photochemische Vernetzung der Membranen wurde Irgacure® 2959 verwendet. Analog zur Herstellung der unvernetzten Membranen wurden zunächst die jeweiligen Polymerlösungen hergestellt. Diese wurden anschließend mit einer 6 Gew.-%igen wässrigen Irgacure® Lösung versetzt. Aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit von Irgacure® 2959 in Wasser wurde es bei etwa 50 °C gelöst. Der Initiatorgehalt, bezogen auf die Einwaage an Polymer, betrug etwa 2 Gew.-%. Das Wasser wurde anschließend ebenfalls für 2 Tage bei 40 °C abgedampft.

Herstellung vernetzter PVP-Composite Membranen

Die Composite Membranen wurden aus Luvitec® K 80 und Luvitec® VA 64 hergestellt. Als Initiator für die photochemische Vernetzung wurde 4,4'-Diazidostilben-2,2'-Di-Natriumsulfonat (DAS) verwendet. Zunächst wurden 10 Gew.-%ige Polymerlösungen mit einem Initiatoranteil von ca. 1,5 Gew.-% hergestellt, indem 0,45 g DAS in 270 g entsalztem Wasser und anschließend 30 g des jeweiligen Polymers darin gelöst wurden. Um die Lösungen vor Licht zu schützen, wurden die verwendeten Kolben mit Aluminiumfolie ummantelt und der Initiator im Dunkeln abgewogen.

Die Applikation der Lösung auf die PAN-Unterstruktur erfolgte mit einem 36 µm Handraketel, so dass die im Anschluss bei 80 °C für ca. 10 Minuten im Trockenschrank getrocknete aktive Schicht ca. 3,6 µm betrug. Um ein Aufrollen der Composite Membranen nach der Applikation und während des Trocknens zu verhindern, wurde die Unterstruktur vor der Applikation mit Klebestreifen an den Rändern auf eine Metallplatte geklebt. Die Membran konnte so einfacher transportiert werden. Unmittelbar nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden die Membranen für 180 Sekunden in der Belichtungsapparatur belichtet.

Herstellung freitragender PEG-DMA Membranen

Zur Herstellung der nativen freitragenden XLPEG-DMA 10000 und XLPEG-DMA 4000 Membranen sowie der mit DiPEPHA quervernetzten Membranen wurden das Polymer und die gewünschte Menge Quervernetzer abgewogen und in Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde den Lösungen 2 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure® 500 zugegeben. Diese Lösung wurde in eine plangeschliffene Edelstahlschale gegossen. Die Einwaage des Polymers, des Quervernetzers und die Menge an Lösungsmittel waren dabei abhängig von der Größe und gewünschten Schichtdicke der Membran. Für die Herstellung von Membranen mit einer Schichtdicke zwischen 120 µm und 140 µm wurden 0,6 g (Polymer + Initiator) in 5 ml Dichlormethan gelöst, anschließend mit 12 mg Irgacure® 500 versetzt und in einer Metallschale mit einem Innendurchmesser von 6,5 cm gegossen. Das Lösungsmittel wurde bei 80 °C für 1 Stunde abgedampft. Die Verwendung von Edelstahlschalen hatte den Vorteil, dass die Prepolymermischung nach der Entnahme aus dem Trockenschrank ohne abzukühlen belichtet werden konnten. Dafür wurden diese mittig in der Belichtungsapparatur platziert und für 90 Sekunden belichtet.

Weitere Einzelheiten zur Herstellung von XLPEG-DMA und XLPEG-DA Membranen sind **Kapitel 5.3.5** zu entnehmen.

Herstellung von XLPEG-DA 700 Composite Membranen

Eine Mischung aus PEG-DA 700, dem gewünschten Anteil DiPEPHA und (bezogen auf diese Menge) 2-Gew.-% Irgacure® 500 wurden zunächst für etwa 30 Minuten im Ultraschallbad entgast.

Die verwendete Unterstruktur wurde am Rand mit Klebestreifen auf einer Metallplatte fixiert und auf einen auf 80 °C beheizten Rakeltisch gelegt. Nach etwa 30 Minuten Wartezeit hatte die Metallplatte die gewünschte Temperatur erreicht. Die entgaste Prepolymerlösung wurde mit einem Raketel gleichmäßig auf der Unterstruktur verteilt und anschließend sofort für 90 Sekunden belichtet.

5.2.3 Beschreibung der Belichtungsapparatur

Die UV-Härtung und Polymerisation der in **Kapitel 5.2.2** beschriebenen Membranen wurde in dem in **Abb. 5.9** gezeigten und von Mixa aufgebauten Belichtungsschrank durchgeführt [156]. Bei der verwendeten Lampe handelte es sich um einen leistungsstarken Quecksilber-Hochdruckstrahler (Nennleistung 2000 W) der überwiegend im UV-A-Bereich (315-420 nm) emittiert, jedoch zusätzliche Anteile im UV-B- sowie im UV-C-Bereich besitzt. Die Entfernung der belichteten Proben zum Strahler betrug 48 cm. Nach Lamers [2] liegen die erreichten Strahlungsintensitäten in dieser Entfernung bei ca. 27 mW/cm², 9 mW/cm² bzw. 3 mW/cm² für den UV-A, B und C-Bereich. Die genauen Intensitäten sind jedoch von der bereits geleisteten Nutzungsdauer des Strahlers abhängig, die Werte dienen daher lediglich als Richtwerte. Die Belichtungszeiten konnten durch die angeschlossene Stoppuhr einfach verfolgt werden, beim Öffnen der Blende startete und beim Schließen stoppte diese.

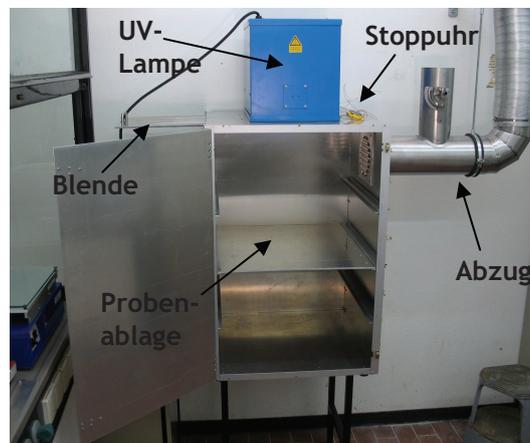


Abb. 5.9: UV-Belichtungsschrank mit Quecksilber-Hochdruckstrahler [157]

5.2.4 Quellungsexperimente

Zur Bestimmung des Quellungsgrades der acrylierten PEG-Derivate wurden die verschiedenen Membranproben zunächst im trockenen Zustand gewogen und anschließend in die gewünschte Flüssigkeit (Wasser oder Ethanol) eingetaucht. Die Messungen erfolgten jeweils bei Raumtemperatur (etwa 22 °C). Die Schichtdicken der untersuchten Membranproben lagen etwa zwischen 125 und 140 µm, die Fläche etwa zwischen einem und zwei Quadratcentimeter. Die Membranen wurden anschließend nach bestimmten Zeitintervallen aus der jeweiligen Lösung genommen, zwischen zwei Papiertücher gepresst um überschüssige Flüssigkeit zu entfernen und erneut gewogen. Dieses Vorgehen wurde wiederholt, bis das Gewicht der Membranen annähernd konstant blieb und sich somit ein Sorptionsgleichgewicht einstellte. Bei den höhermolekularen XLPEG-DMA Proben stellte sich dieses Gleichgewicht bereits nach einigen Minuten ein. Beispielsweise erreichten die XLPEG-DMA 10000 Proben nach 2 Minuten über 98 % ihres Endwertes, der sich nach etwa 15 Minuten einstellte. Dieser Wert blieb auch über einen Zeitraum von über 16 Stunden annähernd konstant. Das Sorptionsgleichgewicht der stärker vernetzten XLPEG-DA 700 Membranproben stellte sich erst nach einer längeren Wartezeit ein, 4 Tage reichten jedoch bei allen untersuchten Proben aus.

Der Quellungsgrad (Q_G) ließ sich anschließend mit **Gl. 5.10** aus dem Gewicht der trockenen (M_T) und der gequollenen Membran (M_Q) berechnen.

$$Q_G = \frac{M_Q - M_T}{M_T} \cdot 100 \quad \text{Gl. 5.10}$$

5.2.5 Viskositätsmessungen

Viskositätsmessungen wurden verwendet, um die Affinität von PVP zu den Feedbestandteilen Wasser und Ethanol zu bestimmen.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte mit Hilfe des automatischen Mikroviskosimeters AMVn und der Auswertesoftware Rheoplus (Version 3.21) der Anton Paar GmbH.

Das Messverfahren beruht auf dem Kugelfallprinzip, bei dem die Rollzeit einer Metallkugel in einer mit der zu untersuchenden Probe gefüllten schräg gestellten Glaskapillare gemessen wird. Die Berechnung erfolgt auf der Grundlage von **Gl. 5.11** [158].

$$\eta = K_1 \cdot (\rho_K - \rho_P) \cdot t_1 \quad \text{Gl. 5.11}$$

- mit η : Dynamische Viskosität der Probe [mPa·s]
 K_1 : Kalibrierkonstante des Messsystems [mPa·cm³/g]
 ρ_K : Kugeldichte [g/cm³] (Stahlkugel = 7,85 g/cm³)
 ρ_P : Dichte der zu messenden Probe [g/cm³]
 t_1 : Kugelrollzeit [s]

Die Kalibrierkonstante K_1 wurde zuvor bei einem Messwinkel von 70° und einer Messtemperatur von 20 °C unter der Verwendung von bidestilliertem Wasser als Viskositätsstandard bestimmt. Die Messung der Probe erfolgte anschließend ebenfalls bei einem Messwinkel von 70° und einer Messtemperatur von 20 °C. Die Dichte der zu messenden Probe wurde mit dem Handdichtemessgerät DMA 35_N der Firma Anton Paar bestimmt.

Bei dem Befüllen der Kapillare war darauf zu achten, dass die Lösung zuvor durch einen Spritzenfilter gepresst wurde, um Staubpartikel zu entfernen. Jede Verunreinigung führt zu einer Änderung der Rollzeit und damit der gemessenen Viskosität. Die angegebenen Werte resultierten aus dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung. Um Turbulenzen innerhalb der Kapillare zu vermeiden durfte die Kugellaufzeit 10 Sekunden nicht unterschreiten, 20,562 Sekunden bzw. 24,432 Sekunden wurden mit einer Massenkonzentration von 1,92 mg/ml Luvitec® K80 in bidestilliertem Wasser und 1,66 mg/ml in absolutem Ethanol erreicht.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden grundlegende Untersuchungen zum Einsatz von Membranen aus PEG-Derivaten und PVP-(Co-)Polymeren in der Entwässerung von Ethanol durch Pervaporation vorgestellt. Ziel der Untersuchungen war es, ein alternatives Membranmaterial zu dem in Kapitel 4 vorgestelltem PVA zu finden.

5.3.1 Filmbildungseigenschaften von PVP-Polymeren

Unter dem Namen Luvitec® bietet die BASF AG ein breites Sortiment von Vinylpyrrolidon Homo- und Copolymeren an. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die in Abb. 5.8 aufgeführten PVP-Polymere ausgewählt und untersucht. Die Filmbildungseigenschaften dieser Polymere werden im Folgenden beschrieben und zusammengefasst.

Aus der Luvitec® K-Reihe wurde das Luvitec® K 30 und das Luvitec® K 80 untersucht, diese Polymere unterscheiden sich vor allem in ihrem Molekulargewicht. Einige physikalische Daten zu den aufgeführten Polymeren sind Tab. 5.1 zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass sich Luvitec® K 30 und Luvitec® VA 64 in ihrer Molekularmasse deutlich von den anderen Polymeren unterscheiden. Luvitec® VA 64 unterscheidet sich zudem durch eine deutlich niedrigere Glasübergangstemperatur.

Tab. 5.1: Physikalische Daten zu den ausgesuchten PVP-Polymeren [155]

	Luvitec®				
	K 30	K 80	VA 64	VPI 55 K 72 W	VPC 55 K 65 W
Comonomer	-	-	Vinylacetat	Vinylimidazol	Vinylcaprolactam
Comonomer -Anteil [%]	-	-	40	50	50
M _w [kg/mol]	45 - 55	700 - 1000	ca. 65	ca. 1200	ca. 900
T _g [°C]	175	180	70	180	170

Da die hochmolekularen PVP-Pulver-Produkte nach den Angaben der BASF AG besonders empfindlich gegenüber Molekulargewichtsabbau sind [155], wurde Luvitec® K 80 sowohl an der Luft als auch unter Inertgasbedingungen (unter N₂) verarbeitet und auf seine Filmbildungseigenschaften hin untersucht. Die übrigen PVP-Copolymere wurden zum Vergleich ebenfalls an der Luft und in einer Stickstoffatmosphäre abgedampft. Es konnte jedoch keine Beeinträchtigung bzw. ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften und der Herstellung unter Stickstoff oder Luft gefunden werden.

Versuchen keine freitragenden Filme von Luvitec® VA 64 und Luvitec® K 30 hergestellt werden. Diese Filme zerbrachen sofort bei dem Versuch sie von dem Untergrund zu lösen oder es bildeten sich nur kleinere, nicht zusammenhängende Bruchstücke beim Abdampfen des Lösungsmittels. Vermutlich waren die Molekulargewichte dieser Polymere zu niedrig, um flexible Filme zu bilden. Die hohe Sprödigkeit war ein generelles Problem der freitragenden PVP-Filme. Die folgende Tabelle (Tab. 5.2) fasst die Eigenschaften der untersuchten unvernetzten, freitragenden Filme zusammen. Die Schichtdicken der Filme lagen bei etwa 1,5 mm, wobei auch versucht wurde von Luvitec® VA 64 Membranen mit einer Schichtdicke von 500 µm herzustellen, das Ergebnis war identisch. Die Herstellungsvorschriften sind in Kapitel 5.2.2 nachzulesen.

Tab. 5.2: Eigenschaften der unvernetzten freitragenden PVP-Membranen

	Luvitec®				
	K30	K80	VA 64	VPI 55 K 72 W	VPC 55 K 65 W
Filmbildend*:	nein	ja	nein	ja	ja
Spröde:	-	ja	-	ja	ja
Klebrig:	-	ja	-	ja	nein

*freitragend

Im Anschluss wurden Membranen von Luvitec® K 80, Luvitec® VPI 55 K 72 W und Luvitec® VPC 55 K 65 W unter Zusatz von jeweils 2 Gew.-% Irgacure® 2959 hergestellt, die Schichtdicken dieser Membranen lagen zwischen 140 und 170 µm. Nach der Belichtung im UV-Schrank für 3 bzw. 6 Minuten wurde die Stabilität in entsalztem Wasser und in einer Ethanol/Wasser-Mischung (80 Gew.-% Ethanol) untersucht. Die Membranen wurden dazu zuvor in der Mitte geteilt. Anschließend wurde ein Stück der jeweiligen Membranhälfte in die jeweilige Flüssigkeit gegeben, diese kurz bis zum Sieden erhitzt und zum Abkühlen über Nacht stehen gelassen. Im Fall von Luvitec® K 80 und Luvitec® VPC 55 K 65 W konnten keine Unterschiede zwischen den 3 oder 6 Minuten belichteten Proben festgestellt werden. Jedoch waren die Membranen beider Polymere nach der Belichtung nicht mehr klebrig. Die Sprödigkeit der Luvitec® VPC 55 K 65 W Membranen war unverändert hoch. Bei den Luvitec® K 80 Proben fiel auf, dass einige Membranen zunächst spröde waren, nach einigen Tagen jedoch flexibel wurden. Diese Beobachtung ist vermutlich auf das hygroskopische Verhalten von Luvitec® K80 zurückzuführen, wobei die Aufnahme der Luftfeuchte einen weich machenden Effekt auf das Polymer hatte.

Wie die Untersuchungen zeigten, hatte die Belichtungszeit einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Luvitec® VPI 55 K 72 W Membranen, wobei die Klebrigkeit in allen Fällen unverändert blieb. Die vor der Belichtung spröden Membranen waren nach einer 3 minütigen Belichtung nicht mehr spröde. Wurden die Membranen 6 Minuten belichtet, verloren sie wieder

ihre Flexibilität. Genauere Untersuchungen bezüglich dieses Verhaltens wurden nicht durchgeführt.

Alle belichteten Proben waren, unabhängig von der Belichtungszeit, sowohl in dem Ethanol/Wasser-Gemisch als auch in reinem entsalztem Wasser unlöslich.

Zusammenfassend zeigte sich, dass von den PVP-Copolymeren das Luvitec® VPI 55 K 72 W die besten Filmbildungseigenschaften besaß und durch eine Vernetzung mit Irgacure® 2959 bezüglich der mechanischen Stabilität und der Klebrigkeit noch verbessert werden konnte. Von allen PVP-(Co-)Polymeren besaß das Luvitec® K 80 die besten Filmbildungseigenschaften. Dabei konnte kein Unterschied festgestellt werden, ob an der Luft oder unter Stickstoff gearbeitet wurde. Luvitec® K 80 bildete flexible Membranen, die nicht spröde waren bzw. nach mehreren Tagen an der Luft ihren spröden Charakter verloren. Aus Luvitec® K 30 und Luvitec® VA 64 konnten keine Membranen hergestellt werden.

Im folgenden Kapitel wird nun das Potential der PVP-Polymere in der Entwässerung von Ethanol diskutiert.

5.3.2 Potential photochemisch vernetzter PVP-Membranen in der Entwässerung von Ethanol

Die besten Ergebnisse im Bezug auf die mechanische Stabilität in Lösung wurden mit Luvitec® K 80 Filmen erreicht, die jeweils 150 Sekunden von beiden Seiten belichtete wurden (Schichtdicke bis 350 µm). Als problematisch wurde jedoch das starke Quellungsverhalten beurteilt, das sowohl in reinem entsalztem Wasser als auch in reinem Ethanol zu beobachten war. In **Abb. 5.12** ist ein vernetzter Luvitec® K 80 Film vor und nach der Quellung in Ethanol abgebildet, der Durchmesser des Films verdoppelte sich von 5 auf über 10 cm.

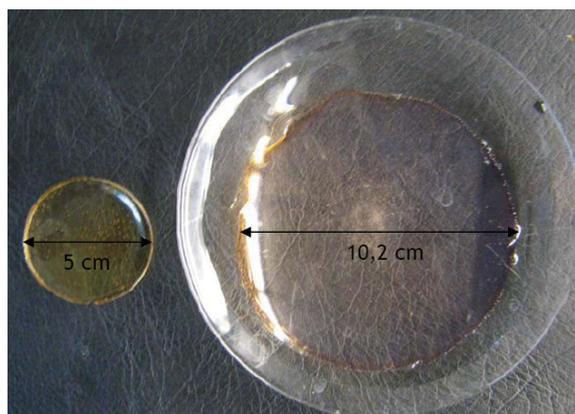


Abb. 5.12: Vernetzte PVP-Membran vor (links) und nach der Quellung in Ethanol (rechts)

Es ist bekannt, dass natives PVP sowohl in Wasser als auch in Ethanol löslich ist, jedoch zeigten Viskositätsmessungen, dass die Affinität zu Ethanol sogar höher als zu Wasser ist. In **Tab. 5.3** sind die inhärenten Viskositäten des verwendeten PVP-Polymers in Wasser und Ethanol aufgeführt.

Tab. 5.3: Inhärente Viskositäten von PVP in Wasser und Ethanol

Lösungsmittel	Luvitec® K 80 ($M_w = 700 - 1000 \text{ kg/mol}$)	
	Wasser	Ethanol
Inhärente Viskosität (ml/g)	128,55	161,32

Die inhärente Viskosität ist invers proportional zur Dichte der Polymerlösung. Wenn das Polymer in sich geknäult ist, ist die Dichte entsprechend hoch, was sich in einer geringeren Viskosität äußert. Je größer die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel, desto stärker wird sich das Polymer aufweiten und desto größer wird die Viskosität der Lösung. Die Sorptionsselektivitäten dieser Membranen sind demzufolge sehr gering einzuschätzen. Des Weiteren ist zu vermuten, dass durch die starke Quellung der Membran die Kettenabstände soweit vergrößert werden, dass neben den Wassermolekülen auch die Ethanolmoleküle die Membran ungehindert passieren können, in der Folge wäre auch die Diffusionsselektivität vernachlässigbar.

Im Anschluss wurden photochemisch vernetzte PVP-Composite Membranen hergestellt. Als Unterstruktur wurde eine poröse PAN-Schicht verwendet, die ihrerseits auf einem Vlies aufgebracht war. Die selektive Schicht bestand aus photochemisch vernetztem Luvitec® K 80 bzw. aus Luvitec® VA 64. Wie sich herausstellte, konnten auf der Unterstruktur auch mit diesem Polymer stabile Membran hergestellt werden. Das Trennverhalten der Membranen wurde anschließend in Pervaporationsexperimenten mit einer 78,4 Gew.-%igen Ethanol/Wasser Mischung untersucht. Die verwendete Pervaporationsapparatur ist im Anhang (Kapitel 8.3.2) beschrieben und besaß sechs in Reihe geschaltete Messzellen. Zwei der Luvitec® K 80 Composite Membranen wurden nach der Belichtung für 10 min bei 100 °C thermisch nachbehandelt. In Tab. 5.4 sind die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente zusammengefasst.

Tab. 5.4: Pervaporationsmessung photochemisch vernetzter PVP-Composite Membranen, Schichtdicke: ca. 3,6 µm, Feedtemperatur: 40 °C, Permeatdruck: 20 - 35 mbar, Umwälzgeschwindigkeit: 21 l/h

Membranmaterial	Wasser [%]		Fluss [kg/m ² h]		Trennfaktor (real)
	Feed	Permeat	Wasser	Ethanol	
Luvitec® K 80	21,6	21,1	2,47	9,22	0,97
Luvitec® K 80	21,6	20,3	2,31	9,06	0,92
Luvitec® K 80 *	21,6	20,9	2,87	10,87	0,96
Luvitec® K 80 *	21,6	19,2	2,46	10,33	0,86
Luvitec® VA 64	21,6	20	3,98	15,92	0,91
Luvitec® VA 64	21,6	20,2	3,99	15,75	0,92

*mit thermischer Nachbehandlung bei 100 °C für 10 min

Die Messungen wichen untereinander zwar leicht ab, bestätigten jedoch die bereits vermutete schlechte Trennleistung der photochemisch vernetzten PVP-Composite Membranen. Um zu überprüfen, ob die Membranen während der Messungen nicht gerissen waren oder anderweitige Defekte aufwiesen, wurden diese wieder ausgebaut und untersucht. Es konnten jedoch keine Defekte gefunden werden. Alle eingesetzten Membranen waren defektfrei und weiterhin intakt.

Unter Berücksichtigung der aufgeführten Ergebnisse stellte sich heraus, dass PVP nicht zur Ethanol/Wasser-Trennung geeignet ist. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Nguyen et al., die bei einem steigenden PVP-Anteil in PVA/PVP-Blends sinkende Selektivitäten beobachteten [161].

Ein hohes Potential besitzen PVP-Membranen jedoch in der Trennung von diversen anderen Flüssigkeitsgemischen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich nach photochemischer Vernetzung stabile PVP-Composite Membranen herstellen lassen, die auch in stark quellenden Lösungsmitteln intakt bleiben. Eine hohe Selektivität der Membranen ist zu erwarten, wenn die Hauptkomponente des zu trennenden Gemisches ein schlechtes Lösungsmittel für PVP ist. In Tab. 5.5 sind die Lösungsmittel und in Tab. 5.6 die Fällungsmittel von PVP zusammengefasst. Eine hohe Sorptionsselektivität ist zu erwarten, wenn das zu trennende Gemisch sich aus einer der in Tab. 5.5 und einer der in Tab. 5.6 genannten Flüssigkeiten zusammensetzt.

Tab. 5.5: Lösungsmittel für PVP [162]

Löslich in			
Ameisensäure	Dimethylacetamid	Isopropanol	Propylenglykol
Butandiol-1,4	Dimethylsulfoxid	Methanol	Pyrrolidon
Butanol	Essigsäure	Methylenchlorid	Triethanolamin
Butylamin	Ethanol	Methylcyclohexanon	Vinylpyrrolidon
Chloroform	Ethylendiamin	N-Methylpyrrolidon	Wasser
Cyclohexanol	Ethylenglykol	Polyethylenglykol 400	
Diethylenglykol	Glycerin	Propanol	

Tab. 5.6: Fällungsmittel für PVP [162]

Unlöslich in			
Aceton	Diethylether	Methylacetat	Tetrachlorkohlenstoff
Butan	Dimethylether	Methylethylketon	Tetrahydrofuran
Cyclohexan	Dioxan	Mineralöl	Toluol
Cyclohexanon	Ethylacetat	Petrolether	Xylol
Chlorbenzol	Hexan	Propan	

Ein geeignetes Trennproblem ist beispielsweise die Entwässerung von Methylethylketon [161], Toluol oder auch Tetrahydrofuran. In diesen Beispielen sind aus zwei Gründen hohe Selektivitäten zu erwarten: Zum einem durch die hohe Affinität der PVP-Polymere zu Wasser und die niedrige zur organischen Komponente (günstige Löslichkeitsselektivität) und zum

anderen durch den geringeren kinetischen Durchmesser des Wassers im Vergleich zur organischen Komponente (hohe Diffusionsselektivität).

Eine potentiell geeignetes Membranpolymer für die Entwässerung von industriellen Bioethanolgemischen sind PEG-basierte Membranen, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

5.3.3 Charakterisierung der acylierten Polyethylenglykole

Im Gegensatz zu den PVP-Polymeren, die von der BASF AG bezogen werden konnten, mussten die Polyethylenglykoldimethacrylate zunächst synthetisiert werden. Die Charakterisierung der funktionalisierten Polymere wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Der quantitative Verlauf der Methacrylierung der PEG-Ketten konnte mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft werden [163]. **Abb. 5.13** zeigt exemplarisch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PEG-DMA 10000. Die Vinyl- [$\delta = 5,96$ ppm (B) und $5,42$ ppm (A)], Methyl- [$\delta = 1,78$ ppm (C)] und Methylen-Protonen [$\delta = 4,13$ ppm (D)] in Nachbarschaft zu den Methacrylat-Endgruppen konnten getrennt voneinander detektiert werden. Aus dem Verhältnis der Integrale konnte auf eine quantitative Funktionalisierung der Polyethylenglykol-Kletten geschlossen werden, wenn das Verhältnis der Integrale der eben genannten Signale entsprechend der Summenformel genau $1 : 1 : 2 : 3$ betrug. Zur Verdeutlichung ist die Strukturformel und die Zuordnung der Protonen in **Abb. 5.13** mit dargestellt.

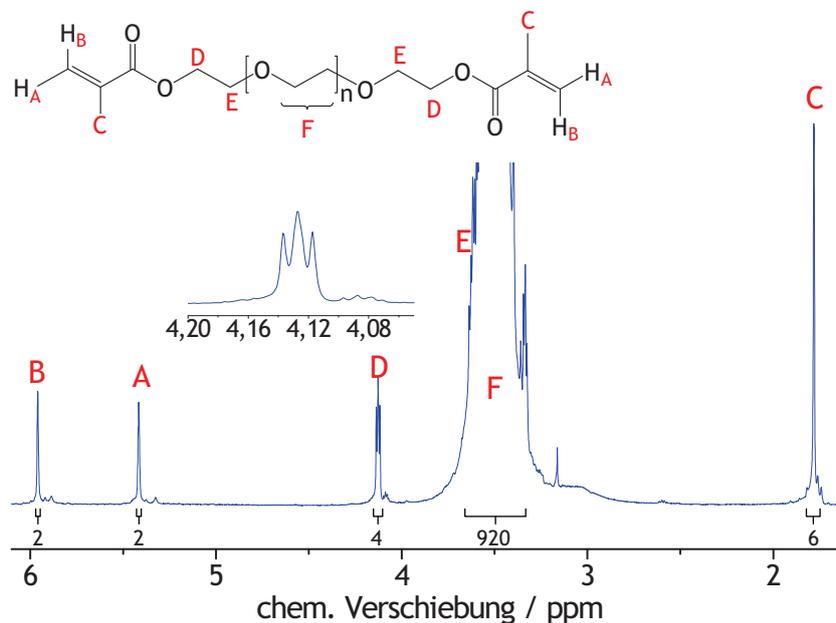


Abb. 5.13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PEG-DMA 10000

Die Anzahl der Wiederholungseinheiten (n) pro Polymerkette ergab sich aus dem Verhältnis des Integrals der Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten (F) zu einem der anderen Integrale. Beispielsweise entspricht eine Ethylenoxid-Wiederholungseinheit (F) mit jeweils 4 Protonen dem Integral der Methylen-Protonen (D) in Nachbarschaft zu den Methacrylat-Endgruppen mit

ebenfalls 4 Protonen. Unter Berücksichtigung dessen, dass die 4 Methylen-Protonen (E) in direkter Nachbarschaft zu den Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten nicht getrennt beobachtet werden konnten, ließ sich die ungefähre Anzahl an Wiederholungseinheiten (n) mit **Gl. 5.12** bestimmen.

$$n = \frac{(\text{Integral (F + E)} - 4)}{\text{Integral (D)}} + 2 \quad \text{Gl. 5.12}$$

Einsetzen der entsprechenden Werte ergab für PEG-DMA 10000 beispielsweise die folgende Anzahl an Wiederholungseinheiten.

$$n_{(\text{PEG-DMA 10000})} = \frac{(920 - 4)}{4} + 2 = 231 \quad \text{Gl. 5.13}$$

Für PEG-DMA 4000 bzw. PEG-DA 700 erhielt man nach analogem Vorgehen $n = 91$ bzw. $n = 13$.

Eine qualitative Aussage bezüglich einer erfolgreichen Acrylierung war auch auf der Grundlage von ATR-FTIR-Spektren möglich. Bei der Auswertung der Spektren musste jedoch berücksichtigt werden, dass lediglich die terminalen Hydroxylgruppen gegen Acrylatgruppen getauscht wurden, d.h. die Änderungen im Spektrum waren nur sehr gering.

Die charakteristischen Schwingungsbanden der Doppelbindung (Deformations- und Torsionsschwingung) bei etwa 1408 cm^{-1} und 810 cm^{-1} waren daher im Gegensatz zu der naturgemäß sehr intensiven Carbonylschwingung bei etwa 1720 cm^{-1} kaum zu erkennen. Der prozentuale Anteil an Acrylatgruppen bezogen auf die Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten lag entsprechend den oben genannten Zahlen für PEG-DMA 10000 bzw. PEG-DMA 4000 bei etwa 0,9 % bzw. 2 %. In **Abb. 5.14** sind die ATR-FTIR Spektren von PEG-DMA 10000, PEG-DMA 4000 und zusätzlich von dem gekauften PEG-DA 700 abgebildet. Der Anteil an Endgruppen in den PEG-DA 700 Ketten lag bei ca. 15 %, daher erkennt man die charakteristischen Schwingungen der Acrylat-Endgruppen hier deutlicher. Als Referenz ist zusätzlich das Spektrum einer nativen nicht-acrylierten PEG 10000 Probe dargestellt.

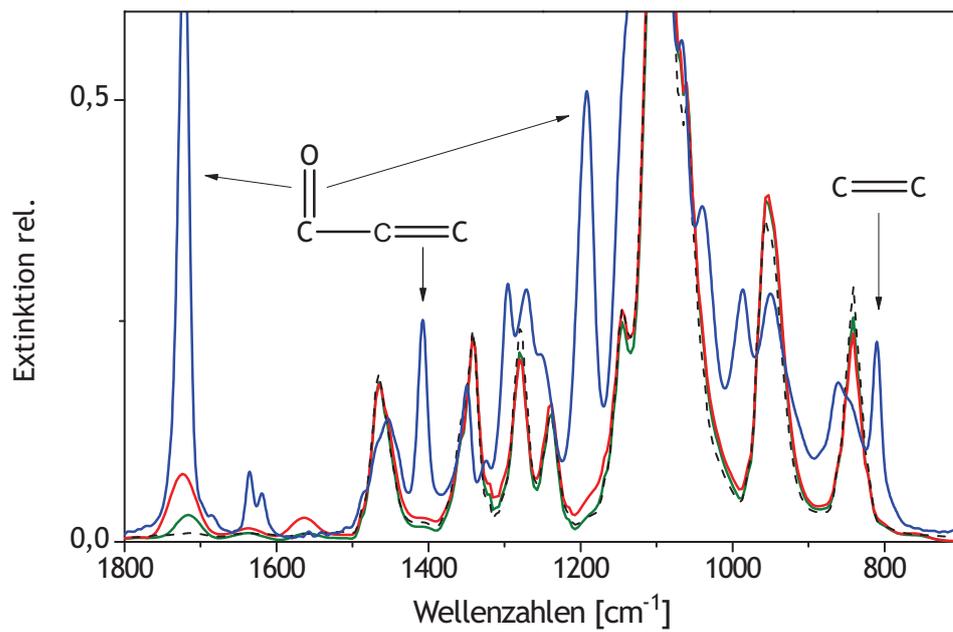


Abb. 5.14: ATR-FTIR Spektren: PEG 10000 (---), PEG-DMA 10000 (—), PEG-DMA 4000 (—) und PEG-DA 700 (—), Zunahme der Carbonylschwingung bei 1720 cm^{-1} mit abnehmender Kettenlänge

5.3.4 Aufbau und thermische Eigenschaften der PEG-DMA/DA Membranen

Polymerisiert man die Methacrylat-Endgruppen der PEG-DMA-Ketten (bzw. die Acrylat-Endgruppen der PEG-DA-Ketten) erhält man ein dreidimensionales Netzwerk, dessen effektive Vernetzungsdichte vom Molekulargewicht des verwendeten Prepolymers abhängt. Eine idealisierte Darstellung des resultierenden Netzwerks zeigt **Abb. 5.15**. Bezogen auf die Anzahl an Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten (n) lag der PEG-Anteil der Membranen bei $> 99\%$, $\sim 98\%$ und $\sim 85\%$ für die XLPEG-DMA 10000, XLPEG-DMA 4000 und XLPEG-DA 700 Membranen. Der PMMA-Anteil lag entsprechend bei $< 1\%$, $\sim 2\%$ und $\sim 15\%$ für die in der oben genannten Reihenfolge untersuchten Polymere, dieser spiegelt auch die Vernetzungsdichte wieder.

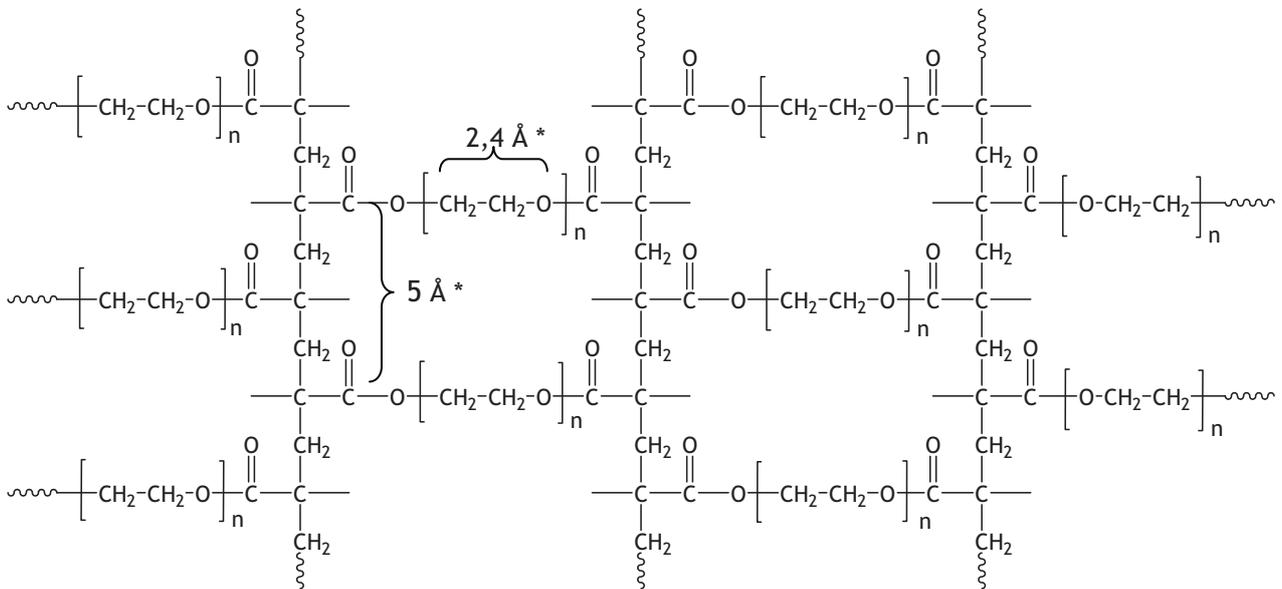


Abb. 5.15: Schematische Darstellung des idealisierten PEG-DMA Netzwerks (*gemessen in ausgestreckter Konformation mit Programm Spartan [164])

Ein Vorteil in der photoinitierten Vernetzung der Polymere lag in der hohen Geschwindigkeit der Reaktion. **Abb. 5.16** zeigt die ATR-IR Spektren von PEG-DA 700 vor und nach einer Belichtung von 90 Sekunden. Die den Acrylatgruppen zugeordneten IR-Banden sind nach der Belichtung vollständig verschwunden.

Für die mit einem geringem Anteil Acrylatgruppen enthaltenen Polymere PEG-DMA 10000 und PEG-DMA 4000 konnte die Vernetzung im Gegensatz zu PEG-DA 700 nicht verfolgt werden. Die für die Acrylatgruppen charakteristischen IR-Banden waren, wie zuvor beschrieben, aufgrund der geringen Konzentration in den Polymeren zu schwach.

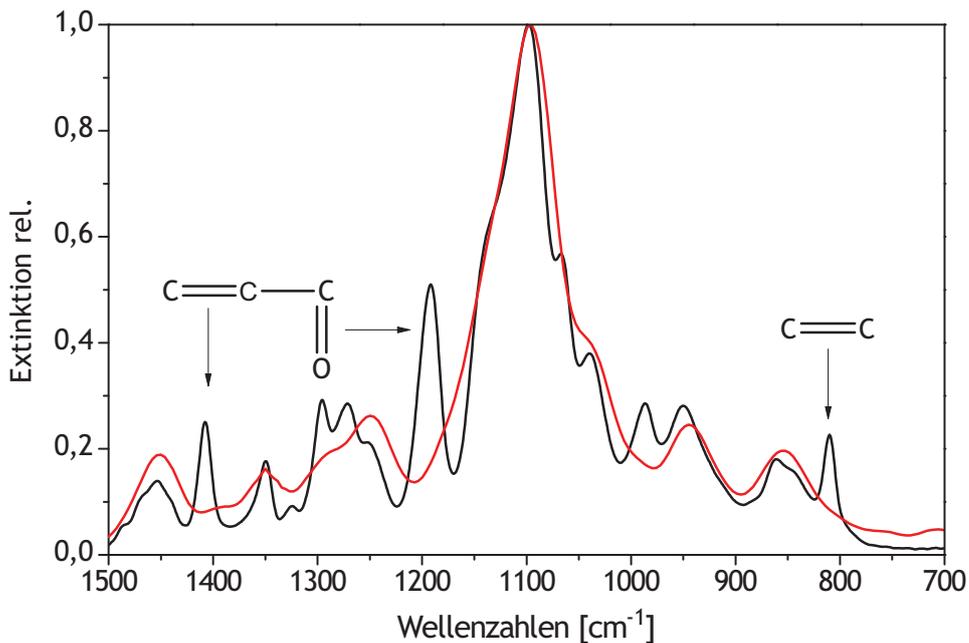


Abb. 5.16: ATR-FTIR Spektren von PEG-DA 700 vor (—) und nach der Belichtung (—)

Die hauptsächlich in der Literatur angegebene Belichtungszeit für die Herstellung von PEG-DMA, PEG-DA oder PPG-DA basierten Membranen (Molekularmasse zwischen 700 und 900 g/mol) mit einem vollständigen Umsatz der Vinylgruppen beträgt 90 Sekunden, mit einer verwendeten Strahlungsintensität von 3 mW/cm^2 . Der Umsatz wurde in der Regel über die IR-Spektroskopie bestimmt. Der auswaschbare Anteil (Sol) der Membranen war in den meisten Fällen vernachlässigbar und unter 2 % [127, 128, 130, 165-168]. Die in dieser Arbeit verwendete Strahlungsquelle erreichte eine Intensität von $> 25 \text{ mW/cm}^2$, so dass nach einer Belichtungszeit von 90 Sekunden auch bei den höhermolekularen PEG-Derivaten von einem 100 %igen Umsatz und einem vernachlässigbaren Anteil Sol ausgegangen werden konnte. Grundsätzlich ist dies auch aufgrund der steigenden Flexibilität der höhermolekularen PEG-Derivate und der geringeren Anzahl an Acrylatgruppen zu erwarten.

Der Vollständigkeit halber muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Nachweisgrenze bezüglich des Umsatzes der Acrylatgruppen mithilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie $> 2 \%$ beträgt. Dies zeigte ein Vergleich mit dem Spektrum von PEG-DMA 4000 (siehe Abb. 5.14), dessen Acrylatgruppen Anteil etwa 2 % betrug und im Spektrum nicht zu erkennen war. Die gleiche Nachweisgrenze wird auch von [166] bei der Bestimmung des Vernetzungsgrads von acrylierten PEG-Derivaten mit Hilfe der ATR-FTIR Spektroskopie genannt.

Thermische Stabilität

Ein weiterer großer Vorteil in der photoinitierten Herstellung und Vernetzung von PEG-DA bzw. PEG-DMA Membranen liegt in der Möglichkeit vollständig auf Lösungsmittel verzichten zu können, da alle acrylierten PEG-Derivate schmelzbar sind und oberhalb von etwa 75 °C flüssig vorliegen. Dieser Punkt ist vor allem für die industrielle Verarbeitung der Polymere vorteilhaft. Das Maximum des Schmelzbereichs des in dieser Arbeit verwendeten PEG-DMA 10000 bzw. PEG-DMA 4000 lag bei ca. 59 °C bzw. 57 °C und damit geringfügig unterhalb den Werten für die

nicht-acrylierten nativen PEG Ausgangspolymere mit 63 °C bzw. 58 °C für PEG 10000 bzw. PEG 4000 (Bestimmung der Werte über DSC-Messungen: Heizrate 20 °C/min, Temperaturbereich 20 - 150 °C, 2. Aufheizkurve). Die Glasübergangstemperaturen lagen deutlich unterhalb der Raumtemperatur, ($T_g < -20$ °C) was auf die hohe konformative Beweglichkeit der Ethergruppen zurückzuführen ist. Der Schmelzbereich des ebenfalls in dieser Arbeit untersuchten PEG-DA 700 lag laut Herstellerangaben [169] zwischen 12 und 17 °C und war damit bereits bei Raumtemperatur flüssig.

Trotz der geringen Glasübergangs- und Schmelztemperatur waren die resultierenden Membranen thermisch widerstandsfähig, wie TGA-Messungen zeigten. In **Abb. 5.17** sind die thermogravimetrischen Messungen einer XLPEG-DMA 10000 und einer kommerziellen PVA-Membran gegenübergestellt. Die Vermessung der XLPEG-DMA 10000 Membran wurde bis zu einer Temperatur von 280 °C durchgeführt, wobei die Probe bei einer Heizrate von 15 °C/min lediglich 3,2 Gew.-% verlor. Der auf einen thermischen Abbau zurückzuführende Gewichtsverlust der PVA-Membran betrug im Vergleich bei einer Temperatur von 280 °C bereits 33 % und ist wie in **Kapitel 4.2.4** ausgeführt, vor allem auf einen Abbau der Seitengruppen zurückzuführen (Dehydratisierung). Berücksichtigt wurde in diesem Zusammenhang, dass die hier dargestellten TGA-Kurven bei unterschiedlichen Heizraten aufgenommen wurden, nämlich 1 °C/min bei der PVA-Probe und 15 °C/min bei der PEG-DMA Probe. Ein Vergleich mit Literaturspektren für natives PEG bei unterschiedlichen Heizraten (2,5 - 20 °C/min) zeigte, dass sich die TGA-Kurven in dem hier dargestellten Temperaturbereich mit sinkender Heizrate nur leicht unterscheiden [170]. Den stärksten Masseverlust erleidet PEG erst oberhalb von 300 °C [170, 171]. Thermisch bedingte Probleme bis zu den typischen Einsatztemperaturen in der Pervaporation von ca. 100 bis 110 °C sind nach diesen Ergebnissen für die acrylierten PEG-Derivate nicht zu erwarten.

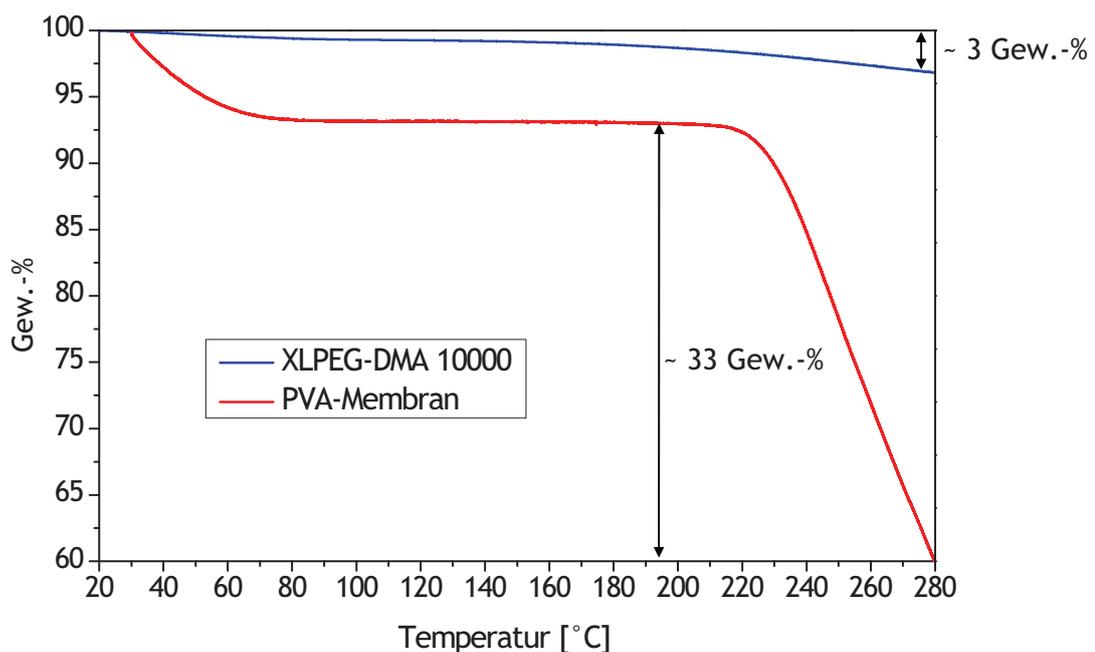


Abb. 5.17: Vergleich der thermischen Stabilität von PEG-DMA und PVA-Membranen (Heizrate 15 °C/min bzw. 1 °C/min für die PEG-DMA bzw. PVA-Membran)

Die XLPEG-DMA 10000 Membran war nach der TGA-Messung bräunlich verfärbt, leicht klebrig aber weiterhin flexibel und mechanisch belastbar. Im Gegensatz zu PVA besitzt PEG keine Seitengruppen, die bei der thermischen Belastung eliminiert werden. Stattdessen können Kettenbrüche unter der Bildung niedermolekularer (oligomerer) Komponenten erfolgen, welche die Klebrigkeit der Probe erklären. **Abb. 5.18** zeigt die entsprechenden ATR-FTIR Spektren der XLPEG-DMA 10000 Membran vor und nach der TGA-Messung. Die Zunahme der Schwingung bei 1719 cm^{-1} im ATR-FTIR Spektrum der Probe nach der TGA Messung wies auf die Bildung von Carbonylgruppen und damit auf einen Bindungsbruch zwischen den C-O Gruppen hin, beispielsweise unter der Bildung von Aldehyd-Endgruppen, wie auch von Lattimer [172] beschrieben.

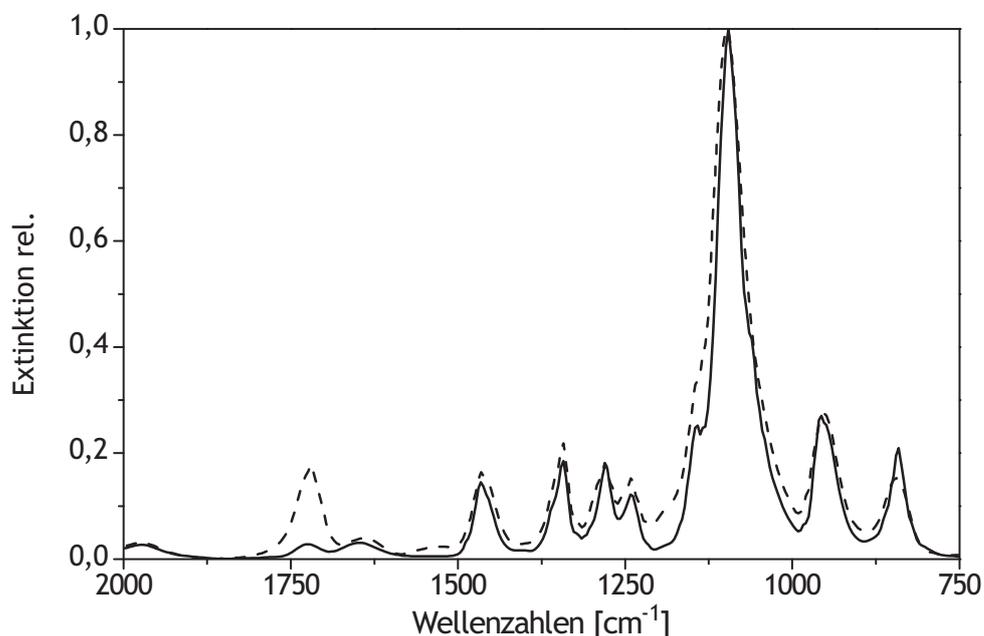


Abb. 5.18: ATR-FTIR Spektren von XLPVAm 10000 vor (—) und nach (---) einer TGA-Messung bis 280 °C

Kristallinität der PEG-DMA/DA Membranen

Bei der Herstellung der XLPEG-DMA 10000 und 4000 Membranen fiel zu Beginn der Untersuchungen auf, dass diese im Gegensatz zu den XLPEG-DA 700 Membranen beim Abkühlen stark auskristallisierten, was sich in einer zunehmenden Trübung der höhermolekularen Membranen widerspiegelte. Die PEG-DA 700 Membranen waren nicht trüb und vollständig transparent. Es ist bekannt, dass die kristallinen Bereiche einer Membran für den diffusiven Stofftransport nicht zur Verfügung stehen und die Permeabilität reduzieren. Daher ist man in der Regel bestrebt, in einem gegebenen Trennproblem vollständig amorphe Membranen einzusetzen.

Abb. 5.19 zeigt die DSC-Thermogramme von XLPEG-DMA 4000 und XLPEG-DMA 10000. Dargestellt ist jeweils die 3. Aufheizkurve mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 15 °C/min und einem Temperaturbereich von -30 °C bis 200 °C .

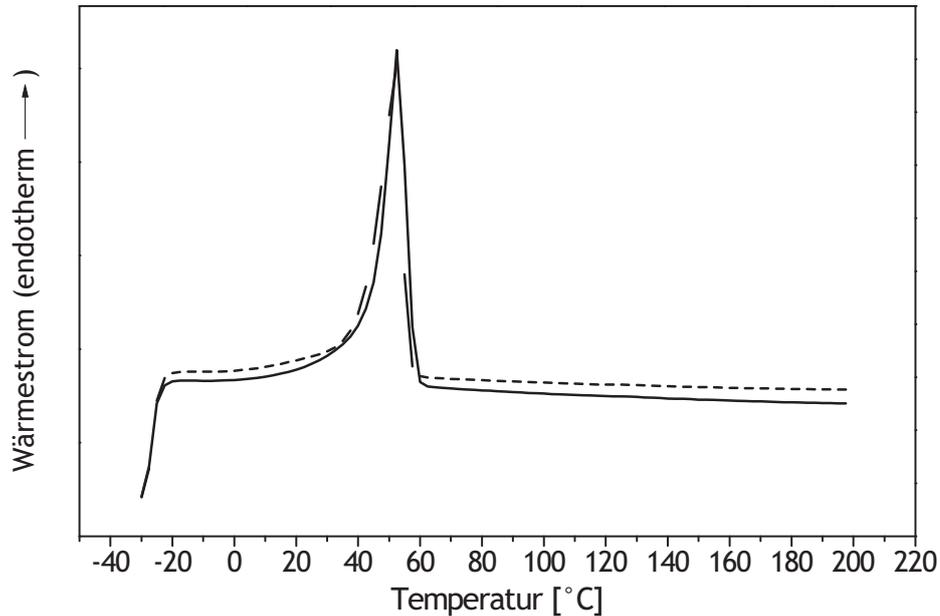


Abb. 5.19: DSC-Thermogramme von XLPEG-DMA 10000 (—) und XLPEG-DMA 4000 (---) (3. Aufheizkurve, 15 °C/min)

Der auf das Gewicht bezogene kristalline Anteil der Filme χ_c wurde mit Hilfe der folgenden Formel bestimmt:

$$\chi_c = 100 \cdot \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}, \quad \text{Gl. 5.14}$$

wobei ΔH_m^0 die Schmelzenthalpie eines 100 % kristallinen Polymers (196,8 J/g [173]) und ΔH_m die experimentell bestimmte Schmelzenthalpie des betrachteten Films darstellt. Diese erhielt man aus der Fläche unterhalb des endothermen Schmelzpeaks im jeweiligen DSC-Thermogramm. Mit Gl. 5.14 wurden die in Tab. 5.7 aufgeführten Werte bestimmt.

Tab. 5.7: Kristalliner Anteil der PEG-DMA Filme und Ausgangspolymere

Polymer	T_m [°C] (Heizrate)	χ_c [Gew.-%]
PEG 4000	58,4 (20 °C/min)	90
PEG-DMA 4000	57,4 (15 °C/min)	84
XLPEG-DMA 4000	51,7 (15 °C/min)	53
PEG 10000	63,2 (20 °C/min)	92
PEG-DMA 10000	58,5 (15 °C/min)	77
XLPEG-DMA 10000	55,6 (15 °C/min)	47

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, führte die Methacrylierung der PEG-Endgruppen und weiterhin auch die Vernetzung der Polymere zu einer deutlichen Reduktion des kristallinen Anteils. Dennoch lagen die Werte für die erhaltenen Membranen mit $\chi_c \sim 50$ Gew.-% weiterhin relativ hoch und trotz des Unterschiedes der Molekularmasse beider Prepolymere in der gleichen Größenordnung. Bei einer Verwendung der Membranen unterhalb der Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche wären somit auch nur ca. 50 Gew.-% der Membran für den diffusiven Transport zugänglich. Ein Einsatz oberhalb von 60 °C, also oberhalb der Schmelztemperatur, wäre vor diesem Hintergrund daher zu bevorzugen. Zu bedenken ist jedoch die hohe Beweglichkeit der nur relativ schwach vernetzten Ethylenoxid-Einheiten in den Membranen. Bei der Trennung von Ethanol und Wasser (kinetischer Durchmesser 4,3 Å und 2,65 Å [174]) kann sich dies ungünstig auswirken, da der Vorteil des Größenunterschiedes der beiden Komponenten verschwindet und in der Folge eine sehr niedrige Diffusionsselektivität zu erwarten ist.

Eine weitere Reduktion der Kristallinität wurde bei der Erhöhung der Vernetzungsdichte durch blenden der PEG-DMA Polymere mit dem multifunktionellen Acrylatmonomer Dipentaerythritol-penta/hexaacrylat (kurz: DiPEPHA, Abb. 5.5) beobachtet. Die entsprechenden DSC-Thermogramme mit einem DiPEPHA-Anteil von bis zu 33,3 Gew.-% sind für die XLPEG-DMA 10000-Blends in Abb. 5.20 exemplarisch dargestellt. Die XLPEG-DMA 4000-Blends zeigten eine ähnliche Abnahme der Kristallinität und des Schmelzpunktes. Die Analysedaten der DSC-Thermogramme sind im Anhang zu finden (Kapitel 8.8.3).

Eine weitere Erhöhung des DiPEPHA-Anteils war aufgrund der zunehmenden Sprödigkeit der Blends nicht möglich. Flexible, mechanisch belastbare und gut zu verarbeitende Membranen erhielt man bis zu einem DiPEPHA-Anteil von etwa 20 Gew.-%.

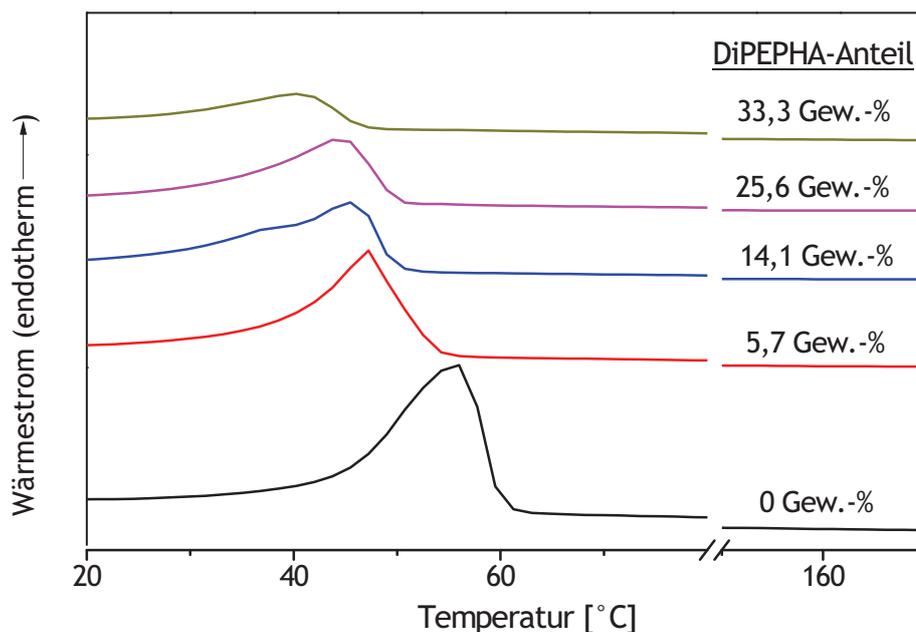


Abb. 5.20: DSC-Thermogramme der mit DiPEPHA (Anteil siehe Spektrum) quervernetzten PEG-DMA 10000 Membranen

Die Kristallinität der in den jeweiligen Membranen enthaltenen PEG-DMA Polymere ließ sich unter Berücksichtigung des prozentualen Anteils in den entsprechenden Membranen erneut mit Gl. 5.14 berechnen. Die erhaltenen Werte der XLPEG-DMA 10000 und 4000 Blends sind in Abb. 5.21 zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem DiPEPHA-Anteil bzw. zunehmender Vernetzungsdichte die Kristallinität der PEG-DMA Polymere abnahm. Vollständig amorphe Membranen konnten jedoch nicht hergestellt werden, auch bei einem DiPEPHA-Anteil von etwa 33 Gew.-% kristallisierten ca.17 Gew.-% der PEG-DMA Polymere aus. Bei einem DiPEPHA-Anteil von etwa 20 Gew.-% lag der kristalline Anteil der PEG-DMA Polymere noch bei ca. 35 Gew.-%.

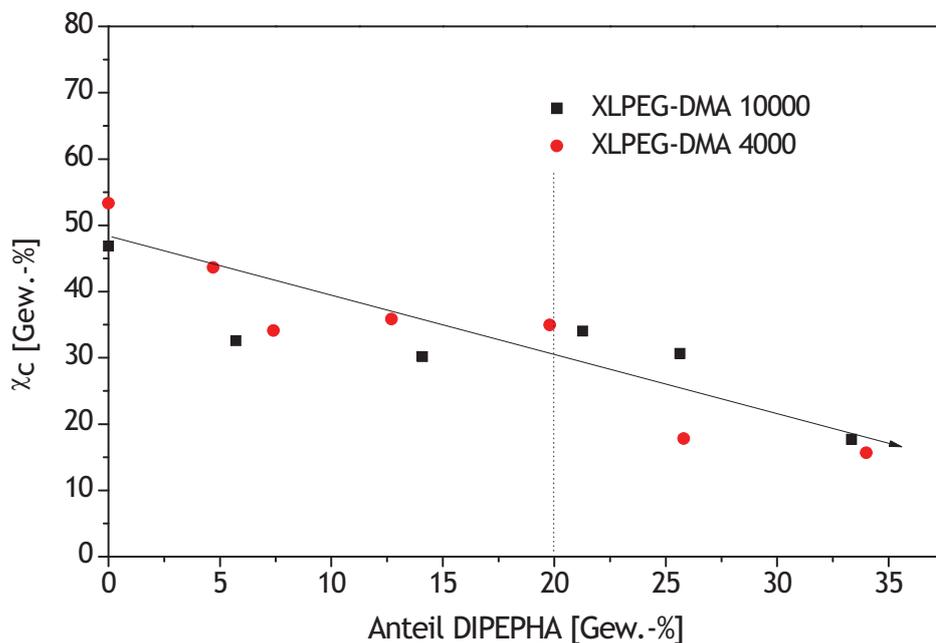


Abb. 5.21: Abnahme der Kristallinität von PEG-DMA mit zunehmendem Anteil des Quervernetzers DiPEPHA

Im Gegensatz zu den höhermolekularen XLPEG-DMA Membranen waren die XLPEG-DA 700 Membranen vollständig amorph. Die nicht vorhandene Kristallinität ist nach Priola [167] charakteristisch für PEG-basierte Membranen, wenn das Molekulargewicht der Ethylenoxid-Einheiten zwischen den Vernetzungspunkten unterhalb von etwa 1000 g/mol liegt. Die kristalline Einheitszelle von Polyethylenglykol besteht aus 4 Polymerketten mit jeweils 7 Wiederholungseinheiten [130]. Die Vernetzungspunkte wirken zum einen als Defekte in dem Polymerrückgrat und fixieren zum anderen die Polymerketten in der Matrix, so dass die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass sich 4 Ketten in der richtigen Konformation zusammen finden und kristalline Bereiche bilden. Die Substitution der Hydroxylendgruppen gegen Methylmethacrylatgruppen und die Vernetzung der Ketten untereinander führte daher bereits zu einer deutlichen Reduktion der Kristallinität. Aufgrund der hohen Kettenlänge mit etwa 116 bzw. 46 Wiederholungseinheiten für die PEG-DMA 10000 bzw. PEG-DMA 4000 Polymere pro Methacrylatgruppe konnten sich jedoch weiterhin genügend Ketten in der richtigen

Konformation zusammenfinden und kristalline Bereiche bilden. Im Falle der PEG-DA 700 Polymere folgte im Durchschnitt auf etwa 7 Ethylenoxid-Einheiten eine Acrylatgruppe, die im vernetzten Zustand die Bildung kristalliner Zellen vollständig verhinderte. Im Bezug auf die Kristallinität sind daher niedermolekulare PEG-Polymere zu bevorzugen.

Bei der Herstellung dieser Membranen sind jedoch die im folgenden Kapitel beschriebenen Gesetzmäßigkeiten zu berücksichtigen.

5.3.5 Membranherstellung und der Einfluss von Luftsauerstoff

Die Herstellung der höhermolekularen PEG-DMA Membranen erfolgte analog zu dem in der Arbeit von Lamers beschriebenen Versuchsprotokoll [2]. Zunächst wurde das Prepolymer samt Initiator in Dichlormethan gelöst und anschließend bei 80 °C für eine Stunde in den Trockenschrank gestellt. In dieser Zeit verdampfte das Lösungsmittel vollständig und man erhielt eine homogen verteilte Polymerschmelze im Metallschälchen. Prinzipiell hätte man auch auf das Lösungsmittel verzichten können, es erleichterte jedoch die Herstellung einer gleichmäßig im Metallschälchen verteilten Polymerschicht. Das Schälchen wurde anschließend aus dem Trockenschrank genommen und im Belichtungsschrank gehärtet. Die so durchgeführte UV-Härtung der Polymere erfolgte problemlos, eine theoretisch zu erwartende Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff wurde nicht beobachtet.

Nach diesem Vorgehen gelang es jedoch nicht, Membranen aus dem niedermolekularen PEG-DA 700 herzustellen. Das grundsätzliche Problem bestand darin, dass die Unterseite der Membranen sehr stark an dem Metallschälchen haftete und dass die Membranen weniger flexibel waren als ihre höhermolekularen Derivate. Ein defektfreies Ablösen größerer Membranstücke war daher nicht möglich.

Die Membranen konnten besser aus dem Metallschälchen gelöst werden, wenn diese bei Raumtemperatur belichtet wurden. Ließ man die Schälchen jedoch vor der Belichtung an der Luft vollständig abkühlen reichte eine Belichtungszeit von 90 Sekunden nicht mehr aus, um die Membran vollständig zu vernetzen. **Abb. 5.22** zeigt die ATR-FTIR Spektren der bei der Belichtung zur UV-Quelle zugewandten und abgewandten Seite einer so hergestellten Membran. Man erkennt anhand der charakteristischen Schwingungen der Acrylatgruppen (1408 cm^{-1} , 1193 cm^{-1} und 811 cm^{-1}), dass die Seite der Membran, die bei der Belichtung zur UV-Quelle zeigte (obere Seite), nicht vollständig vernetzt war. Im Gegensatz dazu war die Seite, die bei der Belichtung von der Lichtquelle abgewandt war (untere Seite), vollständig vernetzt. Belichtete man die Membran hingegen direkt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels analog zu der Herstellung der höhermolekularen PEG-DMA Membranen, also bei ca. 80 °C, waren beide Seiten vollständig vernetzt.

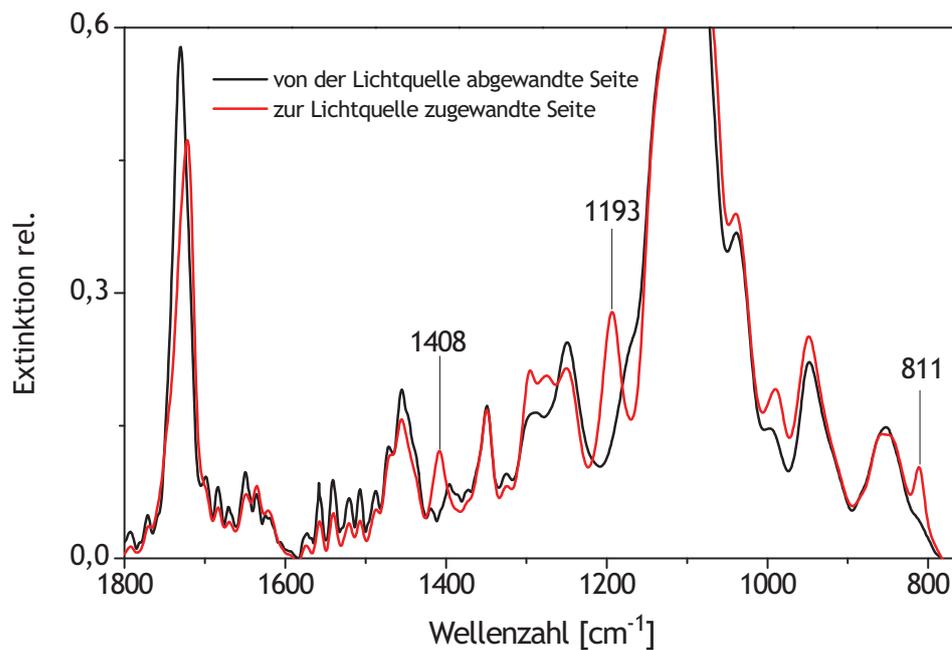


Abb. 5.22: ATR-FTIR Spektren beider Seiten einer XLPEG-DA 700 Membran nach der Belichtung unter Luftsauerstoff im abgekühlten Zustand

Eine Abnahme der Vernetzungsgeschwindigkeit aufgrund einer geringeren Temperatur des Prepolymers bei der Belichtung (Raumtemperatur im Gegensatz zu 80 °C) erschien nicht plausibel, da in diesem Fall beide Seiten der Membran hätten unvollständig vernetzt sein müssen. Aus dem gleichen Grund war auch nicht anzunehmen, dass die im kommerziellen Produkt (PEG-DA 700) enthaltenen Inhibitoren 2,6-di-tert-Butyl-4-Methylphenol (BHT, 300 ppm) und 4-Methoxyphenol (MEHQ, 100 ppm) die Vernetzung wesentlich beeinflussten. Vielmehr deutete die unvollständige Umsetzung der Acrylatgruppen auf der zur Lichtquelle zeigenden Seite auf einen inhibierenden Effekt von Luftsauerstoff auf die radikalische Polymerisation der Acrylatgruppen hin.

Um diese Theorie zu untermauern, wurde das Metallschälchen nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zum Abkühlen in ein Ultraschallbad gelegt. Auf diese Weise konnte eine Permeation von Luftsauerstoff in die Prepolymerlösung unterbunden werden. Die anschließende Belichtung erfolgte in einem mit Argon gefluteten und kontinuierlich durchspülten Exsikkator (ohne Deckel). Unter diesen Versuchsbedingungen - Raumtemperatur und Ausschluss von Luftsauerstoff - erhielt man vollständig vernetzte Membranen. Die ATR-FTIR Spektren der Ober- und Unterseite einer so hergestellten Membran sind in **Abb. 5.23** dargestellt. Die den Acrylatgruppen zugeordneten Banden sind vollständig verschwunden, was auf eine vollständige Vernetzung beider Seiten hindeutet.

Auch wenn der folgende Punkt nicht weiter untersucht wurde, fiel auf, dass die der Carbonylbande zugeordnete Bande bei 1720 cm⁻¹ im ATR-FTIR Spektrum der Membranunterseite in der Regel eine höhere Extinktion aufwies als die der Oberseite. Die übrigen Banden wiesen die gleiche relative Extinktion auf. Wechselwirkungen zwischen den Acrylatgruppen und der Metalloberfläche werden hier möglicherweise sichtbar.

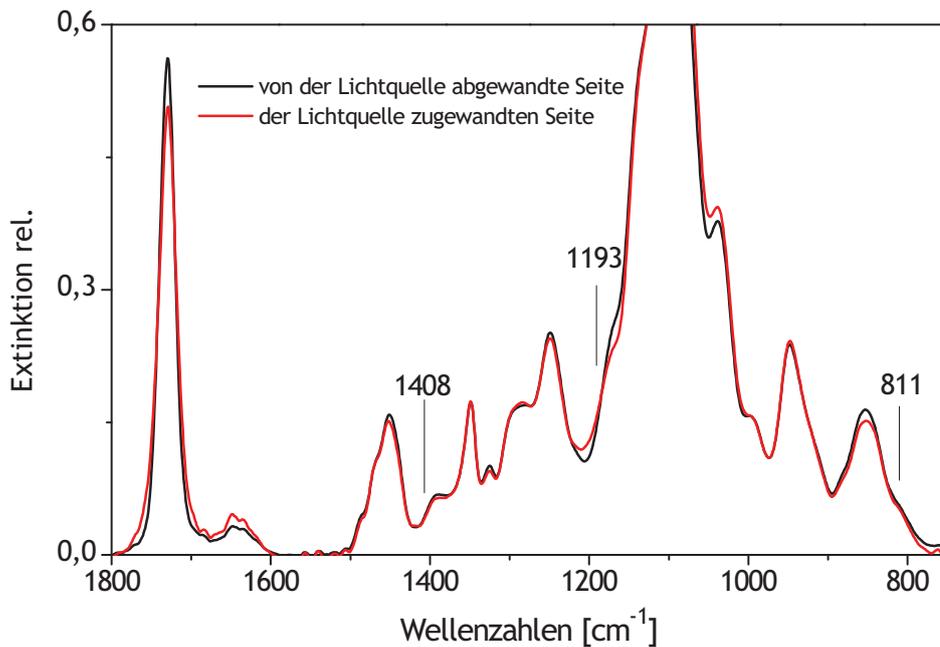


Abb. 5.23: ATR-FTIR Spektren beider Seiten einer XLPEG-DA 700 Membran nach der Belichtung unter Argon im abgekühlten Zustand

Der zuletzt geschilderte Versuch bestätigte die erwartete Empfindlichkeit der radikalischen Polymerisationsreaktion gegenüber Luftsauerstoff [175]. Zusammenfassend lassen sich die gemachten Beobachtungen daher wie folgt deuten: Löste man die Prepolymere zunächst in einem Lösungsmittel, welches anschließend in der Hitze wieder abgedampft wurde, befreite man die Membranen automatisch auch von den gelösten Gasen. Belichtete man daher die Prepolymere unmittelbar nach dem Abdampfen, verlief die Reaktion nach der gewählten Belichtungszeit von 90 Sekunden vollständig und es wurde keine Inhibition beobachtet. Der Polymerfilm war bei dem gegebenen Versuchsaufbau zwar einige Sekunden der Luft ausgesetzt, da Trockenschrank und Belichtungsschrank ca. 2 m auseinander standen und das Prepolymer beim Transport und auch bei der Belichtung der Luft ausgesetzt war. Jedoch ist aus der Arbeit von Lin und Freeman [176] bekannt, dass die Permeation von Sauerstoff in PEG-DA Membranen relativ langsam bzw. schlecht verläuft. In der kurzen Zeit in der das Prepolymer der Luft ausgesetzt war, permeierte daher kein oder nur wenig Sauerstoff in die Filmoberfläche, die Vernetzungsgeschwindigkeit wurde dadurch nicht signifikant geändert. Die höhere Viskosität der höhermolekularen Prepolymere erschwerte vermutlich zusätzlich die Permeation.

Ließ man die Prepolymere jedoch an der Luft abkühlen, drang über einen längeren Zeitraum kontinuierlich Sauerstoff in die Oberfläche des Flüssigkeitsfilms ein und fing anschließend einen Teil der bei der Belichtung gebildeten Acrylatradikale ab. Die Vernetzungsgeschwindigkeit wurde dadurch vermindert und eine Belichtungszeit von 90 Sekunden reichte nicht mehr aus, um die Membran vollständig zu vernetzen. Die vollständige Vernetzung der unteren Seite der Membran ist vermutlich auch auf die geringe Permeabilität von Sauerstoff in PEG-DA Polymere zurückzuführen. In der bei den Versuchen gewählten Abkühlzeit (etwa 1 h) und Schichtdicke (~ 75 μm) permeierte keine oder nur eine geringe Menge Sauerstoff bis auf die untere Seite des Prepolymerfilms, so dass die Vernetzungs- bzw. Polymerisationsgeschwindigkeit nicht

signifikant geändert wurde und eine Belichtungszeit von 90 Sekunden ausreichte, um alle Acrylatgruppen umzusetzen.

Die Beobachtung, dass die niedermolekularen Polymere stärker an der Metalloberfläche hafteten als die höhermolekularen Membranen ist unter Umständen auf eine Wechselwirkung zwischen den Acrylatgruppen und der Metalloberfläche zurückzuführen, welche bei der Herstellung bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt war. Diese Annahme erscheint sinnvoll, da sich die niedermolekularen Membranen lediglich in der Anzahl der Acrylatgruppen von den höhermolekularen Derivaten unterschieden.

Vollvernetzte niedermolekulare PEG-DA Membranen ließen sich als freitragende Membranen im Metallschälchen demnach nur im Schutzgas unter Sauerstoffausschluss oder nach dem Abdampfverfahren in der Hitze herstellen, wobei die Membranen besonders im letzteren Fall stark an dem Metallschälchen hafteten und sich nicht vollständig ablösen ließen.

Ein effektiver Weg um die Diffusion von Sauerstoff in die Prepolymerlösung zu unterbinden bestand in der Verwendung von zwei Glasplatten, zwischen denen die PEG-DA Prepolymere belichtet werden konnten. Diese Methode wurde bereits in der Literatur beschrieben und ermöglichte schließlich eine einfache Herstellung der niedermolekularen XLPEG-DA 700 Membranen. Bereits im Prepolymer gelöster Sauerstoff wurde zuvor im Ultraschallbad entfernt. Bei dem gewählten System aus PEG-DA 700 und dem Initiator Irgacure[®] 500 konnte auf die Verwendung von Quarzglasplatten verzichtet und handelsübliches Glas verwendet werden, welches aus der universitätsinternen Glasbläserei bezogen wurde. Die Absorptionsbande und damit auch die Initiatorwellenlänge der Vernetzung lag oberhalb der Cut-Off Wellenlänge der verwendeten Glasplatten, wie **Abb. 5.24** verdeutlicht.

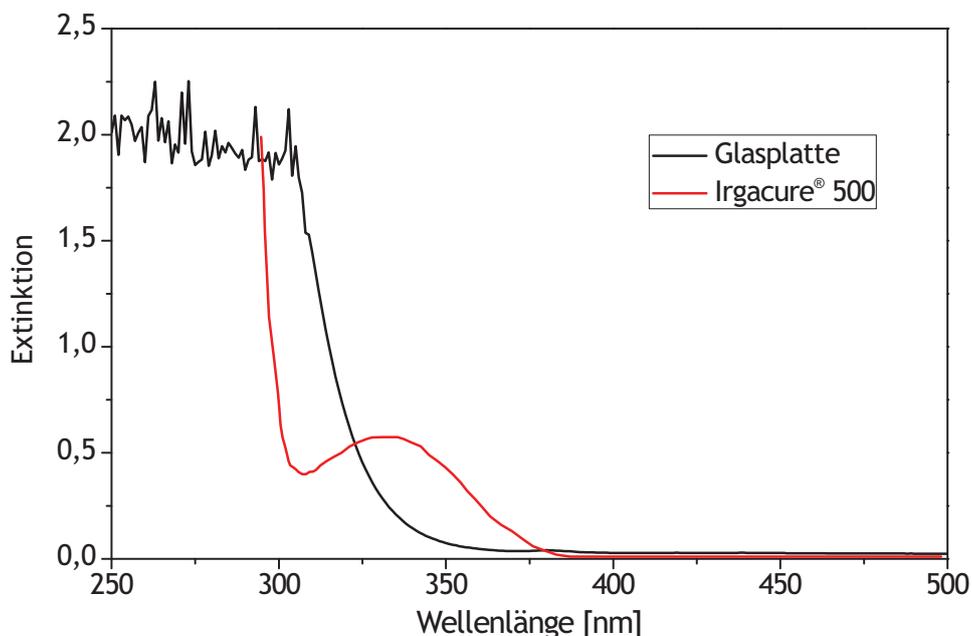


Abb. 5.24: UV-Spektrum des Initiators Irgacure[®] 500 (0,1 Gew.-% in Acetonitril) und einer für die Membranherstellung verwendete Glasplatte (Dicke: 4 mm)

Eine kreisförmig zurechtgeschnittene XLPEG-DA 700 Membran ist in **Abb. 5.25** zu sehen. Die Prepolymerlösung wurde für 60 Sekunden von beiden Seiten belichtet. Im Anschluss aufgenommene ATR-FTIR-Spektren der Ober- und Unterseite belegten die vollständige Umsetzung der Acrylatgruppen, beide Spektren waren einschließlich der Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} exakt deckungsgleich. Mit Hilfe der Glasplatten ließen sich defektfreie, flexible und freitragende Membranen in beliebiger Größe herstellen.

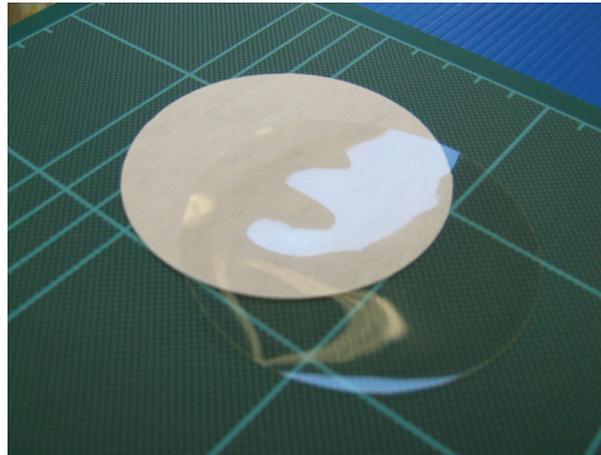


Abb. 5.25: XLPEG-DA 700 Membran auf einem Filterpapier

5.3.6 PEG-basierte Membranen in der Bioethanolentwässerung

Wie in der theoretischen Einleitung beschrieben, ist die Permeabilität eines Stoffes nach dem LD-Modell von dessen Diffusionsgeschwindigkeit in der Membran und von der Affinität gegenüber dem Membranmaterial abhängig. Um die Affinität der PEG-basierten Membranen gegenüber den reinen Feedbestandteilen Ethanol und Wasser näher beschreiben zu können, wurden die im Folgenden vorgestellten Quellungsmessungen durchgeführt.

Abb. 5.26 zeigt die Quellungsmessungen der in dieser Arbeit hergestellten Membranen XLPEG-DA 700, XLPEG-DMA 4000 und XLPEG-DMA 10000. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Affinität des Membranmaterials gegenüber Wasser sehr hoch und zu Ethanol sehr niedrig ist. Wie zu erwarten war, nahm der Quellungsgrad mit steigender Vernetzungsdichte ab. Dies zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich der höhermolekularen Proben XLPEG-DMA 10000 und XLPEG-DMA 4000 mit 1 % und 2 % Methacrylatgruppen-Anteil zu der niedermolekularen Membranprobe XLPEG-DA 700 mit 15 % Acrylatgruppen-Anteil. Die Quellung in Ethanol blieb hingegen konstant niedrig und unabhängig von der Vernetzungsdichte.

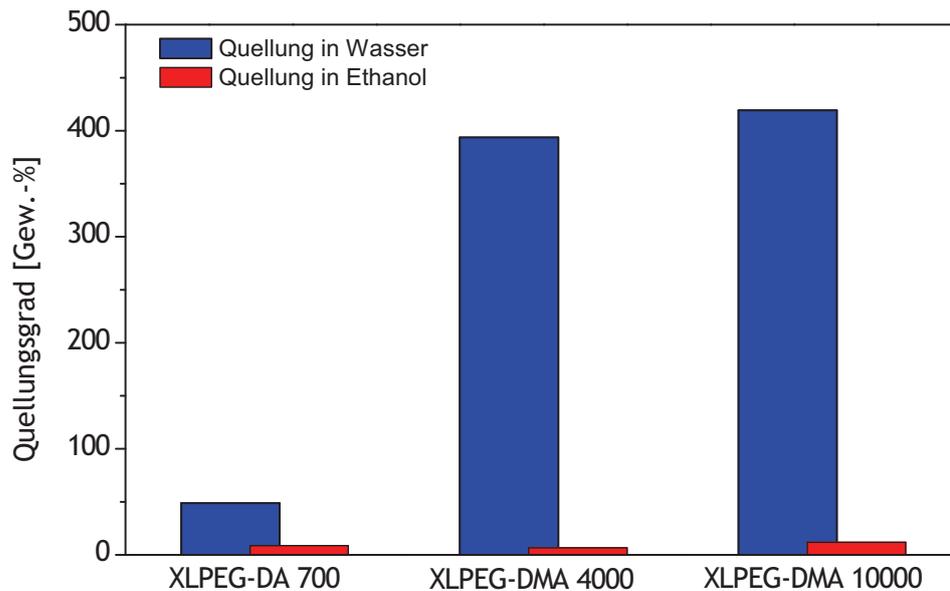


Abb. 5.26: Quellungsmessungen der PEG-basierten Membranen in Ethanol und Wasser (RT, ca. 23 °C)

Analog zu den Ergebnissen der nativen Membranen nahm der Quellungsgrad ab, wenn die Vernetzungsdichte mit Hilfe des multifunktionellen Vernetzers Dipentaerythritol penta-/hexaacrylat (DiPEPHA) erhöht wurde. Polymerisierte man DiPEPHA alleine, bildeten sich brüchige, durchsichtige, plexiglasähnliche Folien, die nicht in Wasser quollen. Mischte man beide Edukte (PEG-DA bzw. PEG-DMA und Quervernetzer) erhöhte sich, wie zu erwarten war, die Quellungsresistenz der Membranen in Wasser. Gleichzeitig reduzierte sich auch deutlich die mechanische Stabilität. Membranen mit einem DiPEPHA-Anteil von > 20 Gew.-% ließen sich daher nur sehr schlecht bearbeiten. Um auch diese Membranen auf eine gewünschte Größe zuschneiden zu können, wurden sie zwischen zwei PET-Folien gelegt. Die Schnittkanten brachen mit dieser Methode nicht so leicht weg und es ließen sich defektfreie Membranproben herstellen.

Die Quellungswerte für die XLPEG-DMA 4000 und XLPEG-DMA 10000 Membranproben lagen in der gleichen Größenordnung und sind zusammen in **Abb. 5.27 a)** dargestellt. Die Quellungswerte der XLPEG-DA 700 Membranen lagen deutlich unter diesen Werten und sind in **Abb. 5.27 b)** gesondert dargestellt. Die Quellung der Membranen in Ethanol war auch in diesen Messungen weitestgehend unabhängig von der Vernetzungsdichte niedrig.

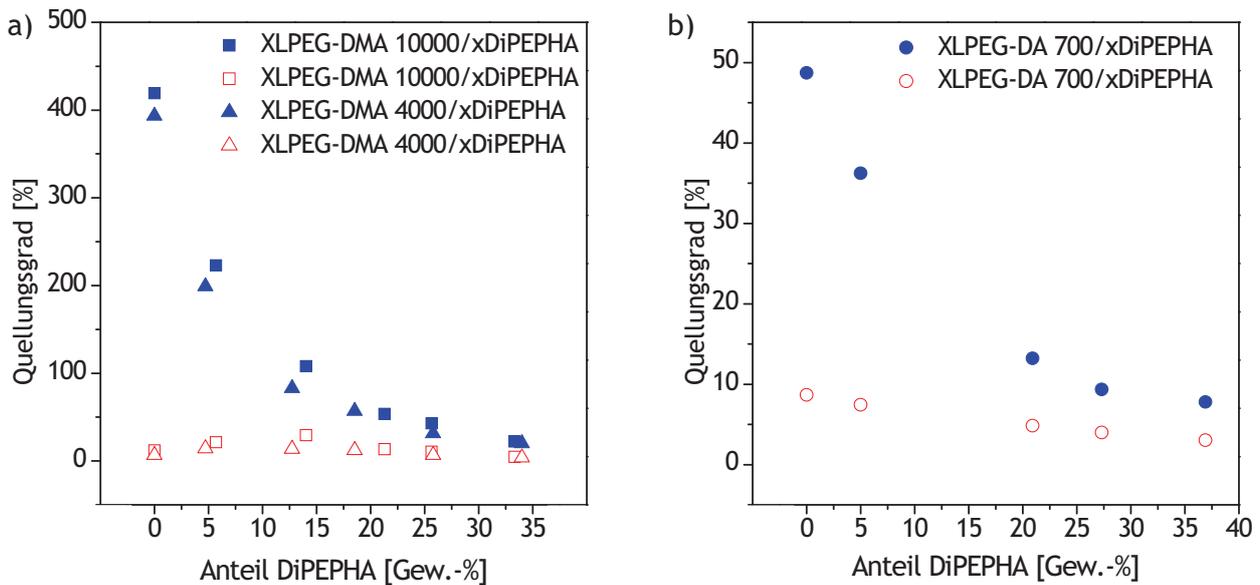


Abb. 5.27: Quellungsmessungen quervernetzter PEG-DMA und PEG-DA Membranen, blaue Symbole: Quellung in Wasser; rote Symbole: Quellung in Ethanol

Die vorgestellten Quellungsgrade sind in Bezug auf die pervaporative Abtrennung von Wasser aus Bioethanolmischungen positiv zu bewerten, da sie die hohe Affinität des Membranmaterials zu Wasser und die geringe zu Ethanol belegen. Jedoch führte die mit der Quellung verbundene starke Volumenzunahme der Membranen dazu, dass diese in Pervaporationsexperimenten nicht eingesetzt werden konnten. Mit Hilfe von **Abb. 5.28** werden die Versuche PV-Messungen durchzuführen verdeutlicht.

Zunächst wurden die relativ zu den höhermolekularen Polymeren wenig quellenden XLPEG-DA 700 Membranen hergestellt (120 -140 μm Schichtdicke) und auf die Größe der Trennzelle zurechtgeschnitten. Um die Stabilität der Membranen gegenüber dem Feedgemisch beobachten zu können, wurden die Membranen in die Trennzellen des PV-Teststandes eingebaut, jedoch nicht verschlossen. Das permeatseitige Vakuum wurde auf ca. 30 mbar eingestellt. Die Membranen wurden anschließend mit verschiedenen Ethanol/Wasser-Gemischen benetzt, angefangen mit einer Zusammensetzung von 80 zu 20 Gew.-%. Wie sich herausstellte, quollen die Membranen jedoch schon bei relativ geringen Wasserkonzentrationen im Feed nach wenigen Minuten stark auf. Während die im ersten Kapitel vorgestellten kommerziellen PVA-Membranen bei einer Betriebstemperatur von 100 °C noch bis zu einer Wasserkonzentration von 20 Gew.-% im Feed einsetzbar sind, zeigten die XLPEG-DA 700 Membranen bereits bei Raumtemperatur und einer Wasserkonzentration von nur 7,8 Gew.-% im Feed starke Quellungserscheinungen, siehe **Abb. 5.28**. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch XLPEG-DA 700 Membranen, die mit 10 Gew.-% DiPEPHA (XLPEG-DA 700/10DiPEPHA) quervernetzt waren.



Abb. 5.28: Aufnahme einer stark gequollenen XLPEG-DA 700 Membran im Membranmodul des PV-Teststands nach der Benetzung mit einer Ethanol/Wasser-Mischung bei RT, Wasserkonzentration: 7,4 Gew.-%, permeatseitiges Vakuum: 30 - 45 mbar

Um die Quellung in der Membrantestzelle zu reduzieren, wurden XLPEG-DA 700/10DiPEPHA Membranen bereits vor dem Einbau in das Modul für ca. 10 Minuten in die Feedlösung gelegt und auf die Zellengröße zugeschnitten. Doch auch diese Versuche konnten die Quellung in der Testzelle nicht vollständig verhindern.

Durch eine kontinuierliche Erhöhung der Vernetzungsdichte wurde die Quellungsresistenz zwar weiter verbessert, jedoch waren diesem Vorgehen aufgrund der zunehmenden Sprödigkeit der resultierenden Membranen Grenzen gesetzt. In einem weiteren Versuch wurden XLPEG-DA 700 Membranen mit einem DiPEPHA Anteil von 20 Gew.-% (XLPEG-DA 700/20DiPEPHA) und 30 Gew.-% (XLPEG-DA 700/30DiPEPHA) in die Testzelle eingebaut und mit einer Ethanol/Wasser-Mischung benetzt. Die Wasserkonzentration betrug erneut 7,4 Gew.-% und das permeatseitige Vakuum wurde wie zuvor auf 30 mbar eingestellt.

Wie zu erwarten war, konnten zunächst keine Anzeichen einer Quellung beobachtet werden. In den XLPEG-DA 700/30DiPEPHA bildeten sich jedoch nach einiger Zeit (etwa 40 - 50 Minuten) Risse. PV-Experimente waren demnach mit diesen Membranen, aufgrund der durch die sehr hohe Vernetzungsdichte bedingten geringen Stabilität, nicht möglich.

Ein Quervernetzeranteil von 20 Gew.-% war jedoch weiterhin zu gering, da auch die XLPEG-DA 700/20DiPEPHA nach etwa einer Stunde Quellungserscheinungen aufwies, siehe **Abb. 5.29**.

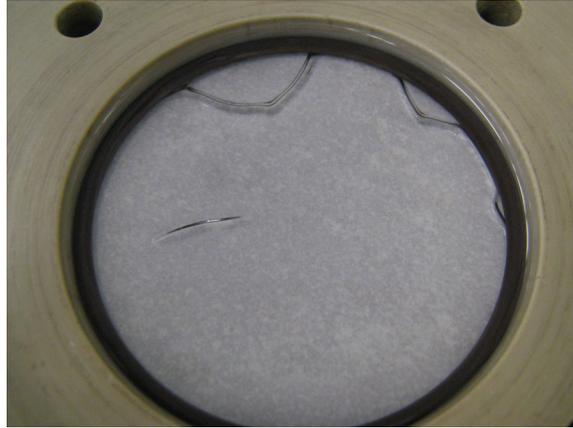


Abb. 5.29: Aufnahme einer stark gequollenen XLPEG-DA 700/20DiPEPHA Membran nach der Benetzung mit einer Ethanol/Wasser-Mischung bei Raumtemperatur, Wasserkonzentration: 7,4 Gew.-%, permeatseitiges Vakuum: 30 - 45 mbar

Obwohl es sich bei den PEG-basierten Membranen um aussichtsreiche Materialien für die Herstellung neuer hydrophiler Membranmaterialien handelt, konnten abschließend aufgrund der starken Quellungserscheinungen keine Ergebnisse für die Entwässerung von Ethanol erhalten werden. Auch die Verwendung von PEG-DA 700 Composite Membranen in PV-Experimenten war nicht möglich. Das Problem bestand darin, dass die Haftung des Membranmaterials auf der verwendeten PAN-Unterstruktur zu schlecht war und sich beim Benetzen mit der Feedmischung ablöste.

Auch wenn die Quellungsproblematik bis zum Ende der Projektzeit nicht gelöst werden konnte, bestätigten die vorgestellten Versuche die Möglichkeit, PEG-basierte Membranen in der Bioethanolentwässerung einsetzen zu können. Eine Quervernetzung mit DiPEPHA erscheint jedoch nicht geeignet, da die starke Quervernetzung zu einer stark abnehmenden Stabilität der Membranen führte.

6 Verwendung von vernetzten Polyvinylamin-Partikeln als reaktive Abfangreagenzien

6.1 Theoretische Grundlagen

In der theoretischen Einleitung dieses Kapitels wird dem Leser zunächst die Idee vorgestellt die zur Untersuchung polymerer Abfangreagenzien (Polymer-Scavenger) und letztendlich zu dem vorliegenden Kapitel geführt hat. Im Anschluss werden gängige Beispiele und Anwendungsgebiete polymerer Scavenger zusammengefasst und das in dieser Arbeit als nukleophiles Basispolymer verwendete Polyvinylamin (PVAm) im Hinblick auf dessen Herstellung und damit verbundenen Eigenschaften beschrieben.

6.1.1 Projektidee

Ein alternativer Ansatz die Lebensdauer der PV-Membranen zu verlängern bestand darin, zur Membranalterung stärker beitragende Komponenten wie z.B. Aldehyde, aus dem Feed zu entfernen, bevor sie mit der Membran in Kontakt kommen. Allgemein sollte eine Entfernung von elektrophilen Verunreinigungen aus dem Feed mit Hilfe von speziellen Filterreagenzien, den Scavenger-Polymeren, möglich sein. In Form von Kartuschen oder Säulen könnten diese den Membranmodulen vorgeschaltet werden. Die Lebensdauer der Membranen könnte damit erheblich erhöht werden. Die Idee und die prinzipielle Verschaltung eines solchen Prozesses ist in **Abb. 6.1** schematisch dargestellt.

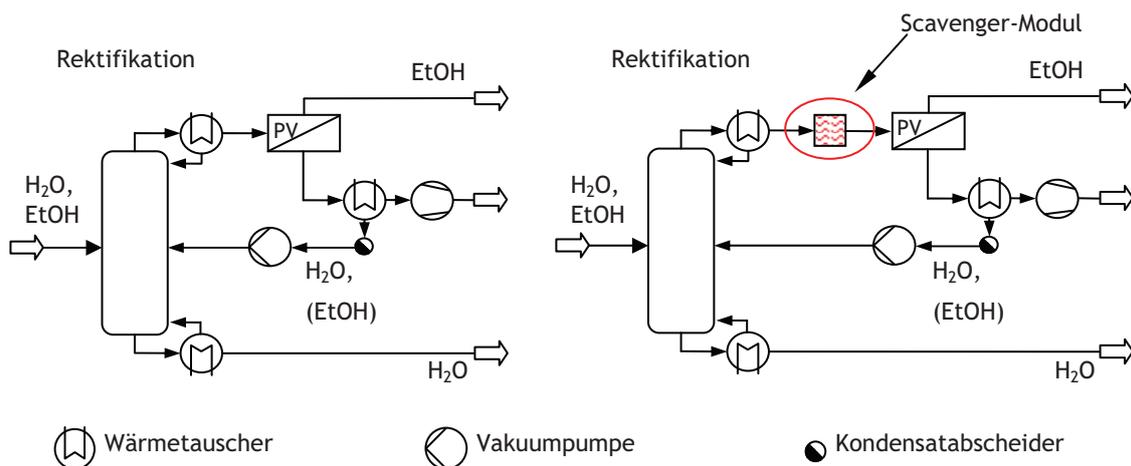


Abb. 6.1: Konzept für die Entwässerung von Bioethanol, links: Vereinfachte Darstellung eines herkömmlichen Prozesses aus Rektifikation und Pervaporation (PV) [45], rechts: Einbau eines Scavenger-Moduls um mögliche Verunreinigungen abzufangen

Parallel zur Untersuchung alternativer Membranmaterialien wurde ein Filtermaterial gesucht, das in der Lage ist Elektrophile (im Speziellen Acetaldehyd) aus einem Bioethanol-Destillat zu entfernen.

6.1.2 Entfernung von Schadstoffen mit Polymer-Scavengern, Beispiele und Anwendungsgebiete

Die Einsatzgebiete reaktiver Polymere sind vielfältig und umfassen die unterschiedlichsten Industriezweige. In diesem Kapitel werden zunächst die in der polymerunterstützten Lösungssynthese (PASP) verwendeten Polymer-Scavenger beschrieben und anschließend verschiedene Bereiche angesprochen, in denen reaktive Polymere eingesetzt werden, um selektiv Schadstoffe oder unerwünschte Nebenprodukte abzutrennen.

Das Funktionsprinzip eines Polymer-Scavengers wurde bereits in der Einleitung in **Kapitel 2.6** beschrieben und beruht im Grunde auf der Reaktion zwischen zwei funktionellen Gruppen, wobei die eine an einem polymeren Träger immobilisiert und damit einfach abtrennbar ist. Die in der PASP verwendeten Scavenger werden üblicherweise in Pulverform angeboten und finden vor allem in pharmazeutischen und biochemischen Verfahren eine breite Anwendung. Kommerziell ist ein umfangreiches Sortiment an Scavengern erhältlich, die es ermöglichen elektrophile oder nucleophile Moleküle abzutrennen [11, 51, 177]. Es handelt sich dabei in der Regel um funktionalisierte Harze, deren funktionelle Gruppen in Harzperlen eingeschlossen sind. Beispiele für elektrophile und nucleophile Scavenger sind in der folgenden Abbildung aufgeführt.

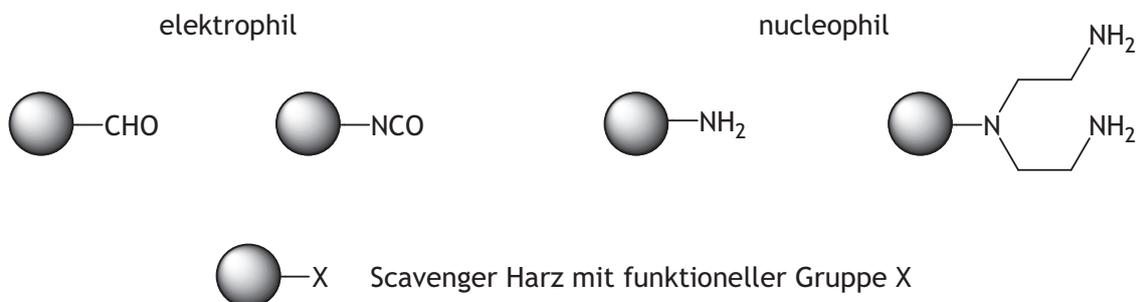


Abb. 6.2: Repräsentative Beispiele für Scavenger-Harze

Unter den Trägermaterialien ist das mit einem Prozent Divinylbenzen (DVB) vernetzte Polystyrol (PS) am weitesten verbreitet und mit einer Vielzahl von verschiedenen funktionellen Gruppen erhältlich, es werden jedoch auch Scavenger auf Kieselgelbasis angeboten. Eine grobe Einteilung der Trägermaterialien lässt sich in gelartige und makroporöse Systeme vornehmen [42]. Die gelartigen Scavenger sind auf ein Lösungsmittel angewiesen, das in der Lage ist die Polymermatrix aufzuquellen, um den Reagenzien die Diffusion zu den funktionellen Gruppen der Scavenger zu ermöglichen. Nur ein Bruchteil der funktionellen Gruppen befinden sich auf der Oberfläche, so dass es außerordentlich wichtig ist Lösungsmittel mit guten Quelleigenschaften zu verwenden, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Das mit

einem Prozent DVB vernetzte PS kann daher in wässrigen Lösungsmitteln nicht eingesetzt werden. In diesen Fällen sind Harze auf Polyacrylamidbasis oder Polyethylenglycol-Polystyrol-Copolymere besser geeignet. Makroporöse Trägermaterialien besitzen keine Einschränkung in der Wahl des Lösungsmittels, die Reaktion findet hier vor allem auf der Oberfläche der Partikel statt. Neben den anorganischen auf Siliciumdioxid-basierenden Trägermaterialien werden dafür auch höher vernetzte Polystyrole verwendet [178].

Die Kapazität oder Beladung eines Scavengers gibt an, welche Stoffmenge der abzutrennenden Komponente pro Gramm Scavenger-Polymer immobilisiert werden kann bzw. wie viele der immobilisierten funktionellen Gruppen für eine Reaktion zur Verfügung stehen. In der Regel wird die Kapazität in Millimol pro Gramm (mmol/g) angegeben, typische Werte liegen zwischen einem und drei mmol/g, in Ausnahmefällen werden auch Scavenger mit bis zu fünf mmol/g angeboten. Bei der Beurteilung der Kapazität ist jedoch zu beachten, dass die angegebenen Werte sich auf ein bestimmtes Zielmolekül beziehen und nicht für alle Reagenzien verallgemeinert werden können. Zudem können sich die Kapazitäten gelartiger Scavenger je nach Lösungsmittel aufgrund der verschiedenen Quellungsseigenschaften unterscheiden.

Nachteile bei der Verwendung von Scavenger Reagenzien sind die hohen Kosten und zudem die Notwendigkeit sie, aufgrund der niedrigen Kapazitäten, in großen Mengen einsetzen zu müssen. Es besteht daher ein großes wirtschaftliches Interesse Scavenger zu entwickeln, die in einem breiten Spektrum an Lösungsmitteln einsetzbar sind, eine hohe Kapazität aufweisen und eine kostengünstige Herstellung erlauben.

Das in der polymerunterstützten Lösungssynthese verwendete Prinzip, mit Hilfe von reaktiven Verbindungen unerwünschte Komponenten abzutrennen, findet sich auch in einer ähnlicher Weise in anderen Anwendungsgebieten/Industriezweigen wieder. Ein großes Themengebiet umfasst Lebensmittelverpackungen, im Speziellen die so genannten "aktiven Verpackungen". Gemeint sind damit Kunststoffverpackungen, die eine gewünschte Wechselwirkung mit dem Lebensmittel oder dem Gasraum in der Verpackung eingehen.

Diese sollen unter anderem die Migration (in diesem Zusammenhang: Stoffübertragung von der Verpackung auf das Lebensmittel) niedermolekularer Komponenten, die während der Polymerisation, der Verarbeitung und Formgebung eines Verpackungsmaterials entstehen können, verhindern [179]. Bei der Verarbeitung von thermoplastischen Polyestern, die Ethylenglykol als Diol-Komponente enthalten, findet beispielsweise eine Zersetzungsreaktion statt, bei der Acetaldehyd produziert wird [180, 181] (die gebildete Menge an Acetaldehyd ist abhängig von den gewählten Prozessbedingungen: der Temperatur und Dauer der Temperaturbelastung, dem Molekulargewicht des Polyesters, der Endgruppen-Konzentration des Polymers, etc. [182]). Polyethylenterephthalat (PET)-Flaschen besitzen daher eine messbare Konzentration an rückständigem Acetaldehyd in der Polymermatrix [181], die dem jeweiligen Inhalt (Wasser, Cola, Fanta, etc.) mit der Zeit einen unerwünschten Geschmack und Geruch verleihen können. Die Geschmacksschwelle für Acetaldehyd im Wasser liegt beispielsweise schon im Bereich von zehn bis zwanzig Teilen pro Milliarde (ppb) [182]. Um ein Entweichen des Aldehyds aus der Polymermatrix zu verhindern oder wieder rückgängig zu machen, können Polymermischungen oder PET-Copolymere für die Herstellung von Getränkeflaschen und anderen Verpackungsmaterialien verwendet werden, die eine reaktive Verbindung enthalten um den Aldehyd zu binden. In der (Patent-) Literatur wird beispielsweise die Verwendung von

Polyamiden, Polyaminen, Polyolen und Cyclodextrinen als Acetaldehyd- bzw. allgemein als Aldehyd-Scavenger beschrieben [182-185]. Die Polymere können unter der Bildung von Iminen, Aminen oder Acetalen den Aldehyd kovalent binden oder im Falle des Cyclodextrins im Sinne einer Einschlussverbindung komplexieren.

“Aktive Verpackungen“ werden auch verwendet, um die Haltbarkeit von sauerstoffempfindlichen, fett- bzw. ölhaltigen Nahrungsmitteln oder Getränken zu verlängern. Beim oxidativen Abbau ungesättigter Fettsäuren entstehen neben anderen flüchtigen Komponenten auch Aldehyde, die schon in geringen Konzentrationen zu einer Beeinträchtigung der Produktqualität führen können [183, 186]. Hier kommen Verpackungen zum Einsatz, die eine Sauerstoff-Barrierschicht und verschiedene Abfangreagenzien enthalten [187]. Bevorzugt werden stickstoffhaltige Polymere eingesetzt (u.a. Polyetherimine) um Nucleophile, wie z.B. Aldehyde zu binden. Zusätzlich werden auch Eisen bzw. Eisenoxide oder Antioxidantien wie Butylhydroxytoluol (BHT, E321) oder Butylhydroxyanisol (BHA, E320) als Sauerstofffänger dem Verpackungsmaterial (z.B. verschiedene PE-Typen) beigemischt [188].

Polymere mit geeigneten funktionellen Gruppen werden auch im Zusammenhang mit der Bekämpfung von unangenehmen Gerüchen oder schädlichen Gasen genannt. Zur Reduzierung der Raumluftkonzentration an Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd oder Acrolein und sauren Gasen, wie Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Stickoxiden und Schwefelwasserstoff schlägt Gesser vor, Raumluftfilter auf der Basis poröser Träger mit polymeren Aminen, wie Polyethylenimine, Polyallylamine oder Polyvinylamine zu beschichten [189]. Ähnliche Filter können auch in Klimaanlage eingesetzt werden und sollen unter anderem desodorierend gegen Tabakrauch wirken [190, 191].

Die beschriebenen Beispiele zeigen die verschiedenen Einsatzgebiete von Polymer-Scavengern und verdeutlichen das hohe Potential stickstoffhaltiger Polymere elektrophile Komponenten abzufangen. Die Eigenschaften des in dieser Arbeit untersuchten Polyvinylamins werden in dem folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.1.3 Eigenschaften von Polyvinylamin

Polyvinylamin (PVAm) wurde im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangsprodukt für die Herstellung eines nucleophilen Scavenger-Polymers ausgewählt, da es einerseits eine hohe Konzentration an Amingruppen aufweist, die potentiell geeigneten sind mit reaktiven Aldehyden wie Acetaldehyd Reaktionen einzugehen und andererseits, weil PVAm kommerziell in großen Mengen verfügbar ist und im Vergleich zu den bereits auf dem Markt existierenden Scavengern ein kostengünstiges Basispolymer darstellt.

PVAm kann wie Polyvinylalkohol nur indirekt über polymeranaloge Reaktionen hergestellt werden, wobei verschiedene Synthesewege in der Literatur beschrieben wurden [192-195]. Ausgangsprodukt der großtechnischen Herstellung ist N-Vinylformamid, das radikalisch polymerisiert und anschließend hydrolysiert wird [196, 197]. Seit 2002 stellt die BASF AG nach diesem Prinzip Polyvinylformamide und Polyvinylamine mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Hydrolysegraden her [196, 198]. Der vereinfachte Syntheseweg für ein vollständig verseiftes Polyvinylamin (äquimolare Mengen an Base) ist in **Abb. 6.3** dargestellt.

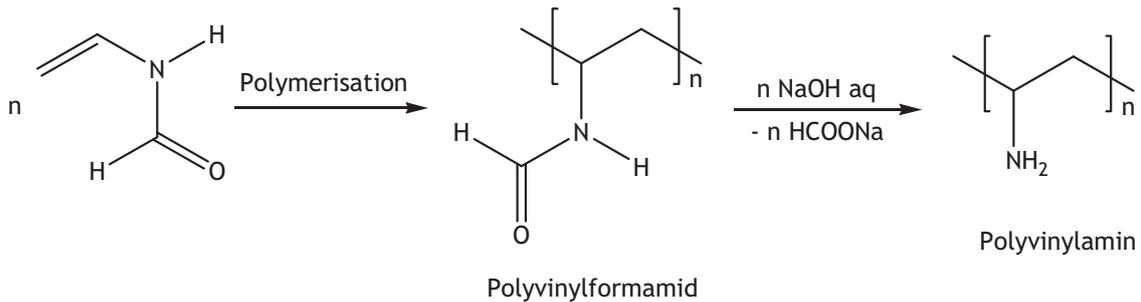


Abb. 6.3: Polymerisation von Vinylformamid mit anschließender basischer Hydrolyse zum Polyvinylamin

In vielen Anwendungsbereichen von Polyvinylamin, beispielsweise in der Papierindustrie, stört das zusätzlich entstehende Natriumformiat (HCOONa) nicht und die wässrige Lösung wird im weiteren Produktionsverfahren ohne weitere Aufreinigung mit Salzsäure neutralisiert (der genaue pH-Wert ist vom Hydrolysegrad und der Molmasse abhängig [199-205]). Salzfremde Lösungen sind durch Dialyse, Ultrafiltration oder über Ionenaustauscher zugänglich.

PVAm ist ein wasserlöslicher kationischer Polyelektrolyt dessen Ladungsdichte über den Hydrolysegrad einstellbar ist. Die Ladungsdichte wird in Milliäquivalent (Ammoniumgruppen) pro Gramm Polymer (meq/g) angegeben. Bei Hydrolysegraden über 50 % ist die Ladungsdichte vom pH-Wert abhängig, charakteristisch für einen schwachen Polyelektrolyten, wie **Abb. 6.4** verdeutlicht.

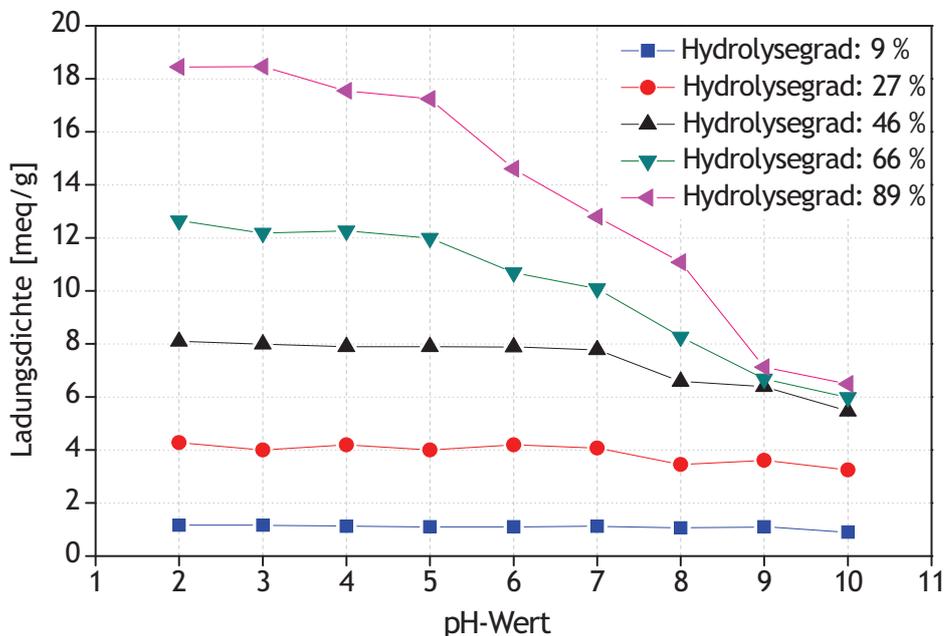


Abb. 6.4: Ladungsdichte von PVAm mit unterschiedlichen Hydrolysegraden bei verschiedenen pH-Werten [196]

Die Änderung der Ladungsdichte mit dem pH-Wert beeinflusst die Konformation der Polymerketten in Lösung [206]. Mit sinkendem pH-Wert (d.h. Protonierung der Amingruppen: $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$) nehmen die Abstoßungskräfte zwischen den gleich geladenen

Polymersegmenten zu, die Kette weitet sich auf und versteift sich. Bei höheren pH-Werten nimmt die Ladungsdichte ab und die Kettenbeweglichkeit wird nicht mehr durch die sich abstoßenden Ammoniumgruppen im Polymer eingeschränkt, die Kette wird flexibler und bildet ein statistisches Knäuel.

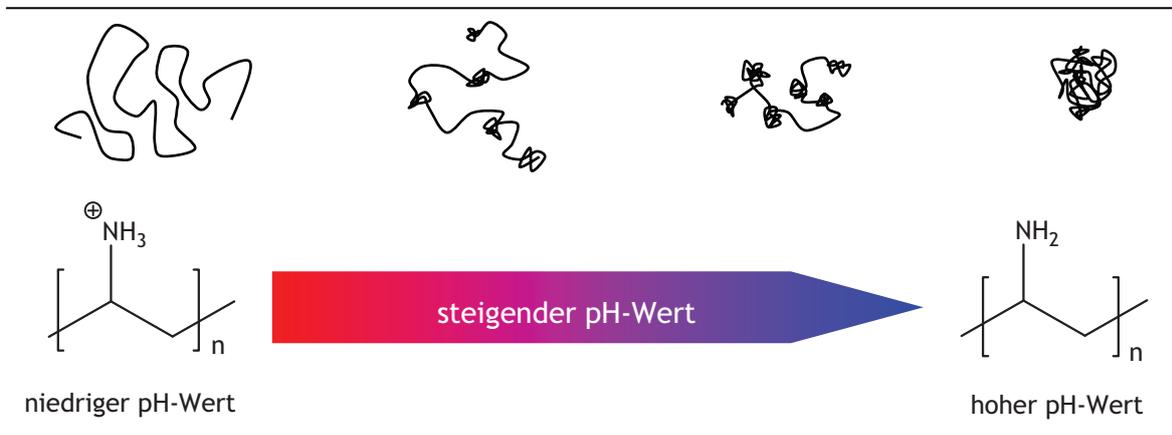


Abb. 6.5: Schematische Darstellung des Knäuelverhaltens von linearem PVAm in Abhängigkeit vom pH-Wert, nach [206]

In einer ähnlichen Weise wird die Polymerkonformation durch eine Salzzugabe beeinflusst. Während in einer stark verdünnten Lösung die Ladungen auf der Polymerkette kaum von den entsprechenden Gegenionen abgeschirmt werden und sich die Kette daher aufweitet bleibt dieser Effekt in konzentrierten Salzlösungen aus. Daher beobachtet man auch mit zunehmender Verdünnung einer Polyelektrolytlösung, entgegen dem Verhalten eines neutralen Polymers in Lösung, eine Zunahme der Viskosität (Polyelektrolyteffekt).

Die freien primären Aminogruppen im Polyvinylamin oder teilhydrolysierten Polyvinylformamiden sind für verschiedene Vernetzungs- oder Derivatisierungsreaktionen zugänglich. Aldehyde bilden mit primären Aminen beispielsweise Halbaminale, die unter der Ausbildung einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung leicht Wasser verlieren. Die Bildung des dabei entstehenden Imins (ältere Bezeichnung: Schiffsche Base) ist in **Abb. 6.7** dargestellt.

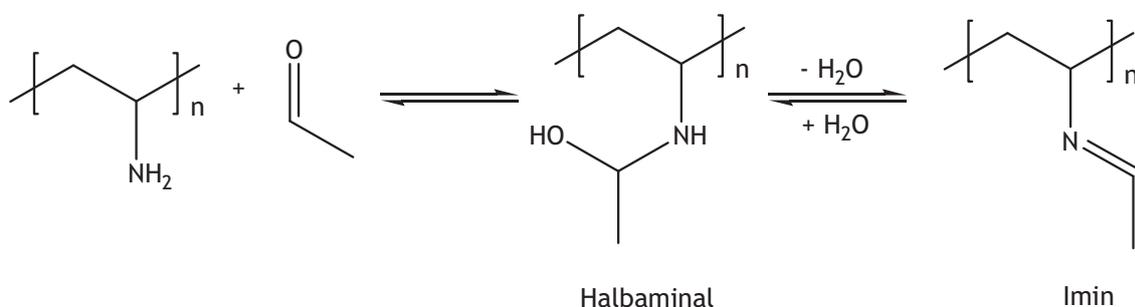


Abb. 6.6: Bildung eines Imins am Beispiel von Polyvinylamin und Acetaldehyd

Weitere Beispiele [193, 207-209] beinhalten die Reaktion mit (Di-)Carbonsäuren, Anhydriden, Isocyanaten, Michael Akzeptoren, Metallkationen oder wie auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt, Reaktionen mit Epoxiden, die im Folgenden näher vorgestellt werden.

6.2 Experimenteller Teil der Scavenger-Herstellung

In diesem Kapitel werden zunächst die in dieser Arbeit verwendete Polyvinylamin-Lösung der BASF (Lupamin® 9095) beschrieben und die verwendete Methode zur Vernetzung von PVAm vorgestellt. Im Anschluss wird das Verfahren der Oximtitration vorgestellt mit dem die Kapazität der hergestellten Scavenger bestimmt wurde. Die genauen Versuchsvorschriften sind im Anhang aufgeführt.

6.2.1 Beschreibung der verwendeten Polyvinylamin-Lösungen

Das in dieser Arbeit verwendete Polyvinylamin wurde von der BTC Speciality Chemical Distribution (BASF-Vertriebsverbund für Spezialchemikalien und Veredlungspolymere) zur Verfügung gestellt und wird dort unter dem Markennamen Lupamin® 9095 geführt. Bei diesem Produkt handelt es sich nicht um eine reine Polymerlösung, sondern um das nicht aufgereinigte, neutralisierte Reaktionsprodukt der Polyvinylamin-Synthese ausgehend von Vinylformamid, siehe Kapitel 6.1.3. Für den Gebrauch und die weitere Verarbeitung war die Zusammensetzung der Lösung von Interesse. Im Folgenden wird der Reaktionsverlauf der Lupamin-Produktion und die daraus resultierenden Nebenkomponenten mit ihren prozentualen Anteilen in der Lupamin® 9095 Lösung beschrieben.

Nach den Angaben der BASF wird zur Produktion des Lupamin® 9095 12 Gew.-% Vinylformamid (VFA) eingewogen und radikalisch polymerisiert, Lösungsmittel ist Wasser. Es entsteht also eine wässrige Polymerlösung von Polyvinylformamid (PVFA) mit 12 Gew.-% Polymergehalt. Das Molekulargewicht der VFA-Wiederholungseinheit beträgt 71 g/mol. Bei der anschließenden Hydrolyse mit Natriumhydroxid (NaOH) wird Ameisensäure (HCOOH) abgespalten, daher verringert sich das Molekulargewicht jeder Wiederholungseinheit um 28 g/mol ($-C=O$) auf 43 g/mol, dies entspricht einem Gewichtsverlust von 39 %. Der Polymergehalt der Reaktionslösung verringert sich demnach, unter der Annahme einer vollständigen Hydrolyse, auf etwa 7,3 Gew.-%. Im technischen Datenblatt zu Lupamin® 9095 wird ein ungefähre Polymergehalt von 6 bis 8 Gew.-% angegeben. Das Molekulargewicht von PVFA lag zuvor bei 340000 g/mol, für das PVAm ergibt sich demnach ein ungefähres Molekulargewicht von 206000 g/mol. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die Hydrolyse üblicherweise nicht vollständig verläuft, laut Herstellerangaben verbleiben bis zu 10 % Formamid-Gruppen in den Lupamin® 9095 Polymeren. Mit Salzsäure wird anschließend ein pH-Wert zwischen 7 und 9 eingestellt, das Molekulargewicht und der prozentuale Anteil der entstehenden Polyvinylamin-Co-Polyvinylammoniumchlorid Lösung erhöht sich entsprechend wieder. Der Anteil nicht flüchtiger Komponenten in der Lupamin® 9095 Lösung beträgt nach den Angaben des technischen Datenblattes im gelieferten Endprodukt 20 bis 22 Gew.-%. Eine salzfreie Polyvinylamin-Lösung wird von der BASF AG nur auf Anfrage produziert und gehört nicht zu den standardmäßig vertriebenen Produkten.

Es lässt sich demnach zusammenfassen, dass die Lupamin® 9095 Lösung neben dem gewünschten Polymer einen hohen Anteil an Salzen enthält, entsprechend der Reaktionsführung entsteht Natriumformiat aus der Hydrolyse mit Natronlauge und Natriumchlorid aus der Neutralisationsreaktion mit Salzsäure. Der hohe Fremdsalzgehalt der Lupamin-Lösung ist in Abb. 6.7 gut zu erkennen. Auf der linken Seite ist der Rückstand einer Lupamin® 9095 Lösung

nach dem Abdampfen des Wassers abgebildet, zum Vergleich ist auf der rechten Seite der Rückstand einer salzfreien PVAm Lösung abgebildet.



Abb. 6.7: Rückstand einer Lupamin[®] 9095 Lösung (links) und zum Vergleich Rückstand einer salzfreien PVAm-Lösung (rechts)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Lupamin[®] 9095 Chargen verwendet:

- Kolti-Nr. 91554516K, Feststoffgehalt: 21,1 Gew.-%
- Kolti-Nr. 43808056PO, Feststoffgehalt: 21,2 Gew.-%

Aus der Lupamin-Lösung mit der Kolti-Nr. 91554516K wurde der Scavenger XLPVAm 30.0 hergestellt. Die übrigen Scavenger, XLPVAm 20.0, XLPVAm 5.0, XLPVAm 5.1, XLPVAm 5.2, XLPVAm 5.3.1 und XLPVAm 5.3.2, wurden alle aus der Lupamin-Lösung mit der Kolti-Nr. 43808056PO hergestellt. (Anmerkung zu den Abkürzungen der Scavenger-Partikel XLPVAm X.Y.Z: vernetzte Polyvinylamin-Partikel mit dem theoretischen Vernetzungsgrad X und der internen Bezeichnung Y.Z).

Der pH-Wert wurde mit einem Teststreifen bestimmt und lag für beide Lösungen zwischen acht und neun. Im Anhang sind die ATR-IR-Spektren einer eingedampften Lupamin[®] 9095 Probe (Kolti-Nr. 43808056PO) und einer eingedampften entsalzten Lupamin[®] 9095 Probe (GK 2538/200) abgebildet. Zur weiteren Charakterisierung wurden TGA und DTA Messungen der eingedampften Lupamin[®] 9095 Probe (Kolti-Nr. 43808056PO) aufgenommen, diese sind ebenfalls im Anhang aufgeführt (**Kapitel 8.8.8**).

6.2.2 Vernetzung von Polyvinylamin

Um Polyvinylamin als Scavenger-Polymer in einem Feedgemisch aus Ethanol und Wasser untersuchen zu können musste es aufgrund seiner Wasserlöslichkeit zunächst vernetzt werden. Bei der gewählten Vernetzungsvariante wurde darauf geachtet, dass die von der BASF zur Verfügung gestellte wässrige Polyvinylaminlösung (Lupamin[®] 9095) direkt verwendet werden konnte. Aufwändige Isolierungsschritte der stark verdünnten Lösung sollten so umgangen werden.

Als besonders effektiv erwies sich die Vernetzung mit Epichlorhydrin, im Gegensatz zur Vernetzung mit den Dialdehyden Glutaraldehyd und Terephthalaldehyd, wie Vorversuche zeigten. Der angenommene Reaktionsverlauf für die Vernetzung mit Epichlorhydrin ist in **Abb. 6.8** dargestellt.

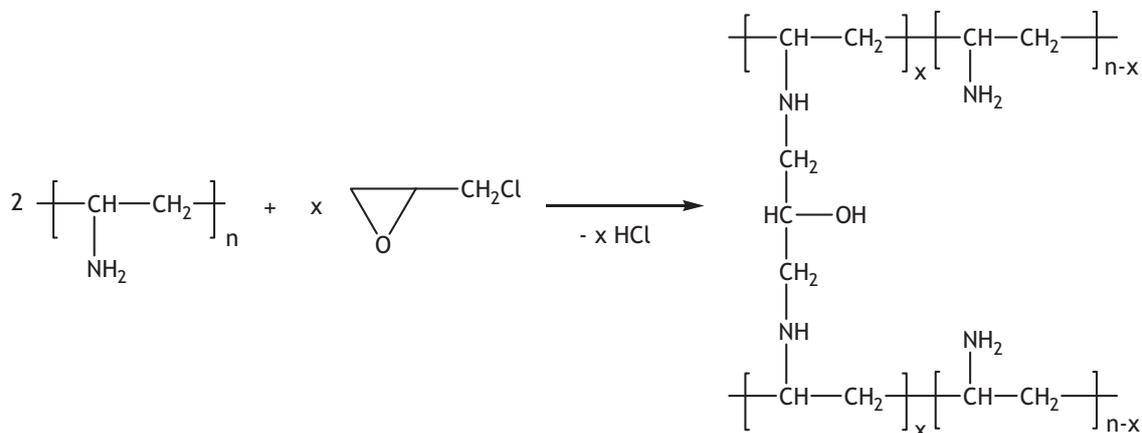


Abb. 6.8: Schematische Darstellung der Vernetzung von PVAm mit Epichlorhydrin, (gleiches Reaktionsprinzip bei inter- oder intramolekular verlaufender Vernetzung)

Epichlorhydrin besitzt aufgrund der starken Ringspannung eine sehr hohe Reaktivität und geht leicht nucleophile Substitutionen ein. Wie zuvor beschrieben liegen in der Lupamin-Lösung neben den Wassermolekülen selbst verschiedene andere Nucleophile vor, die mit Epichlorhydrin reagieren können, siehe **Abb. 6.9**. Die Reaktion mit dem Lösungsmittel Wasser verläuft vergleichsweise langsam. Nach Piringer liegt die Halbwertszeit der Hydrolyse von Epichlorhydrin bei einer Temperatur von 60 °C und einem pH-Wert von 7 bei 4,4 Stunden und bei gleicher Temperatur im basischen (pH = 12) noch bei 2 Stunden [210]. Zu den Reaktionsgeschwindigkeiten von Formiaten oder Chloriden mit Epichlorhydrin konnten keine Literaturangaben gefunden werden.

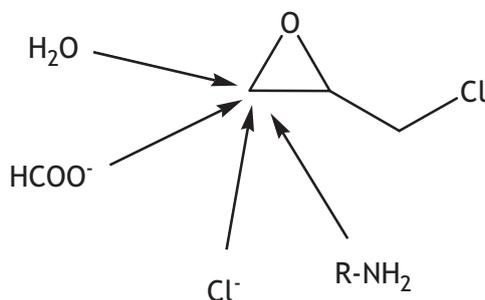


Abb. 6.9: Mögliche Reaktionspartner in der Lupamin-Lösung mit Epichlorhydrin (R = PVAm Polymerkette)

Die Abweichung des theoretischen vom tatsächlichen Vernetzungsgrad der hergestellten Scavenger, die sich durch Nebenreaktionen des Epichlorhydrins mit den einzelnen Komponenten der Lupamin-Lösung ergeben, sollte sich innerhalb einer und zwischen den beiden verwendeten Lupamin-Chargen, aufgrund der vergleichbaren Zusammensetzungen (Unterschied im

Feststoffgehalt: 0,1 Gew.-%), nicht signifikant unterscheiden. Die Vernetzung erfolgte in allen Fällen nach dem gleichen Ablaufmuster. Ein Vergleich des Vernetzungsgrades der Scavenger erschien vor diesem Hintergrund legitim.

Die Vorgehensweise bei der Vernetzung von Polyvinylamin mit Epichlorhydrin wurde im Laufe der Promotion fortlaufend optimiert. Als problematisch erwies sich zunächst die hohe Affinität von PVAm gegenüber Glas-, Metall- oder verschiedenen Kunststoffoberflächen. Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Reaktion im Glaskolben und die Trocknung des Reaktionsproduktes auf einer PET-Folie durchgeführt, diese Vorgehensweise war jedoch mit Ausbeuteverlusten und einer erschwerten Aufarbeitung verbunden, da das Polymer an allen Gegenständen festklebte. Später wurde der Glaskolben gegen eine Teflon (PTFE)-Flasche mit Schraubverschluss und die PET-Folie gegen eine PTFE-Platte ausgetauscht, auf den PTFE-Oberflächen besitzt PVAm keine Haftung. Die Filtereigenschaften der hergestellten Scavenger blieben davon unbeeinflusst wie vergleichende Messungen zeigten.

An dieser Stelle soll jedoch auf die unterschiedlichen Aufarbeitungsvarianten der vernetzten Polymere hingewiesen werden, die den Restgehalt an Fremdsalzen in den hergestellten Scavengern beeinflussten. Auswirkungen verbleibender Fremdsalze auf die Filtereigenschaften werden in **Kapitel 6.3.4** beschrieben.

Die Berechnung der Vernetzungsdichte erfolgte für alle Ansätze unter der Annahme, dass die Lupamin® 9095 Lösungen zu 8 Gew.-% aus reinem PVAm bestehen. Der genaue Anteil wurde nicht bestimmt, siehe **Kapitel 6.2.1**. Die im weiteren Verlauf angegebenen Vernetzungsgrade sind daher keine absoluten Zahlen, sondern dienen lediglich dazu die Scavenger miteinander vergleichen zu können. Die genauen Herstellungsvorschriften sind dem Anhang zu entnehmen. Die bevorzugte Herstellungsvariante eines "salzfreien" Scavengers wird im Folgenden beispielhaft beschrieben.

Zunächst wurde der Trockenschrank auf 80 °C vorgeheizt und ca. 50 g der Lupamin® 9095 Lösung in eine 150 ml PTFE-Flasche gefüllt, dies entspricht bei der angenommenen Polyvinylamin-Konzentration von 8 Gew.-% etwa 4 g reinem PVAm. Unmittelbar nach Zugabe der gewünschten Menge Epichlorhydrins wurde die Flasche verschlossen und stark geschüttelt (beispielsweise ca. 182 µl Epichlorhydrin bei einem theoretischen Vernetzungsgrad von 5 %). Die erhaltene Suspension wurde anschließend mit aufliegendem Deckel für 2 h in den vorgeheizten Trockenschrank gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit erhielt man ein festes Hydrogel, das sich bei der genannten Ansatzgröße einfach aus der Teflonflasche lösen ließ, siehe **Abb. 6.10**. Bei den im Glaskolben durchgeführten Vernetzungen konnte beobachtet werden, dass sich bereits nach 30 min ein unlösliches Hydrogel gebildet hatte.



Abb. 6.10: PVAm Hydrogel nach der Vernetzung von Lupamin® 9095 mit Epichlorhydrin (Wassergehalt ca. 75 Gew.-%), Aufnahmen von oben und vorne

Es stellte sich für die weitere Verarbeitung als nützlich heraus, das Hydrogel erst zu trocknen und es anschließend mit destilliertem Wasser von den Fremdsalzen der Lupamin-Lösung zu befreien. Die Trocknung des Hydrogels erfolgte ebenfalls im Trockenschrank. Die Wasseraufnahmefähigkeit des PVAm konnte durch die Temperaturbehandlung eingeschränkt werden. Wenn das Hydrogel direkt nach der Vernetzung in destilliertem Wasser gewaschen wurde, quoll es weiter auf, so dass eine anschließende Trocknung auf Grund der zusätzlich absorbierten Wassermenge erschwert wurde. In jedem Fall musste es zur Trocknung gleichmäßig zerstoßen und auf der Trocknungsunterlage ausgebreitet werden. Anderenfalls ergab sich das Problem, dass kleinere Hydrogelklümpchen schneller trockneten und sich bereits thermisch zersetzten, was deutlich an der zunehmenden Gelbfärbung zu erkennen war, während größere oder dicht beieinander liegende Gelklümpchen noch relativ nass waren. Um dieses Problem zu umgehen wurde das Hydrogel durch eine handelsübliche Kartoffelpresse gedrückt. Auf diese Weise erhielt man gleiche große Gel-Stücke, die bei 120 °C für 4 Stunden auf einer Teflon-Unterlage gleichmäßig getrocknet werden konnten. Das vorgetrocknete Produkt wurde anschließend in einer Polymermühle pulverisiert und dann im Kristallisierschälchen für weitere 30 min bei 160 °C getrocknet. Zur Entfernung der Fremdsalze wurde es daraufhin in einem Liter destilliertem Wasser aufgekocht und heiß abfiltriert. Der größte Teil der Salze konnte dabei ausgewaschen werden. Für eine vollständige Entfernung musste der Filterkuchen jedoch noch ein- bis zweimal in einem Liter destilliertem Wasser aufgekocht und heiß filtriert werden. Einfaches Waschen des Filterkuchens mit der gleichen Menge kochenden Wassers führte nicht zu einem salzfreien Produkt.

Das Polymer galt dann als salzfrei, wenn im Filtrat keine Chlorid-Ionen mehr nachgewiesen werden konnten. Überprüft wurde dies mit Hilfe einer Silbernitrat (AgNO_3)-Lösung, indem die ersten Milliliter des ablaufenden Filtrats aufgefangen und nach dem Abkühlen mit der Silbernitrat-Lösung versetzt wurde. Bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen fiel Silberchlorid als weißer Niederschlag aus, siehe **Abb. 6.11**. In dem Filtrat des Scavengers XLPVAm 5.3.1 bildete sich beispielsweise nach dem ersten und zweiten Waschvorgang bereits nach der Zugabe von 50 μl einer 1 molaren AgNO_3 -Lösung zu 1 ml des jeweiligen Filtrats ein Niederschlag. Um sicher zu stellen, dass es sich bei dem Niederschlag um AgCl handelte wurde die Lösung mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag löste sich daraufhin wieder auf; eine Bestätigung für das Vorliegen von AgCl . Nach dem dritten Waschvorgang konnten auch nach der Zugabe von insgesamt 10 ml der AgNO_3 -Lösung keine Chlorid-Ionen mehr nachgewiesen werden, auf einen vierten

Waschvorgang wurde daher verzichtet. (Anmerkung: Wie oben bereits erwähnt, wurden nicht alle hergestellten Scavenger so lange gewaschen, bis sie salzfrei waren.)

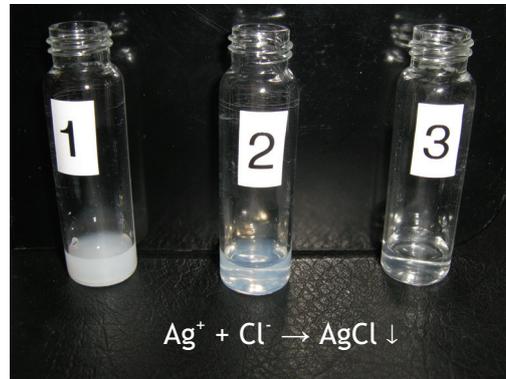


Abb. 6.11: Nachweis von Chlorid-Ionen durch Fällung als Silberchlorid; jeweils 1 ml Filtrat und 50 μl AgNO_3 -Lösung (1N) nach dem ersten, zweiten und dritten Waschvorgang (von links nach rechts)

Der Polymerkuchen wurde anschließend auf dem verwendeten Filterpapier (Faltenfilter \varnothing 240 mm) für zwei Tage an der Luft vorgetrocknet. Es wurde dafür auf einige Schichten Krepppapier gelegt, welche ausgetauscht wurden, sobald sie durchnässt waren. Dabei ließ sich nicht verhindern, dass einige Gel-Stücke wieder verklumpten. Im Anschluss wurde das Polymer daher ein zweites Mal in der Polymermühle pulverisiert. Das erhaltene Pulver wurde in einem letzten Trocknungsschritt bei 120 °C für 3 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Auf eine Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurde verzichtet, um einem thermischen Abbau des Polymers vorzubeugen.

Abschließend wurde das Pulver gesiebt und entsprechend der Korngrößenverteilung im Exsikkator über Phosphorpentoxid unter Vakuum (ca. 20 mbar) gelagert. Die verwendeten Siebe hatten die folgende Maschenweite: 460 μm , 125 μm , 63 μm , 45 μm und 32 μm . Der größte Teil der hergestellten Partikel lag zwischen 460 μm und 125 μm , die Partikel ließen sich jedoch im Mörser nach Bedarf kleiner mahlen.

6.2.3 Bestimmung der Scavenger Kapazitäten

Mit Hilfe der vernetzten Polyvinylamin Partikel sollte es möglich sein elektrophile Moleküle aus einer wässrigen Lösung entfernen zu können. Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit stand die Entfernung von geringen Mengen Acetaldehyd (< 1000 ppm) aus einer Ethanol/Wasser Feedmischung.

Zur Bestimmung der Kapazität der hergestellten Scavenger wurde der Anteil Acetaldehyd im jeweiligen Feedgemisch vor und nach der Zugabe der Scavenger mit Hilfe der Oximtitration (siehe **Kapitel 6.2.4**) gemessen. Eine bestimmte Menge des untersuchten Scavengers wurde dazu in einem verschließbaren Glaszylinder mit Rührfisch vorgelegt und mit einer definierten Menge der jeweiligen Feedlösung versetzt. Bei der Feedlösung handelte es sich um eine Ethanol/Wasser Mischung im Verhältnis von ca. 80 Gew.-% zu 20 Gew.-%, die exemplarisch mit

der gewünschten Menge Acetaldehyd versetzt wurde. Der Anteil Acetaldehyd lag zwischen 350 ppm (0,035 Gew.-%) und 1000 ppm (0,1 Gew.-%), vorzugsweise bei ca. 500 ppm (0,05 Gew.-%). Die genauen Zusammensetzungen der verwendeten Feedlösungen sind an entsprechender Stelle im Anhang aufgeführt. Die Suspension aus den Scavenger-Partikeln und der Feedlösung wurde anschließend in dem verschlossenen Glaszylinder für eine vorher definierte Zeit auf einem Rührbrett möglichst stark gerührt (ca. 600 - 800 rpm) und anschließend auf den verbliebenen Anteil Acetaldehyd untersucht. Über den Quotienten aus der Differenz der Acetaldehyd-Konzentration (vor und nach der Behandlung) und der Einwaage des Polymer-Scavengers wurde die Kapazität in Millimol Acetaldehyd pro Gramm Scavenger berechnet. Die verwendete Formel und eine Beispielrechnung ist in **Kapitel 6.2.4** zu finden.

Die Bestimmung der Ethanol/Wasser Zusammensetzung des Feedgemisches wurde mit einem portablen Dichtemessgerät (Anton Paar DMA 35n) durchgeführt. Die Umrechnung der Dichte in Gewichtsprozent Ethanol bei 20 °C erfolgte automatisch und konnte direkt abgelesen werden. Im Folgenden wird die zur Bestimmung der Acetaldehyd-Konzentration verwendete Oximtitration vorgestellt.

6.2.4 Oximtitration zur Bestimmung der Acetaldehyd-Konzentration in ethanolischen Lösungen

Allgemeines

Die Oximtitration ist ein gängiges Verfahren zur quantitativen Bestimmung von reaktionsfähigen Aldehyden und Ketonen. Die nachzuweisende Carbonylverbindung wird dabei in der Regel mit einem Überschuss Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) zu dem entsprechenden Oxim umgesetzt. Bei dieser quantitativ verlaufenden Reaktion wird die der Carbonylverbindung äquivalente Menge an Oxoniumionen freigesetzt, welche anschließend durch Titration gegen Natron- oder Kalilauge bestimmt werden kann. Das Reaktionsschema der Oximbildung und die Freisetzung des Oxoniumions sind in der folgenden Abbildung am Beispiel von Acetaldehyd exemplarisch dargestellt.

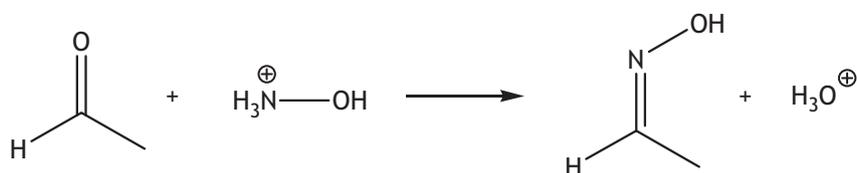


Abb. 6.12: Zugrunde liegende Reaktion der Oximtitration; Freisetzung eines Oxoniumions pro Molekül Aldehyd

Bei den in der Literatur angegebenen Versuchsvorschriften wird beispielsweise Bromphenolblau als Indikator benutzt, der Farbumschlag am Äquivalenzpunkt ist in der Regel jedoch nicht scharf erkennbar und muss subjektiv bestimmt werden. Um dieses Problem zu umgehen wurde die Titration potentiometrisch verfolgt und auf einen Indikator verzichtet.

Versuchsaufbau

Die verwendete Titrationsapparatur und das dazugehörige Messprogramm wurden im Arbeitskreis von Mixa aufgebaut und entwickelt. Sie erlaubte eine automatisierte Zugabe des Titriermittels (NaOH-Maßlösung) und die automatische Aufnahme der Titrationskurve, der Aufbau ist in **Abb. 6.13** schematisch dargestellt. Der angeschlossene Dosimat (Methrom Dosimat E535) war mit einer 20 ml Wechseleinheit ausgestattet und konnte manuell oder computergesteuert bedient werden. Die Zugabeschritte in der computergesteuerten Einstellung lagen bei 0,1 ml. Indem die 20 ml Bürette der Wechseleinheit gegen eine 10 ml Bürette ausgetauscht wurde, konnten die Zugabeschritte auf 0,05 ml verringert werden. Die Zugabe des Titriermittels erfolgte über eine Antidiffusionsspitze, die Ungenauigkeiten durch Tropfenbildung und durch Diffusion des Lösungsmittels in die Titrierlösung verhindern sollte. Als potentiometrische Indikatorelektrode wurde eine Glaselektrode (Metrohm LL Solvothrode) verwendet, die mit einer gesättigten ethanolschen Lithiumchlorid (LiCl)-Lösung gefüllt war. Die pH-Kalibrierung des pH-Meters (WTW pH 525) erfolgte ohne Temperaturfühler mit einer neutralen und einer basischen Pufferlösung, die genaue Vorgehensweise ist in der Gebrauchsanweisung nachzulesen [211]. Bei Bedarf konnte die Messung am pH-Meter auch auf Millivolt (mV) umgestellt werden. Als Maßlösung wurde eine 0,005 molare Natronlauge verwendet.

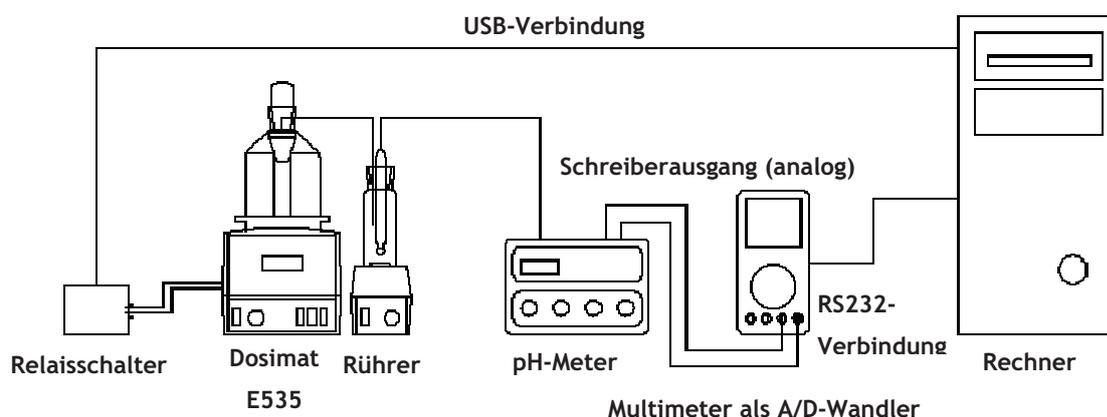


Abb. 6.13: Schematischer Aufbau der automatisierten Titrationsapparatur [212]

Bestimmung der freien Säure von Hydroxylaminhydrochlorid

Die hergestellte Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung (~ 1 N) musste zunächst auf freie Säure hin untersucht werden, die bei der Bestimmung des Aldehydgehaltes zu berücksichtigen gewesen wäre. Dafür wurde eine definierte Menge der $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung gegen Natronlauge titriert. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Lösungen konnte keine freie Säure detektiert werden. Auch $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösungen die älter als ein halbes Jahr waren wiesen keine Spuren freier Säure auf (500 ml Kolben, mit NS29 Plastikstopfen).

Durchführung der Messung

Zur Vorbereitung der Titrationsen wurde die Elektrode gründlich mit destilliertem Wasser gespült und wenn sie länger nicht benutzt worden war für mindestens eine Stunde in destilliertes Wasser getaucht und falls nötig mit neuem Elektrolyten (gesättigte ethanolsche LiCl-Lösung) gefüllt. In der Software wurde neben den Informationen zur untersuchten Probe (Name, Einwaage, etc.) die gewünschte Zugabegeschwindigkeit der NaOH-Maßlösung definiert. Das Säure-Base Gleichgewicht stellte sich erfahrungsgemäß bei den verwendeten Zugabeschritten von 0,05 ml einer 0,005 molaren NaOH-Lösung bei maximaler Rührgeschwindigkeit der zu titrierenden Lösung schnell ein, so dass die höchst mögliche Zugabegeschwindigkeit von 6 Sekunden gewählt werden konnte. Sollte sich das Gleichgewicht nach 6 Sekunden nicht eingestellt haben, wurde die Zugabegeschwindigkeit während der Messung verringert. Der pH-Wert bzw. das Potential der Lösung konnte zur Überprüfung der Gleichgewichtseinstellung auf dem angeschlossenen pH-Meter verfolgt werden. Bei einer Veränderung der Zugabegeschwindigkeit war zu beachten, dass diese nicht im Bereich des Äquivalenzpunktes geändert wurde, da eine Veränderung während der Messung Einfluss auf den Verlauf der Titrationskurve hatte und eine Auswertung erschwerte. Bei dem Befüllen des Dosimaten und vor jeder Messung wurden alle Schläuche auf mögliche Luftblasen untersucht, da sie zu einer Abweichung des tatsächlichen Zugabevolumens führen konnten.

Der zu untersuchende Scavenger wurde anschließend in einem verschließbaren 100 ml Glaszylinder mit vorgelegtem Rührfisch eingewogen, das bevorzugte Verhältnis von Scavenger zu Feed lag bei etwa 0,1 g zu 50 g. Dabei musste darauf geachtet werden, dass das zum Teil sehr elektrostatisch aufgeladene Scavenger Pulver bis auf den Boden des Glaszylinders fiel, um später mit dem Feed in Kontakt zu kommen. Die Zugabe des Feedgemisches mit bekannter Acetaldehyd-Konzentration erfolgte mit einer 50 ml Kunststoffspritze mit aufgesetzter Metallkanüle, die mit einem Innendurchmesser von 1 mm eine schnelle Zugabe gewährleistete. Der zuvor tarierte Glaszylinder wurde direkt nach der Zugabe verschlossen, zur Bestimmung der Feedmenge gewogen und die Lösung für eine definierte Zeit gerührt (30 - 5000 min). Die genaue Rührdauer wurde mit einer Stoppuhr bestimmt. Nach Beendigung der gewünschten Zeit wurde die Suspension aus den Scavenger-Partikeln und dem Feedgemisch mit einer Spritze (üblicherweise 20 ml Einwegspritze) aufgezogen und durch einen PTFE-Spritzenfilter (Porendurchmesser: 0,45 μm) auf drei verschließbare PE-Dosen verteilt. Auf diese Weise konnte jeder Ansatz dreimal vermessen und auf seine Reproduzierbarkeit hin getestet werden. Nach der anschließenden Zugabe der Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung zur Oximierung des Aldehyds und zur Freisetzung der Salzsäure (vorzugsweise 2 - 3 facher molarer Überschuss bezogen auf Acetaldehyd) wurde die verschlossene Dose auf dem Rührbrett für mindestens 30 min (vorzugsweise 1 h) gerührt. Anschließend wurde sie mit destilliertem Wasser aufgefüllt, um ein vollständiges Eintauchen der Elektrode sicherzustellen und das Gemisch gegen Natronlauge titriert. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte manuell mit OriginPro 8G.

Auswertung der Messung

Die Titrationslösungen enthielten entsprechend **Abb. 6.12** die zur gesuchten Acetaldehyd-Konzentration proportionale Menge Salzsäure und den Rest des Überschusses an $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Sie wiesen daher zwei Wendepunkte auf, siehe **Abb. 6.14**. Der erste Wendepunkt entsprach dabei jeweils dem Äquivalenzpunkt (ÄP) der freigewordenen Salzsäure und der zweite dem

Äquivalenzpunkt des im Überschuss zugesetzten $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. In der Regel wurde die Titration jedoch zur Bestimmung der unbekanntenen Acetaldehyd-Konzentration nach dem ersten ÄP abgebrochen.

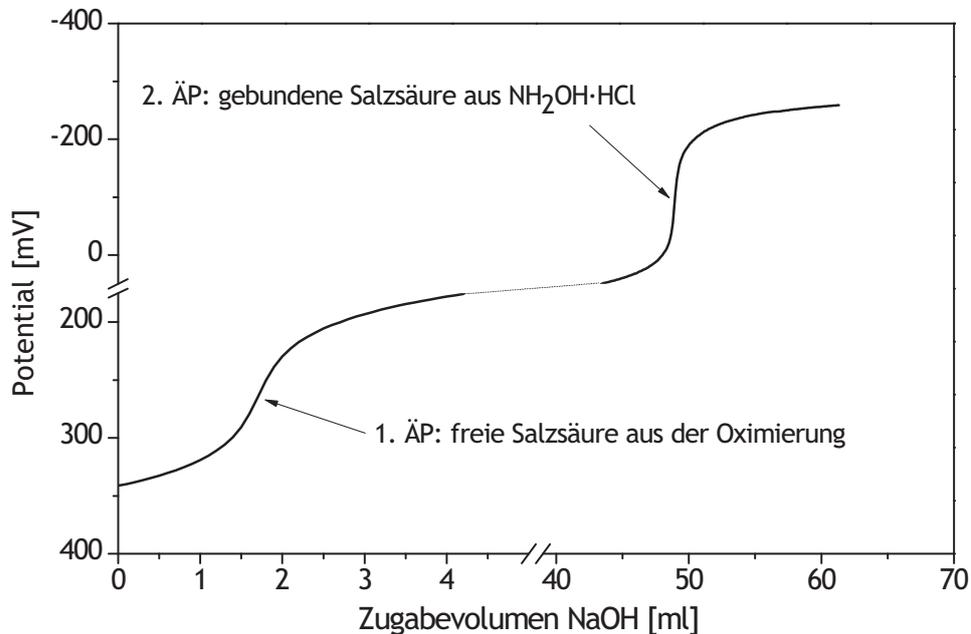


Abb. 6.14: Typischer Kurvenverlauf der Oximtitration

Die Höhe des ersten pH-Sprungs hing von dem Verhältnis der Konzentration der Salzsäure zur Konzentration des restlichen $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ab. $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ reagiert in wässriger Lösung schwach sauer. Nach der Neutralisation der freien Salzsäure (1. ÄP) stellte sich demnach der pH-Wert entsprechend der verbleibenden $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Menge ein. Der ÄP lag daher nicht im Neutralen, wie es für eine Titration von Salzsäure mit Natronlauge üblich wäre, sondern im schwach saurem pH-Wertbereich (pH ~ 4 - 6, je nach $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ Konzentration). Für eine vollständige Oximierung des Acetaldehyds war es jedoch notwendig einen Überschuss an $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ einzusetzen. Dieser wurde jedoch aus genannter Problematik so gering wie möglich gehalten (2-3 facher Überschuss).

Die Bestimmung des Zugabevolumens der NaOH-Lösung bis zum ÄP der Salzsäure erfolgte über die Bildung der zweiten Ableitung der Titrationskurve. Der in der zweiten Ableitung als Nulldurchgang klar zu erkennende ÄP der Kurve konnte so beliebig genau angegeben werden. Aufgrund des nur schwach ausgebildeten pH-Sprungs war jedoch eine direkte Bildung der 2. Ableitung nicht möglich. Der erste Schritt der Auswertung bestand daher in der Bildung eines polynomischen Fits neunter Ordnung, der die Titrationskurven mit einer hohen Genauigkeit wiedergab. Der jeweilige Regressionskoeffizient (R^2) ist in den Auswertungsprotokollen mit aufgeführt, typische Werte lagen über 0,99999. Da der Kurvenverlauf des Fits (und damit auch der Nulldurchgang der 2. Ableitung) prinzipiell davon abhängig war wie weit nach dem ÄP weiter titriert wurde, wurde lediglich der Bereich der Titrationskurve gefittet der $\pm 2,5$ ml NaOH-Zugabe um den ÄP lag. Der ungefähre ÄP konnte zuvor durch die Bildung der ersten

Ableitung der Rohdaten bestimmt werden. Zur Verdeutlichung sind die Ableitungen der Rohdaten und des Fits in **Abb. 6.15** dargestellt.

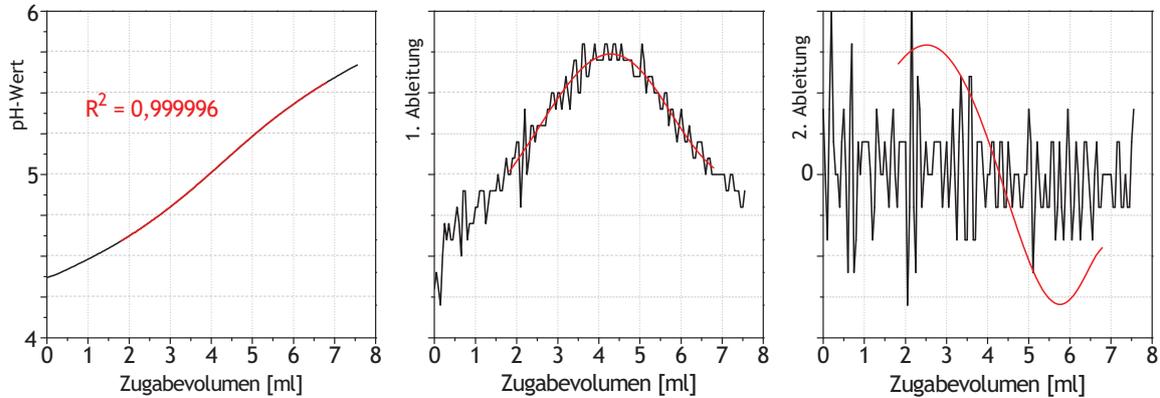


Abb. 6.15: Auswertung der Titrationskurven, links: Titrationskurve, mitte: 1. Ableitung, rechts: 2. Ableitung; — Rohdaten, — polynomischer Fit 9ter Ordnung

Aus dem Verbrauch an Natronlauge konnte anschließend der Aldehydgehalt in der Feedlösung nach der Scavenger Behandlung mit Gleichung **Gl. 6.15** bestimmt werden.

$$n(\text{HCOH})_E = m(\text{Feed})_S \cdot \frac{\text{Titer}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{m(\text{Feed})_T} \quad [\text{mmol}] \quad \text{Gl. 6.15}$$

mit	$n(\text{HCOH})_E$	Stoffmenge Acetaldehyd nach der Scavenger Behandlung [mmol]
	$m(\text{Feed})_S$	Menge Feed die mit dem Scavenger versetzt wurde [g]
	Titer(NaOH)	Konzentration der NaOH-Maßlösung [mol/l]
	$V(\text{NaOH})$	Verbrauch NaOH- Maßlösung [l]
	$m(\text{Feed})_T$	Menge Feed die titriert wurde [g]

Der Acetaldehydgehalt vor der Scavenger Behandlung wurde mit **Gl. 6.16** berechnet:

$$n(\text{HCOH})_A = 1000 \cdot \frac{m(\text{Feed})_S \cdot \text{ppm}(\text{Feed})_A}{M(\text{Acetaldehyd})} \quad [\text{mmol}] \quad \text{Gl. 6.16}$$

mit	$n(\text{HCOH})_A$	Stoffmenge Acetaldehyd vor der Scavenger Behandlung [mmol]
	$m(\text{Feed})_S$	Menge Feed die mit dem Scavenger versetzt wurde [g]
	$\text{ppm}(\text{Feed})_A$	Anteil Acetaldehyd im Feed vor der Scavenger Behandlung [ppm]
	$M(\text{Acetaldehyd})$	Molekularmasse von Acetaldehyd [g/mol]

Einsetzen der Werte aus **Gl. 6.15** und **Gl. 6.16** in **Gl. 6.17** ergibt die gesuchte Kapazität:

$$\text{Kapazität (Scavenger)} = \frac{n(\text{HCHO})_A - n(\text{HCHO})_E}{m(\text{Scavenger})} \quad \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right] \quad \text{Gl. 6.17}$$

mit $n(\text{HCHO})_{A,E}$ Stoffmenge Acetaldehyd im Feed vor (A) und nach (E) der Scavenger Behandlung [mmol]
 $m(\text{Scavenger})$ Einwaage des verwendeten Scavengers [g]

Zur Verdeutlichung ein Beispiel: Angenommen 50 g eines Feedgemisches ($m(\text{Feed})_S$) mit einer Acetaldehyd-Konzentration von 500 ppm ($\text{ppm}(\text{Feed})_A$) werden mit 0,1 g eines Scavengers ($m(\text{Scavenger})$) versetzt. Nach Beendigung der gewünschten Zeit wird die Lösung von dem Scavenger befreit und 5 g dieser Lösung ($m(\text{Feed})_T$) mit Hydroxylaminhydrochlorid versetzt und nach einer Wartezeit von ca. 1 Stunde mit einer 0,005 N (Titer(NaOH)) Natronlauge titriert. Der anschließend bestimmte Äquivalenzpunkt liegt bei 6 ml ($V(\text{NaOH})$). Einsetzen der Werte in Gl. 6.15 ergibt die Stoffmenge Acetaldehyd nach der Scavenger Behandlung:

$$n(\text{HCOH})_E = 50 \text{ g} \cdot \frac{0,005 \text{ mol/l} \cdot 6 \text{ ml}}{5 \text{ g}} = 0,3 \text{ mmol} \quad \text{Gl. 6.18}$$

Mit Gl. 6.16 erhält man die Stoffmenge Acetaldehyd vor der Scavenger Behandlung:

$$n(\text{HCOH})_A = 1000 \cdot \frac{50 \text{ g} \cdot 500 \text{ ppm}}{44,1 \text{ g/mol}} = 0,57 \text{ mmol} \quad \text{Gl. 6.19}$$

Die Kapazität erhält man schließlich durch Einsetzen der Werte in Gl. 6.17:

$$\text{Kapazität (Scavenger)} = \frac{0,57 \text{ mmol} - 0,3 \text{ mmol}}{0,1 \text{ g}} = 2,7 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \quad \text{Gl. 6.20}$$

Fehlerbetrachtung und Fehlerquellen

Zur Überprüfung der Messgenauigkeit der Oximtitration wurde eine eingewogene mit einer titrierten bzw. aus der Titration berechneten Menge Acetaldehyd verglichen. Die ersten durchgeführten Messungen lieferten nur kleine Fehler zwischen theoretischer und gemessener Konzentration an Acetaldehyd. Beispielsweise wurden 16,3315 g einer Feedlösung mit einem theoretischen Acetaldehydgehalt von 815 ppm mit einer 0,1 N Natronlauge bei 0,1 ml Zugabeschritten titriert. Der theoretische Verbrauch sollte entsprechend bei 3,02 ml liegen:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{Feed})_S \cdot \text{ppm}(\text{Feed})_A}{\text{Titer}(\text{NaOH}) \cdot M(\text{Acetaldehyd})} = \frac{16,3315 \text{ g} \cdot 815 \text{ ppm}}{44,1 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol/l}} = 3,02 \text{ ml} \quad \text{Gl. 6.21}$$

Gemessen wurde ein Wert von 3,07 ml entsprechend einem Acetaldehydgehalt von 829 ppm und einer Abweichung von 1,7 %:

$$\text{ppm(Feed)} = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{Acetaldehyd}) \cdot \text{Titer}(\text{NaOH})}{m(\text{Feed})} \cdot 1000$$

Gl. 6.22

$$= \frac{3,07 \text{ ml} \cdot 44,1 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol/l}}{16,3315 \text{ g}} \cdot 1000 = 829 \text{ ppm}$$

Bei der Beurteilung der Messgenauigkeit muss ein möglicher Fehler bei der Einwaage des Acetaldehyds berücksichtigt werden. Um diesen möglichst klein zu halten und ein Verdampfen von Acetaldehyd (Sdp.: 20,4 °C) zu vermeiden, wurde die Ethanol/Wasser Mischung (80 Gew.-% zu 20 Gew.-%) zunächst in einem 100 ml Einhalskolben vorgelegt und mit einem Septum verschlossen, die Einwaage lag bei 61,2137 g. Die Zugabe von 0,0499 g entsprechend 815 ppm (Gl. 6.23) des im Tiefkühlschrank gelagerten Acetaldehyds (Sdp.: 20,4 °C) erfolgte anschließend mit einer Spritze durch ein Septum direkt in die vorgelegte Lösung.

$$\text{ppm(Feed)} = 10^6 \cdot \frac{\text{Einwaage (Acetaldehyd)}}{\text{Einwaage gesamt}}$$

Gl. 6.23

$$= 10^6 \cdot \frac{0,0499 \text{ g}}{(61,2137 + 0,0499) \text{ g}} = 815 \text{ ppm}$$

Aus Erfahrung war die letzte der vier Nachkommastellen der Analysenwaage (Sartorius Extend) jedoch mit einem Fehler behaftet. Zur Verdeutlichung wurde eine PE-Dose zehnmal gewogen, der Mittelwert lag bei 61,6460 g und die Standardabweichung bei 0,0014 g. Dabei wurde die Waage vor den Messungen neu justiert (internes Justiergewicht) und vor jedem Ablesen des Gewichtes zwei bis drei Minuten gewartet bis sich ein konstanter Wert eingestellt hatte. Jedes Mal wenn die PE-Dose von der Wiegefläche genommen wurde, stellte sich die Waage wieder exakt auf Null Gramm ein. Die jeweils gemessenen Gewichte unterschieden sich von Wägung zu Wägung im Mittel um 0,0005 g. Berücksichtigt man diese theoretisch mögliche Abweichung bei der Einwaage des Acetaldehyds, dann ist nicht eindeutig festzustellen gewesen, ob die Titration oder die Einwaage den "wahren" Wert lieferte, da prinzipiell auch die Einwaage mit einem Fehler behaftet ist. Eine Abweichung von $\pm 0,0005$ g bei einer Einwaage von 0,0499 g Acetaldehyd zu 61,2137 g der Feedmischung (entsprechend dem oben genannten Beispiel) ergibt für den berechneten Anteil Acetaldehyd im Feed einem Wert von 815 ± 8 ppm.

Da trotz allem der Fehler bei den betrachteten Konzentrationen im ppm-Bereich sehr klein war, wurden alle übrigen Aldehydkonzentrationen mittels Oximtitration bestimmt und die Methode als einfach und präzise bewertet. Unabhängig von dem eingeschränkten Wägebereich der Analysenwaage von 220 g konnten so auch größere Mengen einer Feed-Maßlösung hergestellt werden. In der Regel wurden ca. 2 kg einer Feedlösung mit ca. 500 ppm hergestellt. Um ein Entweichen der Feedlösung aus der Flasche mit der Zeit zu verhindern und so eine konstante Acetaldehydkonzentration zu gewährleisten, wurde ein spezieller Verschluss verwendet (Premi Screw Cap der Duran Group). Bei der Verwendung von handelsüblichen Verschlüssen

ohne speziellen Dichtungsring wurde ein Abfall der Acetaldehydkonzentration über einen Zeitraum von ca. 4 Monaten beobachtet.

Eine Überprüfung der Messgenauigkeit der Oximtitration wurde anschließend nur noch stichprobenartig durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass ältere Acetaldehyd-Lösungen einen erheblichen Anteil Wasser besaßen. Die eingewogenen Mengen Acetaldehyd lagen daher konstant unter den Werten der Titration. **Abb. 6.16** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer 10 Monate alten Acetaldehydprobe (Lagerung während dieser Zeit bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ im Tiefkühlschrank), die für die Scavenger Experimente verwendet wurde. Das Vorhandensein von Wasser in der Acetaldehyd-Lösung konnte indirekt durch die Anwesenheit des 1,1-Ethandiols (Aldehydhydrat) nachgewiesen werden. Die Gleichgewichtsreaktion zwischen Acetaldehyd und Aldehydhydrat ist ebenfalls in **Abb. 6.16** dargestellt.

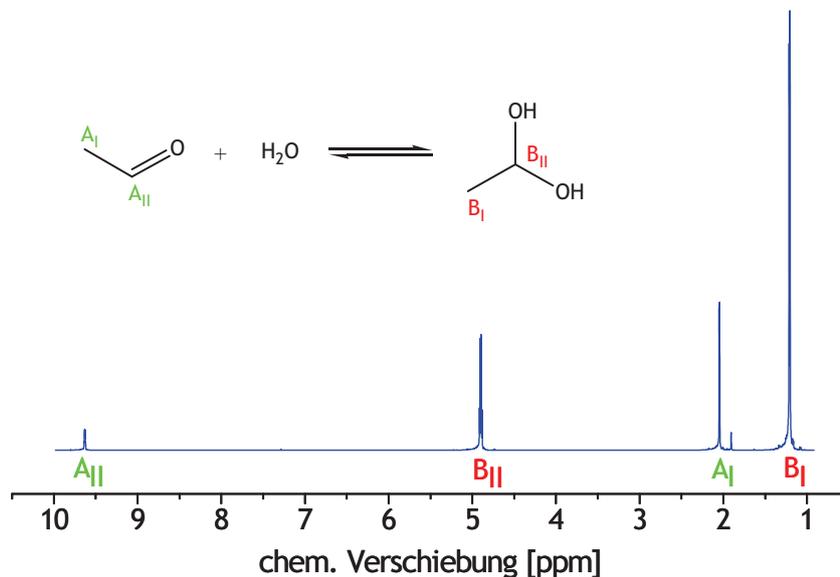


Abb. 6.16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer 10 Monate alten Acetaldehydprobe (Lagerung während der Zeit bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$); Verhältnis der Flächenintegrale jeweils 3 zu 1

Eine exakte Bestimmung des Acetaldehydgehalts setzt voraus, dass die Reaktion zwischen Acetaldehyd und Hydroxylamin-Hydrochlorid entsprechend **Abb. 6.12** quantitativ verläuft. Um dies zu verifizieren, wurde jeweils eine definierte Menge eines Ethanol/Wasser/Acetaldehyd-Gemisches ($4,55\text{ g} \pm 0,15\text{ g}$) mit $160\text{ }\mu\text{l}$ einer 1 N Hydroxylamin-Hydrochlorid Lösung versetzt und für eine bestimmte Zeit gerührt. Unmittelbar nach Ablauf der gemessenen Zeit wurde die jeweilige Lösung mit Wasser verdünnt und sofort gegen Natronlauge titriert ($0,005\text{ N}$ Maßlösung mit $0,05\text{ ml}$ Zugabeschritte). Die Rahmenbedingungen waren daher für alle Ansätze mit Ausnahme der Reaktionsdauer vergleichbar. Die Ergebnisse sind in **Abb. 6.17** graphisch aufgetragen.

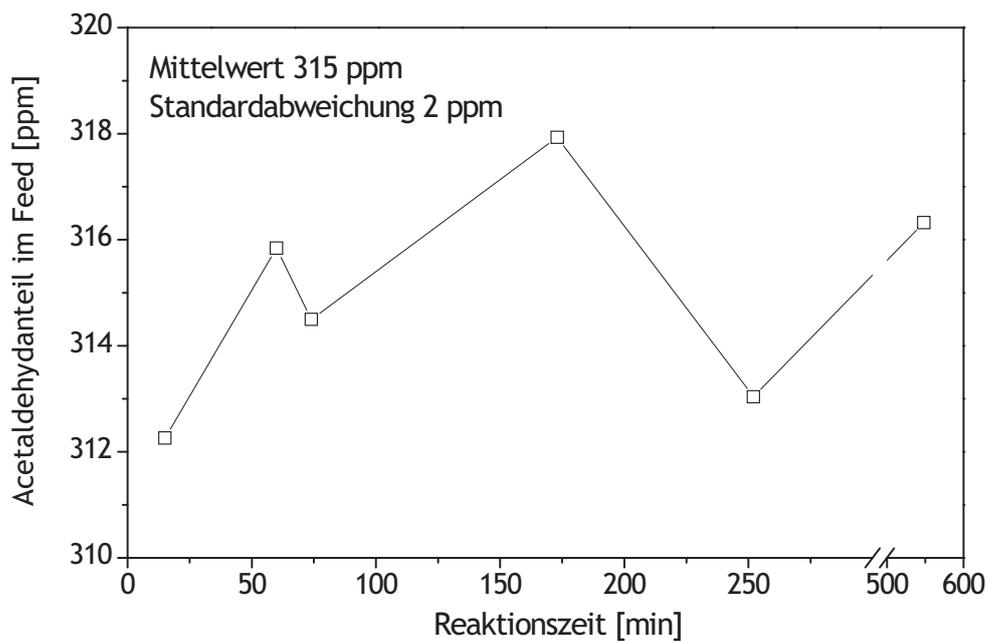


Abb. 6.17: Reproduzierbarkeit der Acetaldehydbestimmung in Abhängigkeit von der Rührdauer der Feed - Hydroxylamin-Hydrochlorid Lösung

Zum einen zeigten diese Ergebnisse, dass die in der geschilderten Form durchgeführte Oximtitration reproduzierbare Ergebnisse mit einer Standardabweichung von 2 ppm lieferte und zum anderen, dass die Oximierung bereits nach 15 min (1. Datenpunkt) scheinbar abgeschlossen war (Bei dem Vergleich zwischen der eingewogenen und durch Oximtitration bestimmten Acetaldehydkonzentration betrug die Rührzeit 30 min).

6.3 Diskussion und Ergebnisse

6.3.1 Theoretische Überlegungen zum molekularen Aufbau der Scavenger

Bei der Verwendung von vernetzten Polyvinylaminpartikeln als nukleophile Polymer-Scavenger ist davon auszugehen, dass die primären Amingruppen, gemäß der in **Abb. 6.6** gezeigten Reaktionsgleichung, mit Acetaldehyd Imine bilden. Die Kapazität der Scavenger sollte daher proportional zur Anzahl freier Amingruppen im Polymer sein. Mit einem Molekulargewicht von 43 g/mol für die Wiederholungseinheiten von PVAm ergibt sich eine Amingruppenkonzentration von 23 mmol/g. Aufgrund der Eigenschaft von PVAm Ammonium-Ionen zu bilden, stehen jedoch nicht alle rechnerisch möglichen Amingruppen in der Ethanol/Wasser Mischung für eine Reaktion mit Acetaldehyd zur Verfügung. In einem Beispiel soll dies verdeutlicht werden.

Abb. 6.18 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum einer aus der verwendeten Lupamin[®] 9095 Lösung isolierten PVAm Probe. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter der Zuhilfenahme des entsprechenden $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrums (siehe Anhang). Das breite Signal bei 3,18 ppm wurde den CH-Gruppen der PVAm- und das bei 3,68 ppm den CH-Gruppen der protonierten PVAm-Wiederholungseinheiten (PVAmH^+) zugeordnet. Den CH_2 -Gruppen des Polymers wurde das breite Signal bei 1,57 ppm zugeordnet. Bestätigt wird die Interpretation des NMR-Spektrums dadurch, dass die Summe der Integrale der CH-Gruppen ($0,65 + 1,35 = 2$), in Übereinstimmung mit der angegebenen Strukturformel, halb so groß ist wie das Integral der CH_2 -Gruppen (Verhältnis 1 : 2).

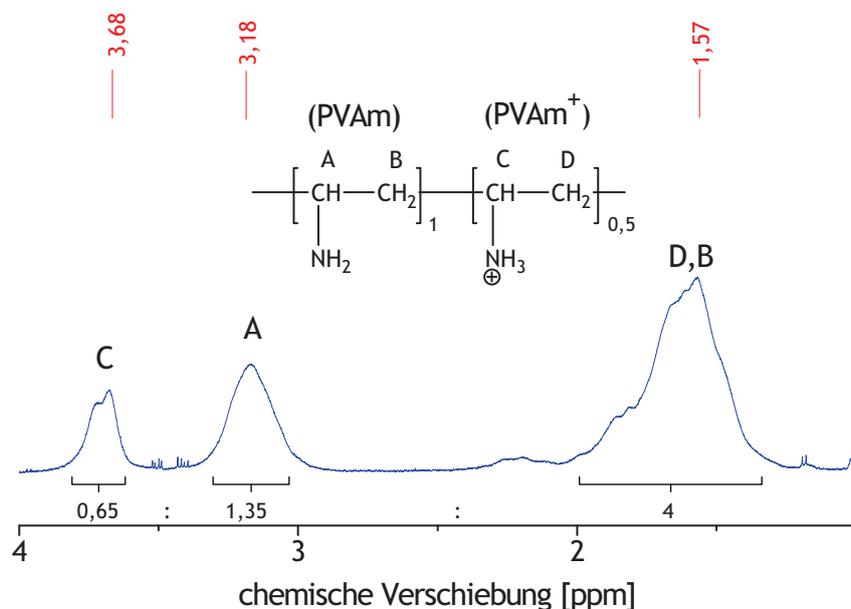


Abb. 6.18: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum einer isolierten PVAm Probe aus der Lupamin[®] 9095 Lösung mit der Koli-Nr. 43808056PO, Lösungsmittel : D_2O (500 MHz)

Die Integrale der CH-Gruppen sind entsprechend der gezeigten Strukturformel (**Abb. 6.18**) proportional zu den Anteilen an Amin- bzw. Ammoniumgruppen im Polymer und stellen daher

eine Möglichkeit dar, auf den Protonierungsgrad des Polymers zu schließen. Dafür muss der Quotient aus dem Integral der PVAmH⁺-Wiederholungseinheiten und der Summe der beiden Integrale der CH-Gruppen gebildet werden:

$$\begin{aligned} \text{Protonierungsgrad [\%]} &= 100 \cdot \frac{\text{Integral (-CH- der PVAmH}^+ \text{- Gruppen)}}{\sum \text{Integral (-CH- Gruppen)}} && \text{Gl. 6.24} \\ &= 100 \cdot \frac{0,65}{1,35 + 0,65} = 33 \% \end{aligned}$$

Die Rechnung ergibt, dass in der untersuchten Probe ca. 33 % der Amingruppen protoniert vorlagen. Die Amingruppenkonzentration lag demnach nur noch bei 15 mmol/g (entsprechend 67 % der rechnerisch möglichen Kapazität von 23 mmol/g).

Neben der Tatsache, dass ein Teil der Amingruppen im PVAm protoniert vorlagen und eine Kapazität von 23 mmol/g daher prinzipiell nicht erreicht werden kann, führt vor allem das steigende Molekulargewicht des Polymers durch die Salzbildung der Amingruppen zu einer drastischen Reduktion der maximal möglichen Kapazität wie das folgende Beispiel verdeutlicht. In Tab. 6.1 sind die Ergebnisse der EDX-Analysen von vier der in dieser Arbeit hergestellten Scavenger-Partikel zusammengefasst.

Tab. 6.1: Zusammenfassung der EDX-Analysen verschiedener Scavenger (5 % vernetzt)

Element	Atom %			
	XLPVAm 5.1	XLPVAm 5.2	XLPVAm 5.3.1	XLPVAm 5.3.2
C	74,0	70,7	72,3	71,6
N	13,3	15,1	10,6	13,4
O	7,7	6,5	6,3	7,7
Na	0,1	1,0	0,1	0,1
P	-	0,2	-	0,3
S	0,2	0,2	0,4	0,4
Cl	4,8	6,4	10,3	6,4
Total	100	100	100	100

Der Anteil von Kohlenstoff und Sauerstoff lag in allen Spektren über und der Anteil von Stickstoff unter den erwarteten Werten: Bei einer 5 %-igen Vernetzung der Amingruppen von PVAm mit Epichlorhydrin liegen die erwarteten prozentualen Anteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff bei 67 %, 31 % und 2 %. Vermutlich wurde bei der Vermessung der Partikel auch ein Teil des Probenhalters bzw. der Unterlage (Klebefolie) mit gemessen, was in der EDX-Spektroskopie nicht unüblich ist. Die prozentualen Anteile dieser Atome konnten daher nicht für die Auswertung herangezogen werden. Ferner überraschten die Anteile von Schwefel und Phosphor, da in keinem der durchgeführten Arbeitsschritte (auch nicht in der von der BASF

angegebenen Herstellungsmethode der Lupamin-Lösung) entsprechende Verbindungen verwendet wurden. Das Verhältnis der Werte für Stickstoff und Chlor (Chlorid) passte jedoch ins Bild, wenn man davon ausgeht, dass ein Großteil der Ammoniumgruppen im PVAm als Chlorid-Salz vorlag (Stickstoff und Chlor waren keine Bestandteile des Probenhalters bzw. der Klebefolie [51]). Auf diese Weise würde sich das Molekulargewicht des Polymers und damit automatisch die theoretisch erreichbare Kapazität ändern (Angabe der Kapazität in Millimol Acetaldehyd pro Gramm Scavenger). Mit einem Molekulargewicht von 35,45 g/mol besitzt ein Chlorid-Ion bereits ca. 82 % des Molekulargewichtes einer PVAm Wiederholungseinheit (43 g/mol) und ist aus diesem Grund nicht zu vernachlässigen. Der Anteil an Polyvinylammoniumchlorid (PVAmH⁺Cl⁻)-Wiederholungseinheiten ließ sich anschließend, entsprechend Gleichung Gl. 6.25, aus dem prozentualen Verhältnis von Chlor zu Stickstoff bestimmen. Unter der Annahme, dass auch Natriumchlorid in den Proben vorhanden war, wurden die gemessenen prozentualen Anteile Natrium zuvor von den Anteilen Chlor abgezogen.

$$\text{Anteil PVAm}^+\text{Cl}^- [\%] = 100 \cdot \frac{\text{Atom \% (Cl)} - \text{Atom \% (Na)}}{\text{Atom \% (N)}} \quad \text{Gl. 6.25}$$

Mittelt man die erhaltenen Werte (XLPVAm 5.1: 35 %, XLPVAm 5.2: 36 %, XLPVAm 5.3.2: 47 %), ergibt sich ein Anteil von 39 % PVAmH⁺Cl⁻-Wiederholungseinheiten. Auf jede PVAm Wiederholungseinheit folgen dementsprechend im Mittel 0,64 PVAmH⁺Cl⁻-Wiederholungseinheiten. Berücksichtigt man die jeweiligen Anteile im Polymer, ergibt sich entsprechend Gl. 6.26 ein neues mittleres Molekulargewicht von ca. 94 g/mol und eine theoretisch mögliche Kapazität von ca. 10,7 mmol/g.

$$M(\text{PVAm})_{\text{neu}} = \text{Anteil (PVAm)} \cdot M(\text{PVAm}) + \text{Anteil (PVAmH}^+\text{Cl}^-) \cdot M(\text{PVAmH}^+\text{Cl}^-) \\ = 1 \cdot 43,07 \text{ g/mol} + 0,64 \cdot 79,02 \text{ g/mol} = 93,64 \text{ g/mol} \quad \text{Gl. 6.26}$$

mit	$M(\text{PVAm})_{\text{neu}}$	Molekulargewicht von PVAm-Co- PVAmH ⁺ Cl ⁻
	$\text{Anteil}(\text{PVAm})/(\text{PVAmH}^+\text{Cl}^-)$	Anteil von PVAm-/ PVAmH ⁺ Cl ⁻ Wiederholungseinheiten im Polymer
	$M(\text{PVAm})/(\text{PVAmH}^+\text{Cl}^-)$	Molekularmasse der Wiederholungseinheit von PVAm/ PVAmH ⁺ Cl ⁻

Nicht berücksichtigt wurden bei dieser Rechnung die Werte von XLPVAm 5.3.1. Hier lieferte die EDX-Analyse etwa gleich viele Stickstoffatome wie Chloratome (10,6 Atom% zu 10,2 Atom%), was bedeuten würde, dass das Polymer nahezu vollständig als Ammoniumchlorid-Salz vorgelegen hätte. Eine vollständige Protonierung von Polyvinylamin gelingt jedoch nur bei stark saurem pH-Wert (siehe Abb. 6.4). Die Werte für XLPVAm 5.3.1 erscheinen vor diesem Hintergrund fragwürdig und wurden daher nicht berücksichtigt.

Weiterhin sind bei der Beurteilung der Kapazität die nicht hydrolysierten Formamidgruppen des PVAm zu berücksichtigen gewesen, die laut Herstellerangaben einen Anteil von bis zu 10 %

ausmachen können. Die typischen Amidschwingungen (Amid-1- und Amid-2-Bande bei 1700 cm^{-1} und 1550 cm^{-1}) im IR-Spektrum eines nur teilverseiften Polyvinylamins konnten in einer isolierten PVAm-Probe aus der in dieser Arbeit verwendeten Lupamin-Lösung jedoch nicht gefunden werden und auch in dem entsprechenden NMR-Spektrum konnte keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Bei den in Frage kommenden Signalen bei $8,37\text{ ppm}$ und $7,86\text{ ppm}$ handelt es sich vermutlich um Formiate der Lupamin-Lösung (die Spektren sind im Anhang zu finden, **Kapitel 8.8**). Der Anteil an möglicherweise verbleibenden Formamidgruppen war daher nur sehr gering.

Die Vernetzung mit Epichlorhydrin führt zur Bildung von sekundären Amingruppen (siehe **Abb. 6.8**), die aufgrund des positiven induktiven Effektes der Alkylgruppen prinzipiell eine höhere Reaktivität als die der primären Amingruppen besitzen. In diesem Zusammenhang sind jedoch sterische Effekte zu berücksichtigen, die sich durch den Austausch der Wasserstoffatome durch die Methylengruppe des Epichlorhydrins ergeben. Des Weiteren ist es möglich, dass einige Amingruppen nach der Vernetzung räumlich abgeschirmt sein können und das Polymerrückgrat dadurch in seiner konformativen Beweglichkeit eingeschränkt wird.

Zu einer weiteren Abweichung zwischen der theoretisch möglichen und der gemessenen Kapazität kann der thermische Abbau des Polymers während der Trocknung des Hydrogels führen. Eine thermisch induzierte Abspaltung von Ammoniak, analog zur Dehydratisierung von Polyvinylalkohol, ist während der Trocknung nicht gänzlich auszuschließen gewesen.

Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren ist zu verstehen gewesen, dass die erzielten Kapazitäten, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, deutlich von den theoretisch möglichen Kapazitäten abwichen. Die genaue Zusammensetzung der Scavenger könnte nach den oben gemachten Überlegungen durch die in **Abb. 6.19** gezeigte Strukturformel wiedergegeben werden.

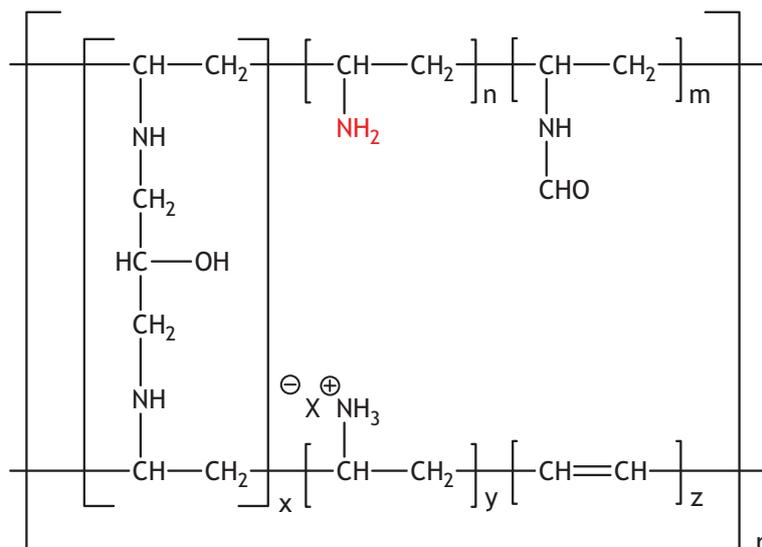


Abb. 6.19: Vermuteter molekularer Aufbau der hergestellten Scavenger (mit $X = \text{OH}$ oder Cl)

Die genannten Faktoren führen zu einer Reduktion der möglichen Kapazität. Zu berücksichtigen war jedoch auch, dass die untersuchten Scavenger einen Restgehalt an Wasser besaßen. Eine

Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurde nicht durchgeführt, um einem thermischen Abbau der Amingruppen vorzubeugen. Der Restwassergehalt von verschiedenen 5 % vernetzten Scavengern wurde mit Hilfe von DSC-Messungen bestimmt. Diese Methode lieferte keine exakten Ergebnisse, mit ihrer Hilfe ist es jedoch möglich gewesen den Wasseranteil abschätzen zu können. Dazu wurden die untersuchten Scavenger mit einer einheitlichen Heizrate von 15 °C pro Minute im Temperaturbereich von -25 °C bis 200 °C aufgeheizt. **Abb. 6.20** zeigt exemplarisch das DSC-Spektrum von XLPVAm 5.1, weitere Aufnahmen sind im Anhang zu finden.

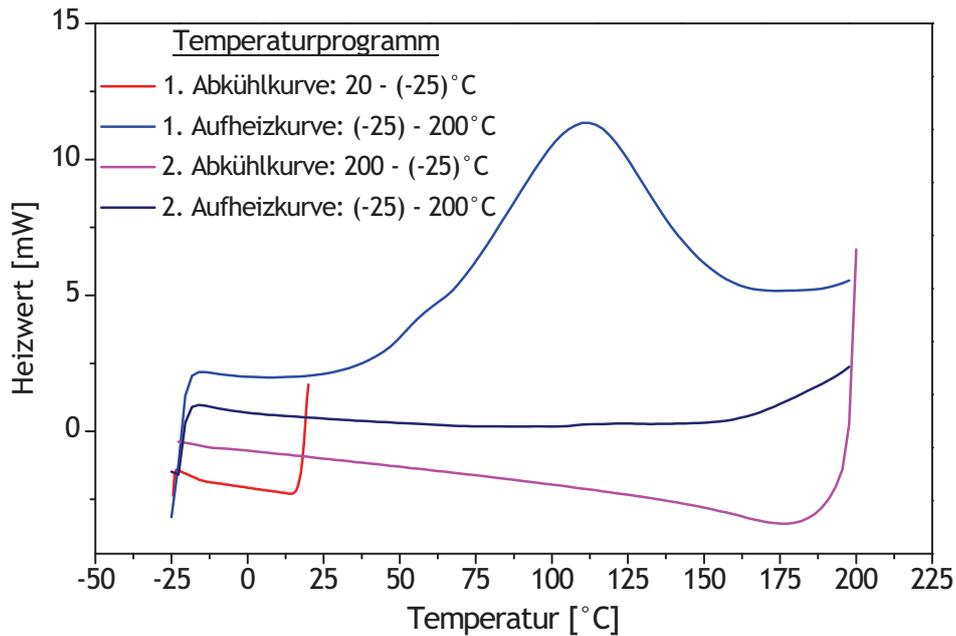


Abb. 6.20: DSC-Spektrum von XLPVAm 5.1 (Heizrate: 15 °C/min)

Das in allen DSC-Spektren beobachtete endotherme Ereignis der 1. Aufheizkurve wurde der Verdampfung des Restwassergehaltes zugeordnet. Das Ausbleiben eines Kristallisationspeaks und das Verdampfen über einen großen Temperaturbereich wies darauf hin, dass das Wasser stark an die Polymerketten gebunden war (in der Literatur wird absorbiertes Wasser, das einen Schmelzpunkt unterhalb von 0 °C besitzt “freezing bound water“ und wenn es keinen Schmelzpunkt bis -73 °C aufweist “non-freezing bound water“ genannt [213]). Die Bestimmung des Flächenintegrals des Verdampfungspeaks wurde mit Hilfe des “Impuls-Fit Assistenten“ von OriginPro 8G durchgeführt. Dazu wurde die gemessene Heizleistung in Milliwatt (mW) gegen die Messzeit in Sekunden (s) aufgetragen. Aus dem Integral konnte dementsprechend die Wärmemenge (in Millijoule, J = mW·s) bestimmt werden, die für das Verdampfen des Restwassergehaltes der Scavenger notwendig war. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Einwaage erhielt man die benötigte Verdampfungswärme in Joule pro Gramm (J/g). Die Umrechnung in Gew.-% Wasser erfolgte zur Vereinfachung mit der Verdampfungswärme von Wasser bei 100 °C (2258 J/g [61]), entsprechend den ungefähren Maxima der Verdampfungspeaks. Die Ergebnisse sind in **Tab. 6.2** aufgeführt.

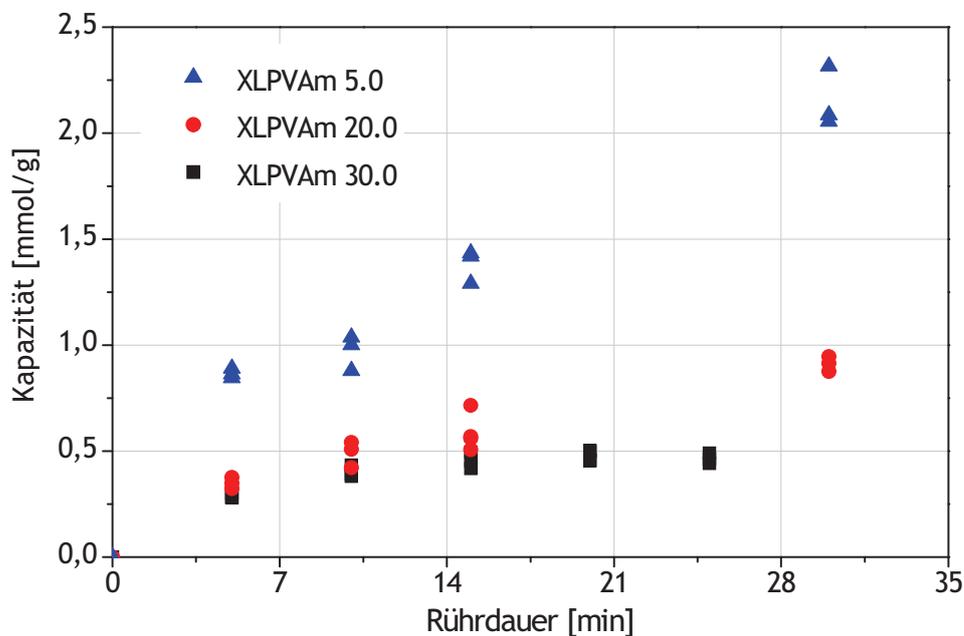
Tab. 6.2: DSC-Daten zur Bestimmung des Restwassergehaltes 5 % vernetzter Scavenger, Heizrate: 15 °C/min

Scavenger	Einwaage [mg]	Integral [mJ]	Integral normalisiert [J/g]	Anteil H ₂ O [Gew.-%]
XLPVAm 5.1	8,95	1866	208	9
XLPVAm 5.2	6,27	1528	244	11
XLPVAm 5.3.1	5,72	933	163	7
XLPVAm 5.3.2	7,54	1285	170	8

Im Durchschnitt enthielten die Scavenger entsprechend den Auswertungen der DSC-Spektren einen Wassergehalt von etwa 9 Gew.-%. Bei den im Folgenden vorgestellten Kapazitätswerten wurde dieser Anteil nicht berücksichtigt, die Kapazitätswerte wurden direkt auf die gemessene Einwaage bezogen.

6.3.2 Abhängigkeit zwischen Kapazität und Vernetzungsgrad

Die Abhängigkeit zwischen dem Vernetzungsgrad und der Kapazität ist in **Abb. 6.21** dargestellt. Aufgetragen ist die Kapazität gegen die Rührdauer des Scavengers in der jeweiligen Feedlösung. Man erkennt eine deutliche Abnahme der Kapazität mit zunehmendem Vernetzungsgrad.

**Abb. 6.21:** Zunahme der Kapazität mit abnehmendem Vernetzungsgrad, dargestellt sind jeweils 3 Messungen einer Rührzeit von 5, 20 und 30 % vernetzten Scavengern (XLPVAm 5.0, XLPVAm 20.0 und XLPVAm 30.0)

Während der 30 % vernetzte Scavenger (XLPVAm 30.0) bereits nach 15 min scheinbar seine maximale Beladung von ca. 0,47 mmol/g erreichte, stiegen die Kapazitäten der 20 % und 5 %

vernetzten Scavenger (XLPVAm 20.0 und XLPVAm 5.0) mit der Rührdauer weiter an. XLPVAm 5.0 erreichte bereits nach 5 min eine Kapazität von 0,86 mmol/g, während mit XLPVAm 20.0 ein vergleichbarer Wert erst nach 30 min erzielt werden konnte.

Bei den für die dargestellten Messungen verwendeten Scavengern wurden die Nebenkomponten der Lupamin-Lösung vermutlich nicht vollständig entfernt. Eine Überprüfung auf verbleibende Nebenkomponten mit Silbernitrat, wie in **Kapitel 6.2.2** beschrieben, wurde bei der Herstellung nicht durchgeführt. Dies spielt für die gezeigte Abhängigkeit der Kapazität von der Vernetzungsdichte nur eine untergeordnete Rolle, wirkt sich jedoch auf die maximal erreichbare Kapazität aus und wird an dieser Stelle der Vollständigkeit halber angemerkt, siehe auch **Kapitel 6.3.4**.

Eine Abhängigkeit zwischen Vernetzungsdichte und Kapazität der Scavenger wurde auch durch die Bestimmung der maximalen Kapazitäten von XLPVAm 20.0 und XLPVAm 5.0 bestätigt. In **Abb. 6.22** ist die Kapazität der Scavenger gegen die Rührdauer über einen Zeitraum von mehr als 68 Stunden aufgetragen.

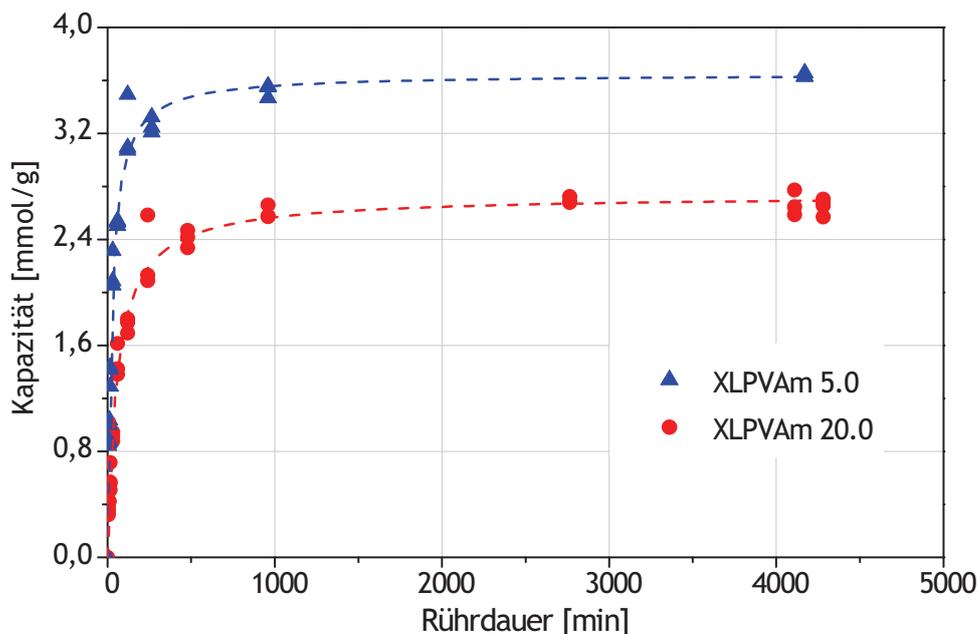


Abb. 6.22: Vergleich der maximalen Kapazität von 5 % und 20 % vernetzten Scavengern (XLPVAm 5.0 und XLPVAm 20.0)

Der 20 % vernetzte Scavenger erreichte eine maximale Beladung von ca. 2,7 mmol/g und lag damit bereits, relativ zu kommerziell erhältlichen Scavengern, in einem konkurrenzfähigen Bereich. Eine weitere Steigerung konnte mit dem 5 % vernetzten Scavenger erzielt werden, der eine maximale Kapazität von ca. 3,6 mmol/g erreichte.

Die Messungen zeigten jedoch auch, dass um die Kapazität der Scavenger voll auszunutzen zu können, sehr lange Rührzeiten von ca. 45 h (2700 min) mit XLPVAm 20.0 und ca. 28 h (1700 min) mit XLPVAm 5.0 notwendig waren. Verantwortlich für die langen Rührzeiten war vor allem die rapide Abnahme der Filterleistung nachdem bereits 80 bis 90 % der maximalen Kapazität erreicht waren, siehe **Tab. 6.3**. Besonders effektiv, im Bezug auf die pro Zeiteinheit

erreichten Kapazitäten, waren die Scavenger hingegen in den ersten Minuten nach der Zugabe zur Feedmischung. Nach etwa 54 min erreichte XLPVAm 20.0 bereits 50 % seiner maximalen Kapazität und XLPVAm 5.0 in der gleichen Zeit sogar schon 70 % seiner maximalen Kapazität. Die Hälfte seiner maximalen Kapazität erreichte XLPVAm 5.0 bereits nach 23 min.

Tab. 6.3: Gegenüberstellung der prozentual erreichten Kapazität und der dafür benötigten Rührzeit der Scavenger/Feed-Mischung (die prozentualen Anteile wurden über den Fit der Kurven berechnet)

Kapazität [%]	Rührzeit [min]	
	<u>XLPVAm 20.0</u>	<u>XLPVAm 5.0</u>
0	0	0
10	6	3
20	14	6
30	23	10
40	36	15
50	54	23
60	80	34
70	123	53
80	206	90
90	427	198
100	2700	1700

Die Ergebnisse zeigten, dass niedrige Vernetzungsgrade zu höheren Kapazitäten führten und dass diese auch schneller erreicht wurden, d.h. kürzere Rührzeiten notwendig waren.

Die Schwierigkeit in der Herstellung niedrig vernetzter Scavenger auf der Basis von PVAm lag in dem steigendem Quellungsverhalten und der abnehmenden Festigkeit des entstehenden Hydrogels mit sinkendem Vernetzungsgrad. Speziell die Wasch- und Filtrationsschritte wurden dadurch erschwert. Das Quellungsverhalten konnte durch die thermische Vorbehandlung des Hydrogels vor den Wasch- und Filtrationsschritten zwar eingeschränkt werden, für die weiteren Untersuchungen bezüglich der nukleophilen Eigenschaften von vernetzten PVAm Partikeln wurde jedoch ein Kompromis zwischen der zu erreichenden Kapazität und einer weitestgehend unkomplizierten Herstellung des Scavengers gewählt. Geringere Vernetzungsgrade als 5 % wurden im Rahmen dieser Arbeit daher nicht untersucht, stattdessen wurden weitere Untersuchungen auf die 5 % vernetzten Scavenger beschränkt.

6.3.3 Abhängigkeit von der Korngröße und anderen Faktoren

Nachdem die Effektivität vernetzter PVAm Partikel zur Entfernung von Acetaldehyd aus Ethanol/Wasser Mischungen belegt und ein Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad und der Kapazität gefunden wurde, folgten Kapazitätsmessungen in Abhängigkeit von der Korngröße der eingesetzten Scavenger. Sollte die Reaktion zwischen den freien Amingruppen der XLPVAm Partikel und dem Acetaldehyd vor allem an der Oberfläche stattfinden, würde man einen Anstieg der Kapazität mit abnehmender Partikelgröße erwarten. Das hergestellte Scavenger-Pulver wurde für diese Messungen in 6 verschiedene Korngrößenverteilungen eingeteilt:

- > 460 μm
- 460 - 125 μm
- 125 - 63 μm
- 63 - 45 μm
- 45 - 32 μm
- < 32 μm

Die Kapazität der jeweiligen Fraktion wurde nach 60 min Rührzeit in einer 537 ppm Acetaldehyd-haltigen Lösungen bestimmt, die Ergebnisse sind in **Abb. 6.23** zusammengefasst.

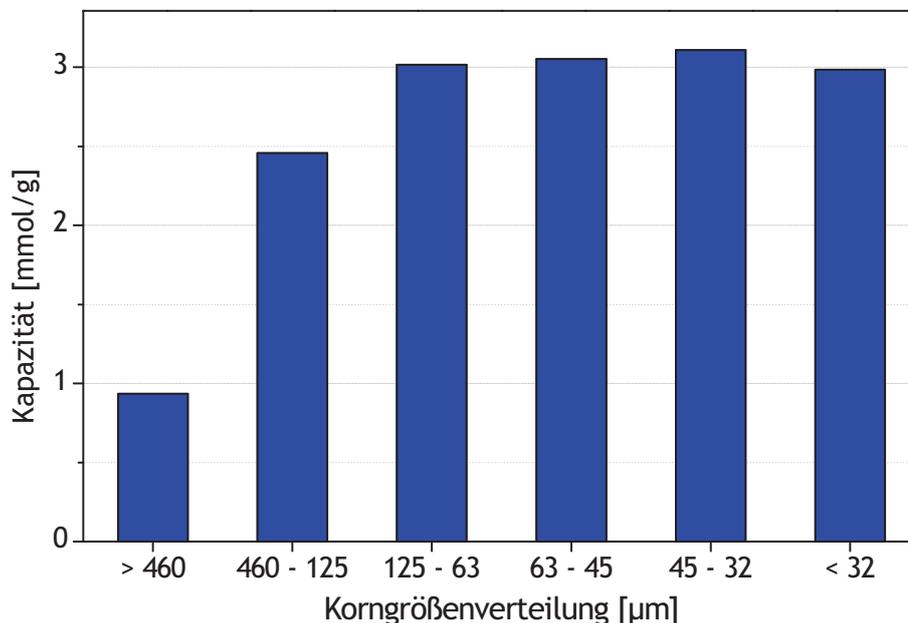


Abb. 6.23: Abhängigkeit zwischen Korngrößenverteilung und Kapazität nach jeweils 60 min Rührzeit eines zu 5 % vernetzten Scavengers (XLPVAm 5.2)

Für die Fraktionen mit den größeren Korngrößen (> 460 μm und 460 - 125 μm) wurden nach 60 min Rührzeit die kleinsten Kapazitäten gemessen. Die Kapazität nahm zunächst mit abnehmender Korngröße zu, wie **Abb. 6.23** zu entnehmen ist. Sie erreichte jedoch bei einer Korngrößenverteilung zwischen 125 - 63 μm einen maximalen Wert von etwa 3 mmol/g, der auch bei der Verwendung von Partikeln < 32 μm nicht überschritten wurde. Es gibt daher einen

Einfluss der Korngröße auf die Kapazität, die Werte sprechen jedoch eher nicht dafür, dass der Acetaldehyd hauptsächlich auf der Oberfläche der Scavenger gebunden wurde. Die in Abbildung **Abb. 6.24** dargestellten Messungen bestätigten diese Schlussfolgerung. Aufgetragen sind die bestimmten Kapazitäten gegen die Rührdauer der beiden Fraktionen $> 460 \mu\text{m}$ und $125 - 63 \mu\text{m}$ des XLPVAm 5.2 über einen Zeitraum von etwa 2800 min (56 Stunden). Die in **Abb. 6.23** dargestellte geringere Kapazität der größeren Scavenger-Partikel ($> 460 \mu\text{m}$ und $460 - 125 \mu\text{m}$) ist unter Berücksichtigung der in **Abb. 6.24** gezeigten Messungen demnach lediglich auf einen geringeren Anstieg der Kapazität mit der Zeit zurückzuführen und nicht auf eine grundsätzlich geringere (maximale) Kapazität.

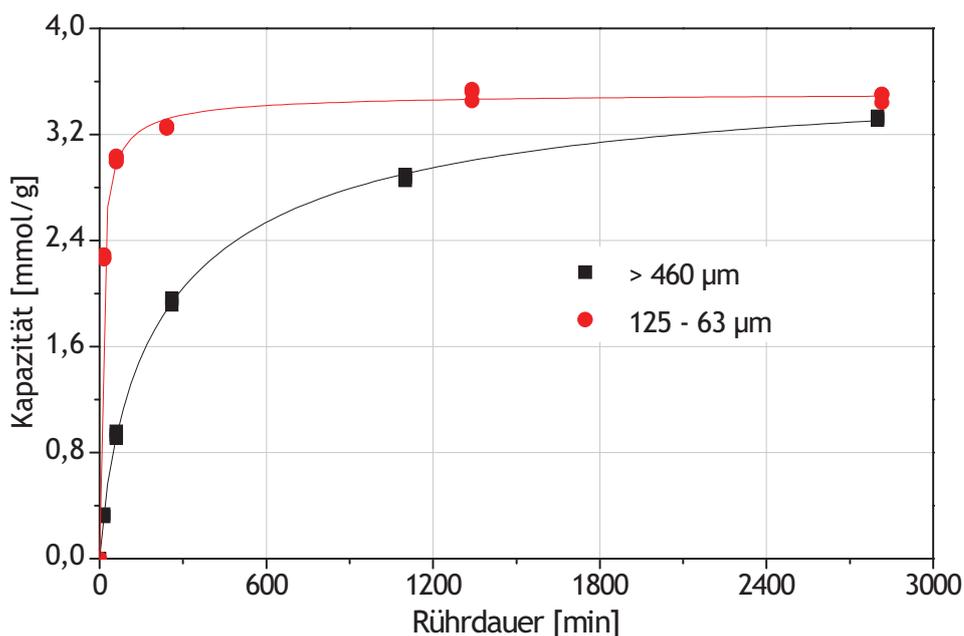


Abb. 6.24: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Kapazität von unterschiedlich großen Partikeln des gleichen Scavengers, XLPVAm 5.2

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen ergibt sich folglich, dass die maximale Kapazität der untersuchten Scavenger nicht von der Korngröße sondern von der Rührdauer abhängig war. Dieser Sachverhalt kann dadurch erklärt werden, dass die groben Partikel eine längere Zeit benötigen um vollständig aufzuquellen und so eine längere Rührdauer notwendig ist, um den Acetaldehyd-Molekülen die Diffusion zu den freien Amingruppen der XLPVAm-Partikel zu ermöglichen. Der eigentliche Quellvorgang erfolgt von außen nach innen. Das heißt, dass zunächst die Hülle der Partikel aufquillt und im Inneren ein Kern zurückbleibt, der noch nicht für die Reaktion mit Acetaldehyd zur Verfügung steht. Mit der Zeit nimmt die Dicke der gequollenen Hülle zu, bis der feste Kern nach einer bestimmten Zeit verschwindet, siehe **Abb. 6.25**.

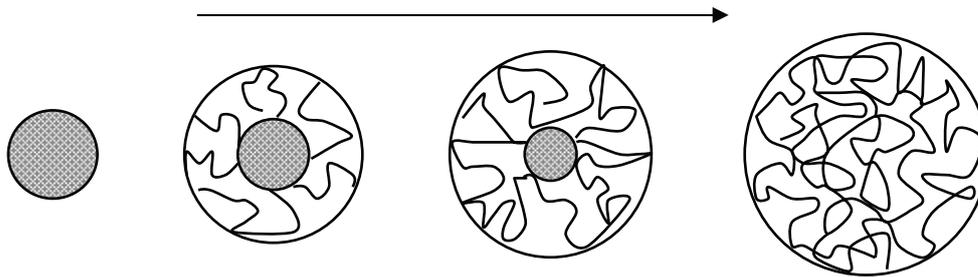


Abb. 6.25: Schematische Darstellung des Quellungsvorgangs vernetzter Polymer-Partikel, Zeichnung nach [42]

Nach diesem Modell waren die bis zu 125 μm großen Partikel nach 60 min bereits vollständig aufgequollen und erreichten daher in dieser Zeit die gleichen Kapazitäten (siehe **Abb. 6.23**), während die über 125 μm großen Partikel nach 60 min vermutlich noch nicht vollständig aufgequollen waren und ein Teil der freien Amingruppen nicht für die Reaktion mit Acetaldehyd zur Verfügung stand.

6.3.4 Einfluss der Scavengerherstellung auf die Reproduzierbarkeit

Bei dem Versuch die bis hierhin vorgestellten Daten zu reproduzieren fiel auf, dass die Kapazitäten nicht nur vom Vernetzungsgrad abhängen, sondern auch davon, wie das Scavenger-Pulver nach der Herstellung aufgereinigt wurde. Um es von den Fremdkomponenten der Lupamin-Lösung vollständig entfernen zu können, waren wiederholte Wasch- und Filtrationsschritte notwendig, wie sich bei der Überprüfung des Filtrats auf Chloride mit Silbernitrat zeigte. Scavenger die nicht vollständig salzfrei waren wiesen bei gleichem Vernetzungsgrad eine höhere Kapazität auf als die Scavenger, die vollständig von den Fremdsalzen befreit wurden. Dieses Verhalten war bezogen auf die maximal erreichte Kapazität innerhalb einer Fehlertoleranz von etwa 3 % reproduzierbar, wie ein Vergleich von jeweils 2 unabhängig hergestellten Scavengern zeigte, siehe **Abb. 6.26**.

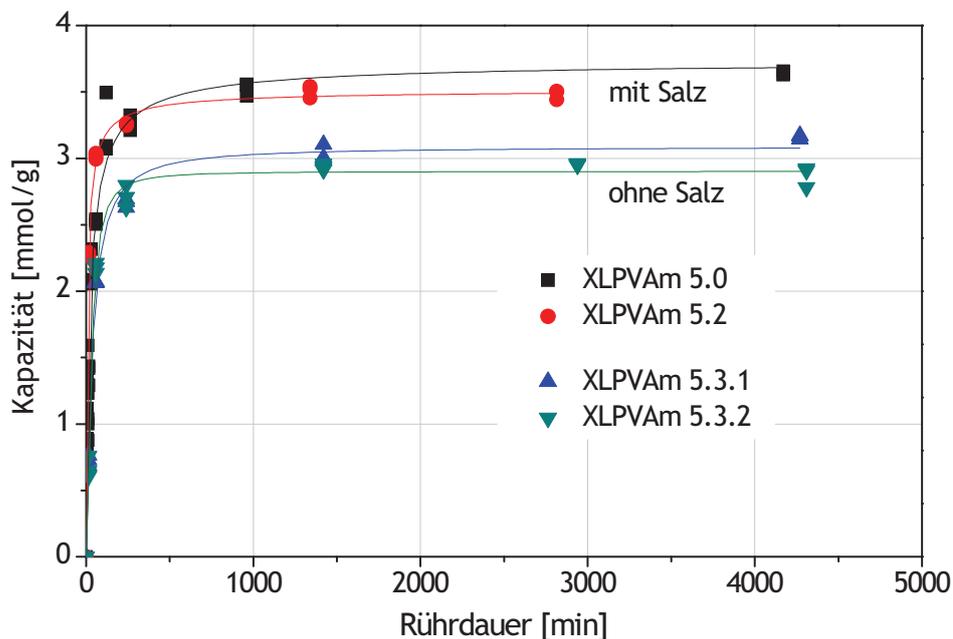


Abb. 6.26: Vergleich und Reproduzierbarkeit der erreichten Kapazitäten von jeweils zwei unterschiedlich aufgereinigten Scavengern (Korngrößenverteilung jeweils 125 - 63 μm)

Mit den salzfreien Scavenger-Partikeln konnte eine Kapazität von etwa 3 bis 3,2 mmol/g erreicht werden, wohingegen mit den salzhaltigen Scavengern eine Kapazität von 3,5 bis 3,6 mmol/g gemessen wurde.

Abb. 6.27 zeigt exemplarisch die REM-Aufnahme von XLPVAm 5.2 als salzhaltigen und von XLPVAm 5.3.2 als salzfreien Scavenger. Rein visuell konnten keine Unterschiede festgestellt werden, die auf die unterschiedliche Kapazität hätten schließen können. Die Partikel unterschieden sich kaum voneinander, sie waren weitestgehend unporös und besaßen entsprechend des verwendeten Laborsiebes eine relativ einheitliche Korngrößenverteilung. Salzartige Ablagerungen konnten in keiner Aufnahme beobachtet werden.

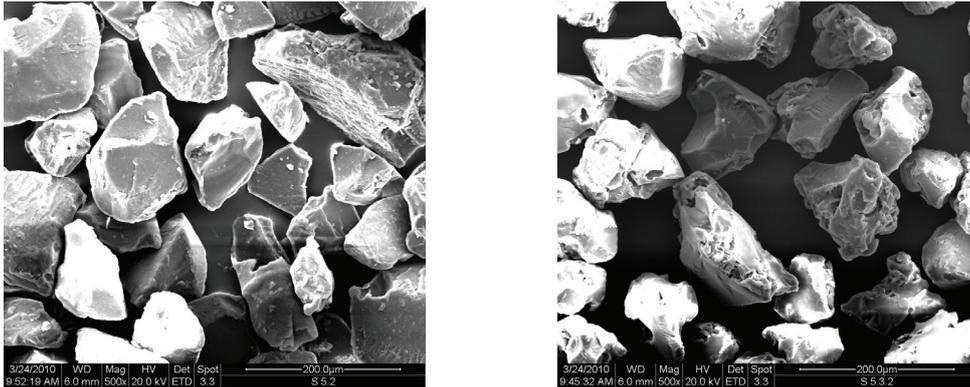


Abb. 6.27: REM-Aufnahmen von zwei 5 % vernetzten Scavengern mit einer Korngrößenverteilung von 125 - 63 µm (links: XLPVAm 5.2, rechts: XLPVAm 5.3.2)

Neben der Bestimmung der maximalen Kapazitäten wurden erneut korngößenabhängige Kapazitätsmessungen der Scavenger/Feed Mischungen nach jeweils 60 min Rührzeit aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Form eines Balkendiagramms in Abb. 6.28 dargestellt. Die Werte für die "salzfreien" und die "salzhaltigen" Scavenger wurden jeweils gemittelt, die resultierenden Standardabweichungen sind als Fehlerbalken kenntlich gemacht.

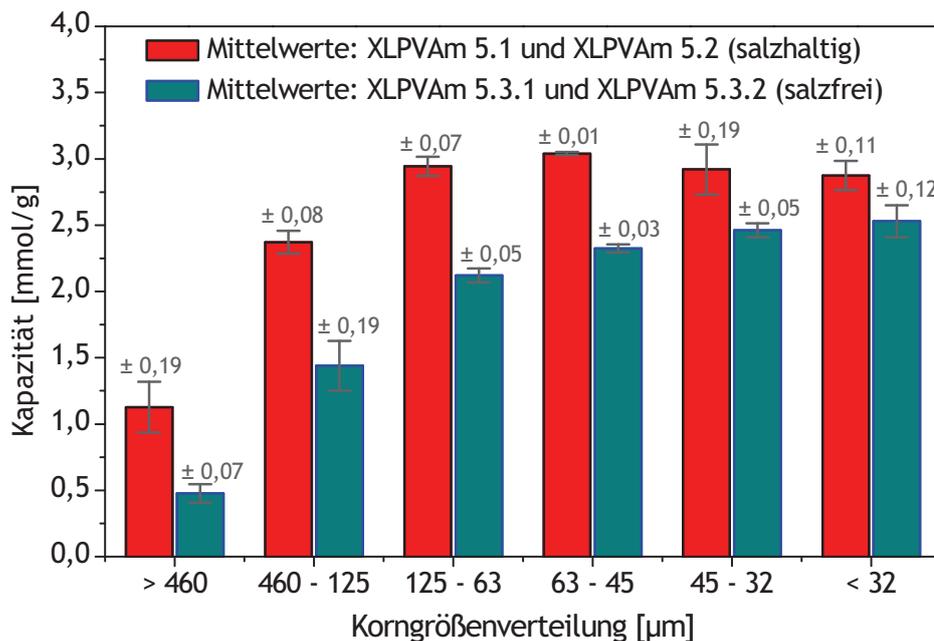


Abb. 6.28: Reproduzierbarkeit und Vergleich zwischen salzhaltigen (XLPVAm 5.3.1 und 5.3.2) und salzfreien (XLPVAm 5.1 und 5.2) Scavengern in Abhängigkeit von der Korngröße

Die Messungen lieferten ebenfalls kleinere Kapazitätswerte für die "salzfreien" Scavenger. Sie besaßen daher nicht nur die kleineren maximalen Kapazitäten, sondern auch die geringere Filtergeschwindigkeit. Es soll an dieser Stelle jedoch daraufhin gewiesen werden, dass eine Kapazität von 3 mmol/g im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Scavengern immer noch ein sehr gutes Ergebnis darstellt, siehe Kapitel 6.1.2.

Wie der Abbildung auch zu entnehmen ist, war die Reproduzierbarkeit der Daten stark von der Korngröße abhängig. Zum einen lag es vermutlich daran, dass die untersuchten Scavenger sich innerhalb einer Fraktion in der Korngrößenverteilung unterschieden. Dies galt vor allem für die Fraktionen mit einer relativ breiten Korngrößenverteilung ($> 460 \mu\text{m}$ und $460 - 125 \mu\text{m}$), bei diesen Fraktionen lagen die Standardabweichungen zum Teil bei bis zu $0,19 \text{ mmol/g}$. Die ebenfalls relativ großen Standardabweichungen der kleineren Fraktionen ($45 - 32 \mu\text{m}$ und $< 32 \mu\text{m}$) von bis zu $0,19 \text{ mmol/g}$ sind vermutlich auf die schwierigere Handhabung der elektrostatischen Partikel zurückzuführen und demnach eventuell durch Einwiegefehler zu erklären. Zusammenfassend sprechen die Ergebnisse für eine bevorzugte Verwendung von Partikeln mit einer mittleren Korngröße, da sie ausgesprochen kleine Standardabweichungen von $0,01$ bis $0,07 \text{ mmol/g}$ aufwiesen und in der Rührzeit von 60 min vergleichbare Kapazitäten erreichten wie die der kleineren Fraktionen.

Die Differenz in den Kapazitätswerten der salzhaltigen und salzfreien Scavenger konnte abschließend nicht geklärt werden. Möglicherweise führte die Anwesenheit an restlichen Formiaten zu einer Reduktion der bei der Oximierung des Acetaldehyds entstehenden Salzsäure. Dies würde zu einem scheinbar geringeren Acetaldehydgehalt in der titrierten Lösung führen und im Umkehrschluss zu einer höheren Kapazität. In diesem Zusammenhang sind jedoch weitere Messungen erforderlich, um die genaue Ursache der Abweichung abschließend klären zu können. Unabhängig von der obigen Fragestellung sind die restlichen Salze der Scavenger prinzipiell unerwünscht, da sie ihrerseits zu einer Verunreinigung der behandelten Lösungen führen würden. Speziell in einem möglichen Einsatz der Scavenger in der Entfernung von Schadstoffen aus Bioethanol-Destillaten ist die Freisetzung von Elektrolyten zu vermeiden. Wie in **Kapitel 4.1.4** ausgeführt können auch geringe Salzkonzentrationen zu einer Verminderung der Trennleistung der eingesetzten hydrophilen Membranen führen (siehe Salzeffekt und Fouling).

6.3.5 Potential von XLPVAm in der Bioethanolherstellung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Scavenger auf der Basis von Polyvinylamin weisen, relativ zu kommerziellen Scavengern, hohe Kapazitäten auf und sind äußerst unkompliziert und einfach herzustellen. Die Rohprodukte (PVAm und Epichlorhydrin) sind im Tonnenmaßstab erhältlich und die Preise liegen weit unterhalb vergleichbarer kommerzieller Scavenger. Zum Vergleich: 5 g eines aldehydselektiven Scavengers kosten etwa zwischen 60 und 200 Euro, 1 kg der Lupamin® 9095 Lösung dagegen nur knapp 2 Euro (bei einer Abnahme von mindestens 100 kg, [214]) entsprechend ca. 80 g eines XLPVAm 5.3.1 oder 5.3.2. Die Grundvoraussetzungen für eine industrielle Verwendung der Scavenger in der Bioethanolproduktion sind daher gegeben.

Angenommen, die Scavenger müssten in der Bioethanolproduktion jede Stunde zehn Tonnen Bioethanol mit einem Anteil von 100 ppm Acetaldehyd (entsprechend 1 kg oder 22,88 mol Acetaldehyd) aufreinigen, dann wären bei einer theoretisch erreichbaren Kapazität von 3 mmol/g folglich ca. 7,68 kg Scavenger erforderlich. Eine relativ große Menge, wenn man die Scavenger anschließend entsorgen müsste. Prinzipiell sollte es jedoch kein Problem darstellen die Scavenger mit einer verdünnten Mineralsäure schnell wieder reaktivieren zu können, da die Iminbindung säurelabil ist. Nikolayev und Bondarenko geben für die Hydrolyse von verschiedenen Polyvinyliminen mit einer 0,1 N Salzsäure eine Reaktionsdauer von 90 - 120 min an (bei Raumtemperatur) [208].

7 Literatur

- [1] D. Katarzynski, Pervaporation komplexer Aromaten am Beispiel von Naphthalin/n-Decan-Mischungen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (2008)
- [2] M. Lamers, Steuerung der Trenneigenschaften polymerer Membranen durch supramolekulare Komplexbildung mit Cyclodextrinen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (2007)
- [3] A. Kamm, Synthese und Charakterisierung von Block- und Copolymermembranen zur Auftrennung von Aromaten/Aliphaten-Mischungen, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, (2005)
- [4] F. Pithan, Neuartige Copolyimidmembranen für die Pervaporation zum Einsatz in der Aromaten/Aliphaten-Trennung und der Prozesswasseraufbereitung, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, (2003)
- [5] H. Ford, Ford Predicts Fuel from Vegetation, New York Times, Sept. 20, S. 24, (1925)
- [6] <http://www.epa.gov/air/caa/>, (September 2010)
- [7] <http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g30819b40j.pdf>, (September 2010)
- [8] O. J. Sanchez and C. A. Cardona, Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks, *Bioresource Technology*, 99, (2008) 5270-5295
- [9] <http://ebio.org/product.php>, (September 2010)
- [10] <http://ebio.org/EUmarket.php>, (September 2010)
- [11] http://www.lab-biokraftstoffe.de/Zahlen_2009.html, (Februar 2010)
- [12] <http://ebio.org/overview.php>, (September 2010)
- [13] http://de.wikipedia.org/wiki/Treibhausgas#cite_note-4, (September 2010)
- [14] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, (2007)
- [15] J. Zaldivar, J. Nielsen and L. Olsson, Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, (2001) 17-34
- [16] P. Alvira, E. Tomas-Pejo, M. Ballesteros and M. J. Negro, Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresource Technology*, 101, (2010) 4851-4861
- [17] D. R. Keshwani and J. J. Cheng, Switchgrass for bioethanol and other value-added applications: A review, *Bioresource Technology*, 100, (2009) 1515-1523
- [18] F. M. Girio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, S. Marques and R. Bogel-Lukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresource Technology*, 101, (2010) 4775-4800
- [19] F. Lipnizki, Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry, *Desalination*, 250, (2010) 1067-1069
- [20] B. Santek, G. Gwehenberger, M. I. Santek, M. Narodoslowsky and P. Horvat, Evaluation of energy demand and the sustainability of different bioethanol production processes from sugar beet, *Resources Conservation and Recycling*, 54, (2010) 872-877
- [21] M. Pfeffer, W. Wukovits, G. Beckmann and A. Friedl, Analysis and decrease of the energy demand of bioethanol-production by process integration, *Applied Thermal Engineering*, 27, (2007) 2657-2664

- [22] P. Kaparaju, M. Serrano, A. B. Thomsen, P. Kongjan and I. Angelidaki, Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept, *Bioresource Technology*, 100, (2009) 2562-2568
- [23] M. T. Agler, M. L. Garcia, E. S. Lee, M. Schlicher and L. T. Angenent, Thermophilic anaerobic digestion to increase the net energy balance of corn grain ethanol, *Environmental Science & Technology*, 42, (2008) 6723-6729
- [24] T. Senn, Die Produktion von Bioethanol als Treibstoff unter dem Aspekt der Energie-, Kosten- und Ökobilanz, *ForschungsVerbund Erneuerbare Energien, FVS Fachtagung*, (2003)
- [25] H. Kreipe, *Getreide- und Kartoffelbrennerei*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, (1981) 102-106
- [26] S. Kim and B. E. Dale, Environmental aspects of ethanol derived from no-tilled corn grain: nonrenewable energy consumption and greenhouse gas emissions, *Biomass & Bioenergy*, 28, (2005) 475-489
- [27] P. Côté, G. Noel and S. Moore, The Chatham demonstration: From design to operation of a 20 m³/d membrane-based ethanol dewatering system, *Desalination*, 250, (2010) 1060-1066
- [28] P. Côté, C. Roy, N. Bernier, M. Schwartz, M. Kazmir and R. Shamash, Field demonstration of the Siftek™ membrane for ethanol production, *Fuel Ethanol Workshop*, St-Louis, (June 26-29, 2007)
- [29] P. A. Kober, Pervaporation, Perstillation and Percrystallization (Reprinted from the *Journal of the American-Chemical-Society*, Vol 39, Pg 944, 1917), *Journal of Membrane Science*, 100, (1995) 61-64
- [30] A. H. Ballweg, H. E. A. Brüscke, W. H. Schneider, G. F. Tüsel, K. W. Böddeker and A. Wenzlaff, Pervaporation membranes, an economical method to replace conventional dehydration and rectification columns in ethanol distilleries, *Proceedings of the Fifth International Alcohol Fuel Technology Symposium*, Auckland, New Zealand, (May, 1982) 97-106
- [31] F. Lipnizki, R. W. Field and P. K. Ten, Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics, *Journal of Membrane Science*, 153, (1999) 183-210
- [32] U. Sander and P. Soukup, Design and Operation of a Pervaporation Plant for Ethanol Dehydration, *Journal of Membrane Science*, 36, (1988) 463-475
- [33] G. Guerreri, Membrane Alcohol Separation Process - Integrated Pervaporation and Fractional Distillation, *Chemical Engineering Research & Design*, 70, (1992) 501-508
- [34] J. Kaschemekat, B. Barbknecht and K. W. Böddeker, Concentration of Ethanol by Pervaporation, *Chemie Ingenieur Technik*, 58, (1986) 740-742
- [35] A. Jonquieres, R. Clement, P. Lochon, J. Neel, M. Dresch and B. Chretien, Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *Journal of Membrane Science*, 206, (2002) 87-117
- [36] <http://www.nedalcoalcohol.de/absolutierung.html>, (September 2010)
- [37] N. Wynn, Pervaporation comes of age, *Chemical Engineering Progress*, 97, (2001) 66-72
- [38] P. D. Chapman, T. Oliveira, A. G. Livingston and K. Li, Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 318, (2008) 5-37
- [39] Sulzer, *Chemtech Broschure, Pervaporation and Vapor Permeation Technology*, (2010)
- [40] P. Gomez, R. Aldaco, R. Ibanez and I. Ortiz, Modeling of pervaporation processes controlled by concentration polarization, *Computers & Chemical Engineering*, 31, (2007) 1326-1335
- [41] N. N. Li, A. G. Fane, W. S. W. Ho and T. Matsuura, *Advanced membrane technology and applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2008)
- [42] M. Barth, *Entwicklung neuer hochbeladener Trägermaterialien für die organische Festphasensynthese auf der Basis von vernetztem Polyethylenimin (Ultraharze)*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2004)

- [43] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2nd Edition, (2004)
- [44] S. P. Nunes and K.-V. Peinemann, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2006)
- [45] K. Ohlrogge and K. Ebert, *Membranen*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (Weinheim 2006)
- [46] J. G. Wijmans and R. W. Baker, The Solution-Diffusion Model - a Review, *Journal of Membrane Science*, 107, (1995) 1-21
- [47] J. G. Wijmans and R. W. Baker, A Simple Predictive Treatment of the Permeation Process in Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 79, (1993) 101-113
- [48] H. J. Huang, S. Ramaswamy, U. W. Tschirner and B. V. Ramarao, A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Separation and Purification Technology*, 62, (2008) 1-21
- [49] R. W. Baker, J. G. Wijmans and Y. Huang, Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data, *Journal of Membrane Science*, 348, (2010) 346-352
- [50] J. G. Wijmans, Process performance = membrane properties plus operating conditions, *Journal of Membrane Science*, 220, (2003) 1-3
- [51] persönliche Mitteilung des Mess-Operators, Dipl.-Ing. Smail Boukercha, Universität Duisburg-Essen, (März 2010)
- [52] C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol Properties and Applications*, John Wiley and sons, (1972)
- [53] K. Weissermel and H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH Weinheim, 5. Auflage, (1998)
- [54] E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone and R. Solaro, Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials, *Progress in Polymer Science*, 28, (2003) 963-1014
- [55] Friedlan.Hn, H. E. Harris and Pritchar.Jg, Structure-Property Relationships of Poly(Vinyl Alcohol) .1. Influence of Polymerization Solvents and Temperature on Structure and Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Derived from Poly(Vinyl Acetate), *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry*, 4, (1966) 649-6
- [56] Murahash.S, S. Nozakura, M. Sumi and Matsumur.K, Preparation and Some Properties of Highly Stereoregular Poly(Vinyl Alcohol)s, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 4, (1966) 59-6
- [57] J. F. Kenney and G. W. Willcockson, Structure-Property Relationships of Poly(Vinyl Alcohol) .3. Relationships between Stereoregularity Crystallinity and Water Resistance in Poly(Vinyl Alcohol), *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry*, 4, (1966) 679-698
- [58] S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi and K. Matsumoto, The Preparation and Some Properties of Highly Stereoregular Poly(Vinyl Alcohol)s, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 4, (1966) 59-63
- [59] N. A. Peppas, Infrared Spectroscopy of Semicrystalline Poly(vinyl alcohol) Networks, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 178, (1977) 595-601
- [60] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza and A. A. P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Materials Science and Engineering C*, 28, (2008) 539-548
- [61] CD Römpp Chemie Lexikon, Multimedia Version 2.00, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1995)
- [62] C. K. Yeom and K. H. Lee, Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde, *Journal of Membrane Science*, 109, (1996) 257-265

- [63] T. Q. Nguyen, A. Essamri, R. Clement and J. Neel, Synthesis of Membranes for the Dehydration of Water-Acetic Acid Mixtures by Pervaporation .1. Polymer Material Selection, Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, 188, (1987) 1973-1984
- [64] T. Q. Nguyen, A. Essamri, P. Schaetzel and J. Neel, Synthesis of Membranes for the Dehydration of Water Acetic-Acid Mixtures by Pervaporation .2., Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, 194, (1993) 1157-1168
- [65] J. Lu, Q. Nguyen, L. Z. Zhou, B. H. Xu and Z. H. Ping, Study of the role of water in the transport of water and THF through hydrophilic membranes by pervaporation, Journal of Membrane Science, 226, (2003) 135-143
- [66] K. S. V. K. Rao, M. C. S. Subha, M. Sairam, N. N. Mallikarjuna and T. M. Aminabhavi, Blend membranes of chitosan and poly(vinyl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran, Journal of Applied Polymer Science, 103, (2007) 1918-1926
- [67] M. C. Burshe, S. A. Netke, S. B. Sawant, J. B. Joshi and V. G. Pangarkar, Pervaporative dehydration of organic solvents, Separation Science and Technology, 32, (1997) 1335-1349
- [68] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang and Z. L. Xie, Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes, Progress in Polymer Science, 34, (2009) 969-981
- [69] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos and J. M. Perena, Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol), Polymer, 41, (2000) 9265-9272
- [70] B. Han, J. Li, C. Chen, C. Xu and S. R. Wickramasinghe, Effects of degree of formaldehyde acetal treatment and maleic acid crosslinking on solubility and diffusivity of water in PVA membranes, Chemical Engineering Research & Design, 81, (2003) 1385-1392
- [71] K. J. Kim, S. B. Lee and N. W. Han, Effects of the Degree of Cross-Linking on Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Membranes, Polymer Journal, 25, (1993) 1295-1302
- [72] L. C. E. Struik, Physical aging in amorphous polymers and other materials, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, (1978)
- [73] R. Recio, L. Palacio, P. Pradanos, A. Hernandez, A. E. Lozano, A. Marcos, J. G. de la Campa and J. de Abajo, Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes - Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity, Journal of Membrane Science, 293, (2007) 22-28
- [74] D. Cangialosi, H. Schut, A. van Veen and S. J. Picken, Positron annihilation lifetime spectroscopy for measuring free volume during physical aging of polycarbonate, Macromolecules, 36, (2003) 142-147
- [75] C. M. Laot, E. Marand, B. Schmittmann and R. K. P. Zia, Effects of cooling rate and physical aging on the gas transport properties in polycarbonate, Macromolecules, 36, (2003) 8673-8684
- [76] B. W. Rowe, S. J. Pas, A. J. Hill, R. Suzuki, B. D. Freeman and D. R. Paul, A variable energy positron annihilation lifetime spectroscopy study of physical aging in thin glassy polymer films, Polymer, 50, (2009) 6149-6156
- [77] Y. Huang, X. Wang and D. R. Paul, Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation, Journal of Membrane Science, 277, (2006) 219-229
- [78] C. Zhou, T. S. Chung, R. Wang and S. H. Goh, A governing equation for physical aging of thick and thin fluoropolyimide films, Journal of Applied Polymer Science, 92, (2004) 1758-1764
- [79] P. H. Pfromm and W. J. Koros, Accelerated Physical Aging of Thin Glassy Polymer-Films - Evidence from Gas-Transport Measurements, Polymer, 36, (1995) 2379-2387
- [80] Y. Huang, Physical aging of thin glassy polymer films, Dissertation, University of Texas at Austin, (2005)
- [81] C. K. Yeom, J. G. Jegal and K. H. Lee, Characterization of relaxation phenomena and permeation behaviors in sodium alginate membrane during pervaporation separation of ethanol-water mixture, Journal of Applied Polymer Science, 62, (1996) 1561-1576

- [82] J. Jegal and K. H. Lee, Chitosan membranes crosslinked with sulfosuccinic acid for the pervaporation separation of water/alcohol mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, (1999) 671-675
- [83] Y. J. Fu, S. W. Hsiao, C. C. Hu, K. R. Lee and J. Y. Lai, Prediction of long-term physical aging of poly(methyl methacrylate) membranes for gas separation, *Desalination*, 234, (2008) 51-57
- [84] Y. J. Fu, S. W. Hsiao, C. C. Hu, H. Z. Qui, K. R. Lee and J. Y. Lai, Effect of physical aging on sorption and permeation of small molecules in polyimide membranes, *Desalination*, 234, (2008) 58-65
- [85] C. C. Hu, Y. J. Fu, S. W. Hsiao, K. R. Lee and J. Y. Lai, Effect of physical aging on the gas transport properties of poly(methyl methacrylate) membranes, *Journal of Membrane Science*, 303, (2007) 29-36
- [86] I. Pinnau, C. G. Casillas, A. Morisato and B. D. Freeman, Long-term permeation properties of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes in hydrocarbon-vapor environment, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 35, (1997) 1483-1490
- [87] J. P. Jia and G. L. Baker, Cross-linking of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes using bis(aryl azides), *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 36, (1998) 959-968
- [88] J. R. Gonzalez-Velasco, J. A. Gonzalez-Marcos and C. Lopez-Dehesa, Pervaporation of ethanol-water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) membranes, *Desalination*, 149, (2002) 61-65
- [89] X. Y. Wang, F. T. Willmore, R. D. Raharjo, X. C. Wang, B. D. Freeman, A. J. Hill and I. C. Sanchez, Molecular simulations of physical aging in polymer membrane materials, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, (2006) 16685-16693
- [90] R. Y. M. Huang and Y. Wei, Pervaporation with Latex Membranes .2. Pervaporation Properties and Aging Effect, *Journal of Membrane Science*, 87, (1994) 257-266
- [91] R. Y. M. Huang and Y. Wei, Pervaporation with Latex Membranes .3. Sorption and Pervaporation Properties - a Comparison between Latex and Solvent-Cast Membranes, *Journal of Membrane Science*, 89, (1994) 9-21
- [92] Y. Wei and R. Y. M. Huang, Effect of Film Aging on the Pervaporation Properties of Latex Membranes, *Separation Science and Technology*, 30, (1995) 981-992
- [93] Y. Wei and R. Y. M. Huang, Pervaporation with Latex Membranes .1. Latex Membrane Preparation and Characterization, *Journal of Membrane Science*, 82, (1993) 27-42
- [94] B. J. Holland and J. N. Hay, The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer*, 43, (2002) 2207-2211
- [95] H. M. Zhu, X. G. Jiang, J. H. Yan, Y. Chi and K. F. Cen, TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, (2008) 1-9
- [96] Y. Tsuchiya and K. Sumi, Thermal Decomposition Products of Poly(Vinyl Alcohol), *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry*, 7, (1969) 3151-&
- [97] B. J. Holland and J. N. Hay, The thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer*, 42, (2001) 6775-6783
- [98] C. David, Chapter 1 Thermal Degradation of Polymers, *Comprehensive Chemical Kinetics*, 14, (1975) 1-173
- [99] W. J. Koros, Y. H. Ma and T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes, *Pure and Applied Chemistry*, 68, (1996) 1479-1489
- [100] B. Maltzahn, Design und Modellierung eines integrierten Bioprozesses zur Produktion natürlicher Aromastoffe, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (2005)
- [101] Y. Mori and T. Inaba, Ethanol-Production from Starch in a Pervaporation Membrane Bioreactor Using *Clostridium-Thermohydrosulfuricum*, *Biotechnology and Bioengineering*, 36, (1990) 849-853

- [102] A. G. Fadeev, M. M. Meagher, S. S. Kelley and V. V. Volkov, Fouling of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes in pervaporative recovery of butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth, *Journal of Membrane Science*, 173, (2000) 133-144
- [103] F. Lipnizki, S. Hausmanns, G. Laufenberg, R. Field and B. Kunz, Use of pervaporation/bioreactor hybrid processes in biotechnology, *Chemie Ingenieur Technik*, 70, (1998) 1587-1595
- [104] A. G. Fadeev, S. S. Kelley, J. D. McMillan, Y. A. Selinskaya, V. S. Khotimsky and V. V. Volkov, Effect of yeast fermentation by-products on poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] pervaporative performance, *Journal of Membrane Science*, 214, (2003) 229-238
- [105] E. Drioli, S. Zhang and A. Basile, On the coupling effect in pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 81, (1993) 43-55
- [106] M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, On the Mechanism of Separation of Ethanol Water Mixtures by Pervaporation .1. Calculations of Concentration Profiles, *Journal of Membrane Science*, 17, (1984) 289-307
- [107] H. I. Shaban, Pervaporation separation of water from organic mixtures, *Separation and Purification Technology*, 11, (1997) 119-126
- [108] C. Dotremont, S. V. d. Ende, H. Vandommele and C. Vandecasteele, Concentration polarization and other boundary layer effects in the pervaporation of chlorinated hydrocarbons, *Desalination*, 95, (1994) 91-113
- [109] F. Lipnizki, S. Hausmanns and R. W. Field, Influence of impermeable components on the permeation of aqueous 1-propanol mixtures in hydrophobic pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 228, (2004) 129-138
- [110] K. W. Böddeker, G. Bengtson and E. Bode, Pervaporation of low volatility aromatics from water, *Journal of Membrane Science*, 53, (1990) 143-158
- [111] D. Shah, D. Bhattacharyya, A. Ghorpade and W. Mangum, Pervaporation of Pharmaceutical Waste Streams and Synthetic Mixtures Using Water Selective Membranes, *Environmental Progress*, 18, (1999) 21-29
- [112] V. N. Lebedeva, G. I. Distler and Y. I. Kortukova, A Study of the crystallization of polyvinylalcohol films, *Vysokomol. soyed.*, 10, (1967) 2076-2082
- [113] R. Smolinski, Thermoanalytische und Infrarotspektroskopische Untersuchungen am System PVA/Borsäure, Dissertation, Universität Dortmund, (2003)
- [114] K. Shibatani and K. Fujii, Reaction of Poly(Vinyl Alcohol) with Formaldehyde and Polymer Stereoregularity - Model Compounds, *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry*, 8, (1970) 1647-1656
- [115] T. Clavey, Process intensification with pervaporation to the production of acetates - Pilot study, *Chemie Ingenieur Technik*, 81, (2009) 1583-1590
- [116] J. H. Kim, B. R. Min, K. B. Lee, J. G. Won and Y. S. Kang, Coordination structure of various ligands in crosslinked PVA to silver ions for facilitated olefin transport, *Chemical Communications*, (2002) 2732-2733
- [117] J. M. Gohil, A. Bhattacharya and P. Ray, Studies on the cross-linking of poly(vinyl alcohol), *Journal of Polymer Research*, 13, (2006) 161-169
- [118] H. Tadokoro, S. Seki and I. Nitta, The Crystallinity of Solid High Polymers .1. The Crystallinity of Polyvinyl Alcohol Film, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 28, (1955) 559-564
- [119] T. Graham, On the adsorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 32, (1866) 401-420
- [120] R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings and F. C. Martin, Separation of liquid mixtures by permeation, *Industrial and Engineering Chemistry* 53, (1961) 45-50

- [121] K. Huber, Pervaporation von Reinflüssigkeiten und binären Gemischen durch Membranen von Polybutylenterephthalat im Glasübergangsbereich, Herbert Utz Verlag Wissenschaft, München, (1988)
- [122] L. M. Robeson, Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes, *Journal of Membrane Science*, 62, (1991) 165-185
- [123] D. Katarzynski, F. Pithan and C. Staudt, Pervaporation of multi component aromatic/aliphatic mixtures through copolyimide membranes, *Separation Science and Technology*, 43, (2008) 59-70
- [124] D. Katarzynski and C. Staudt-Bickel, Separation of multi component aromatic/aliphatic mixtures by pervaporation with copolyimide membranes, *Desalination*, 189, (2006) 81-86
- [125] D. Katarzynski and C. Staudt, Permeation properties of different aromatic substances in multicomponent aromatic/aliphatic pervaporation experiments, *Desalination*, 200, (2006) 23-25
- [126] X. S. Feng and R. Y. M. Huang, Liquid separation by membrane pervaporation: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, (1997) 1048-1066
- [127] R. D. Raharjo, H. Q. Lin, D. E. Sanders, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath and D. S. Kalika, Relation between network structure and gas transport in crosslinked poly(propylene glycol diacrylate), *Journal of Membrane Science*, 283, (2006) 253-265
- [128] H. Q. Lin, E. Van Wagner, J. S. Swinnea, B. D. Freeman, S. J. Pas, A. J. Hill, S. Kalakkunnath and D. S. Kalika, Transport and structural characteristics of crosslinked poly(ethylene oxide) rubbers, *Journal of Membrane Science*, 276, (2006) 145-161
- [129] H. Q. Lin, E. Van Wagner, B. D. Freeman, L. G. Toy and R. P. Gupta, Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes, *Science*, 311, (2006) 639-642
- [130] H. Q. Lin, T. Kai, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath and D. S. Kalika, The effect of cross-linking on gas permeability in cross-linked poly(ethylene glycol diacrylate), *Macromolecules*, 38, (2005) 8381-8393
- [131] H. Q. Lin and B. D. Freeman, Gas and vapor solubility in cross-linked poly(ethylene glycol diacrylate), *Macromolecules*, 38, (2005) 8394-8407
- [132] S. Kalakkunnath, H. Q. Lin, B. D. Freeman and D. S. Kalika, Relaxation characteristics of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylates and their relation to gas transport properties, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 230, (2005) U3603-U3603
- [133] G. Gozzelino, A. Priola, G. Malucelli and A. Delmastro, Pervaporation of water-ethanol mixtures through photopolymerized acrylic membranes, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 127, (1997) 83-88
- [134] P. Shao and R. Y. M. Huang, Polymeric membrane pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 287, (2007) 162-179
- [135] S. I. Semenova, H. Ohya and K. Soontarapa, Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review, *Desalination*, 110, (1997) 251-286
- [136] Y. Maeda, M. Tsuyumoto, H. Karakane and H. Tsugaya, Separation of Water-Ethanol Mixture by Pervaporation through Hydrolyzed Polyacrylonitrile Hollow Fiber Membranes, *Polymer Journal*, 23, (1991) 501-511
- [137] H. Karakane, M. Tsuyumoto, Y. Maeda and Z. Honda, Separation of Water Ethanol by Pervaporation through Polyion Complex Composite Membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, (1991) 3229-3239
- [138] Z. K. Xu, Q. W. Dai, Z. M. Liu, R. Q. Kou and Y. Y. Xu, Microporous polypropylene hollow fiber membranes Part II. Pervaporation separation of water/ethanol mixtures by the poly(acrylic acid) grafted membranes, *Journal of Membrane Science*, 214, (2003) 71-81
- [139] M. Tsuyumoto, H. Karakane, Y. Maeda and H. Tsugaya, Development of Polyion Complex Hollow Fiber Membrane for Separation of Water-Ethanol Mixtures, *Desalination*, 80, (1991) 139-158

- [140] Z. Q. Zhu, X. S. Feng and A. Pentlidis, Layer-by-layer self-assembled polyelectrolyte membranes for solvent dehydration by pervaporation, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 27, (2007) 612-619
- [141] A. Mochizuki, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita, Pervaporation Separation of Water Ethanol Mixtures through Polysaccharide Membranes .2. The Permselectivity of Chitosan Membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, (1989) 3375-3384
- [142] J. J. Shieh and R. Y. M. Huang, Pervaporation with chitosan membranes .2. Blend membranes of chitosan and polyacrylic acid and comparison of homogeneous and composite membrane based on polyelectrolyte complexes of chitosan and polyacrylic acid for the separation of ethanol-water mixtures, *Journal of Membrane Science*, 127, (1997) 185-202
- [143] A. Mochizuki, S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita, Pervaporation Separation of Water Ethanol Mixtures through Polysaccharide Membranes .4. The Relationships between the Permselectivity of Alginic Acid Membrane and Its Solid-State Structure, *Journal of Applied Polymer Science*, 40, (1990) 385-400
- [144] Y. Q. Dong, L. Zhang, J. N. Shen, M. Y. Song and H. L. Chen, Preparation of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures, *Desalination*, 193, (2006) 202-210
- [145] R. Y. M. Huang, R. Pal and G. Y. Moon, Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures, *Journal of Membrane Science*, 160, (1999) 101-113
- [146] Y. C. Wang, Y. S. Tsai, K. R. Lee and J. Y. Lai, Preparation and pervaporation performance of 3,3-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] phthalide based polyimide membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, (2005) 2046-2052
- [147] E. Piera, J. Coronas, M. Menendez and J. Santamaria, High separation selectivity with imperfect zeolite membranes, *Chemical Communications*, (1999) 1309-1310
- [148] E. Ivanova and M. Karsheva, Ethanol vapours adsorption on natural clinoptilolite-Equilibrium experiments and modelling, *Separation and Purification Technology*, 73, (2010) 429-431
- [149] L. Y. Jiang, Y. Wang, T. S. Chung, X. Y. Qiao and J. Y. Lai, Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation, *Progress in Polymer Science*, 34, (2009) 1135-1160
- [150] C. S. Hsu, R. M. Liou, S. H. Chen, M. Y. Hung, H. A. Tsia and J. Y. Lai, Pervaporation separation of a water-ethanol mixture by PSF-PEG membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, (2003) 2158-2164
- [151] M. Y. Hung, S. H. Chen, R. M. Liou, C. S. Hsu and J. Y. Lai, Pervaporation separation of Water/Ethanol mixture by a sodium sulfonate polysulfon membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, (2003) 3374-3383
- [152] S. H. Chen, K. C. Yu, S. S. Lin, D. J. Chang and R. M. Liou, Pervaporation separation of water/ethanol mixture by sulfonated polysulfone membrane, *Journal of Membrane Science*, 183, (2001) 29-36
- [153] S. H. Chen, R. M. Liou, C. S. Hsu, D. J. Chang, K. C. Yu and C. Y. Chang, Pervaporation separation water/ethanol mixture through lithiated polysulfone membrane, *Journal of Membrane Science*, 193, (2001) 59-67
- [154] P. Rölling, M. Lamers and C. Staudt, Cross-linked membranes based on acrylated cyclodextrins and polyethylene glycol dimethacrylates for aromatic/aliphatic separation, *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof, doi:10.1016/j.memsci.2010.1006.1036
- [155] BASF AG, Informationsbroschüre: PVP and more...., Vielseitige Spezialpolymere für technische Anwendungen, (2007)
- [156] A. Mixa, persönliche Mitteilung, (2006)
- [157] J. Wieneke, Vernetzte Copolyimidmembrane für Anwendungen im Hochtemperatur-Bereich, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (2006)

- [158] A. P. GmbH, Betriebsanleitung Automatisches Mikroviskosimeter AMVn, (2006)
- [159] J. Zimmermann, Polyol- und Azlacton-Makromonomere für Netzwerksysteme, neue Werkstoffe und Biomedizinische Anwendungen, Dissertation, Albert-Ludwig-Universität Freiburg i. Br., (2001)
- [160] J. A. G. Barros, G. J. M. Fachine, M. R. Alcantara and L. H. Catalani, Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels produced by Fenton reaction, *Polymer*, 47, (2006) 8414-8419
- [161] Q. T. Nguyen, Z. Ping and J. Neel, High-performances Membranes for Pervaporation, I. Poly(vinyl alcohol) - Poly(N-vinyl pyrrolidone) Blends, *Polymers for Advanced Technologies*, 5, (1994) 313-319
- [162] BASF, PVP and more...., Vielseitige Spezialpolymere für technische Anwendungen, PVP and more...., Vielseitige Spezialpolymere für technische Anwendungen, (2007)
- [163] J. E. Puskas, M. Y. Sen and J. R. Kasper, Green polymer chemistry: Telechelic poly(ethylene glycol)s via enzymatic catalysis, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46, (2008) 3024-3028
- [164] PC Spartan Pro, Version 1.0.5, Copyright 1996-2000 by Wavefunction, Inc.,
- [165] S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, H. Q. Lin, R. D. Raharjo and B. D. Freeman, Molecular relaxation in cross-linked poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) diacrylate networks by dielectric spectroscopy, *Polymer*, 48, (2007) 579-589
- [166] R. Peters, V. M. Litvinov, P. Steeman, A. A. Dias, Y. Mengerink, R. van Benthem, C. G. de Koster, S. van der Wal and P. Schoenmakers, Characterisation of UV-cured acrylate networks by means of hydrolysis followed by aqueous size-exclusion combined with reversed-phase chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1156, (2007) 111-123
- [167] A. Priola, G. Gozzelino, F. Ferrero and G. Malucelli, Properties of Polymeric Films Obtained from Uv Cured Poly(Ethylene Glycol) Diacrylates, *Polymer*, 34, (1993) 3653-3657
- [168] A. Priola, G. Gozzelino, F. Ferrero and G. Malucelli, Investigation on the Structure-Property Relationships for Films Obtained from Uv Curable Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 22, (1993) 301-314
- [169] <http://www.sigmaaldrich.com>,
- [170] K. Pielichowski and K. Flejtuch, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73, (2005) 131-138
- [171] P. Malik, M. Castro and C. Carrot, Thermal degradation during melt processing of poly(ethylene oxide), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and their blends in the presence of additives, for conducting applications, *Polymer Degradation and Stability*, 91, (2006) 634-640
- [172] R. P. Lattimer, Mass spectral analysis of low-temperature pyrolysis products from poly(ethylene glycol), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56, (2000) 61-78
- [173] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer Verlag, (2005)
- [174] Y. A. Yan and T. Bein, Zeolite Thin-Films with Tunable Molecular-Sieve Function, *Journal of the American Chemical Society*, 117, (1995) 9990-9994
- [175] C. Decker and A. D. Jenkins, Kinetic Approach of O-2 Inhibition in Ultraviolet-Induced and Laser-Induced Polymerizations, *Macromolecules*, 18, (1985) 1241-1244
- [176] H. Lin and B. D. Freeman, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 239, (2004) 105-117
- [177] <http://www.kunststoffweb.de/wiki/index.php?title=Polyvinylalkohol>, (April 2010)
- [178] D. J. Macquarrie and H. Rousseau, High-loading aminopropyl silicas as novel scavenger resins for high throughput synthesis, *Synlett*, (2003) 244-246
- [179] J. H. Hotchkiss, Food-packaging interactions influencing quality and safety, *Food Additives and Contaminants*, 14, (1997) 601-607

- [180] S. V. Levchik and E. D. Weil, A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters, *Polymers for Advanced Technologies*, 15, (2004) 691-700
- [181] S. Eberhartinger, I. Steiner, J. Washuttl and G. Kroyer, Study of the Migration of Acetaldehyde from Pet Bottles into Soft Drinks Containing Carbonic-Acid, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung*, 191, (1990) 286-289
- [182] J. Howell, Earl Edmonson and J. J. A. Ponasiak, Acetaldehyde scavenging by addition of active scavengers to bottle closures, EU Patent 1 739 026 B1, (31.12.2008)
- [183] E. C. Suloff, J. E. Marcy, B. A. Blakistone, S. E. Duncan, T. E. Long and S. F. O'Keefe, Sorption behavior of selected aldehyde-scavenging agents in poly(ethylene terephthalate) blends, *Journal of Food Science*, 68, (2003) 2028-2033
- [184] R. Igarashi, Y. Watanabe and S. Hirata, Thermoplastic polyester composition having improved flavor-retaining property and vessel formed therefrom, U.S. Patent 4,837,115, (06.06.1989)
- [185] J. W. S. Bobo, Interior can coating compositions containing cyclodextrins, U.S. Patent 5,177,129, (05.01.1993)
- [186] M. A. Del Nobile, G. G. Buonocore, P. Fava and L. Piergiovanni, Modeling of hexanal sorption kinetic in an aldehydes scavenger film intended for food packaging applications, *Journal of Food Science*, 67, (2002) 2687-2691
- [187] D. V. Speer, C. R. Morgan, T. A. Blinka and R. L. Cotterman, By-product absorbers for oxygen scavenging systems, EP 0 794 053 B1, (10.09.1997)
- [188] Vincent Brodie, III and D. L. Visioli, Aldehyde scavenging compositions and methods relating thereto, U.S. Patent 5,413,827, (09.05.1995)
- [189] H. D. Gesser, Removal of aldehydes and acidic gases from indoor air, U.S. Patent 4,892,719, (09.01.1990)
- [190] H. Koji and K. Koichi, Deodorizing agent, Japan Patent 09201405 A, (05.08.1997)
- [191] O. Taira, Filter Material, Japan Patent 2000312809 A, (14.11.2000)
- [192] D. D. Reynolds and W. O. Kenyon, The Preparation of Polyvinylamine, Polyvinylamine Salts, and Related Nitrogenous Resins, *Journal of the American Chemical Society*, 69, (1947) 911-915
- [193] T. Fischer and W. Heitz, Synthesis of Polyvinylamine and Polymer Analogous Reactions, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195, (1994) 679-687
- [194] R. K. Pinschmidt, L. A. Wasowski, G. G. Orphanides and K. Yacoub, Amine functional polymers based on N-ethenylformamide, *Progress in Organic Coatings*, 27, (1996) 209-218
- [195] E. Bayer, K. Geckeler and K. Weingartner, Preparation and Derivatization of Linear Polyvinylamine for Selective Complex-Formation in Homogeneous Phase, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 181, (1980) 585-593
- [196] Produktinformationsbroschüre zu Lupaminen, BASF AG Ludwigshafen,
- [197] M. Kröner, J. Dupuis and M. Winter, N-vinylformamide - Syntheses and chemistry of a multifunctional monomer, *Journal Für Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung*, 342, (2000) 115-131
- [198] Polyvinylformamid und Polyvinylamin, *Nachrichten aus der Chemie*, 49, (2001)
- [199] BASF AG, Provisional Technical Information, Lupamin 9095, (2008)
- [200] BASF AG, Provisional Technical Information, Lupamin 9030, (2008)
- [201] BASF AG, Provisional Technical Information, Lupamin 9010, (2008)
- [202] BASF AG, Provisional Technical Information, Lupamin 9000, (2008)
- [203] BASF AG, Provisional Technical Information, Lupamin 4500, (2008)
- [204] BASF AG, Provisional Technical Information, Lupamin 1595, (2008)
- [205] BASF AG, Provisional Technical Information, Lupamin 5095, (2008)

- [206] L. J. Kirwan, G. Papastavrou, M. Borkovec and S. H. Behrens, Imaging the coil-to-globule conformational transition of a weak polyelectrolyte by tuning the polyelectrolyte charge density, *Nano Letters*, 4, (2004) 149-152
- [207] R. K. Pinschmidt, W. L. Renz, W. E. Carroll, K. Yacoub, J. Drescher, A. F. Nordquist and N. Chen, N-Vinylformamide - Building block for novel polymer structures, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A34, (1997) 1885-1905
- [208] A. F. Nikolayev and V. M. Bondarenko, Reaction of Polyvinylamine with benzaldehyde salicylaldehyde and furfural, *Vysokomol. soyed.*, 6, (1964) 1825-1828
- [209] P. V. Prabhakaran, S. Venkatachalam and K. N. Ninan, Permanganate ion supported over crosslinked polyvinylamine as an oxidising agent for alcohols, *European Polymer Journal*, 35, (1999) 1743-1746
- [210] O. Piringer, Kinetics of the Hydrolysis of Epichlorhydrin in Diluted Aqueous-Solutions, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 76, (1980) 11-13
- [211] http://www.wtw.com/downloads/manuals/ba09053d01_pH_525.pdf, (Mai 2010)
- [212] A. Mixa, Nutzen und Grenzen der potentiometrischen Säurezahlbestimmung in der Polymeranalytik, AK Seminar, Düsseldorf, (12. - 15. Februar, 2007)
- [213] S. P. Kusumocahyo, K. Sano, M. Sudoh and M. Kensaka, Water permselectivity in the pervaporation of acetic acid-water mixture using crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes, *Separation and Purification Technology*, 18, (2000) 141-150
- [214] persönliche Mitteilung der BTC Speciality Chemical Distribution, (2008)

8 Anhang

8.1 Verwendete Geräte und Methoden

¹H-NMR Spektroskopie:

Die NMR Spektren wurden mit einem FT-NMR DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel sind an entsprechender Stelle aufgeführt.

DSC-Messungen:

Die DSC-Aufnahmen wurden am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ritter mit einem Mettler Toledo DSC822 bestimmt. Die Heizraten sind an entsprechender Stelle aufgeführt.

ATR-FT-IR-Spektroskopie:

Die Aufnahme der ATR-FT-IR Spektren erfolgte an einem Nicolet 55XB Spektrometer mit einer Specac Golden-Gate ATR-Diamanteinheit und der zum Spektrometer gehörenden Software Omnic 7.4 (Thermo Fisher Scientific Inc.). Im Anschluss an die Messungen erfolgte eine automatische Basislinienkorrektur und Glättung. Des Weiteren erfolgte eine automatische Normierung der intensitätsstärksten Bande auf eins.

TGA-Aufnahmen:

Die isothermen Messungen der PVA-Membran und der PAN-Unterstruktur (**Abb.4.21**) wurden mit einer TGA/DSC 1 von Mettler Toledo im Applikationslabor von Mettler Toledo in Gießen aufgenommen. Die thermogravimetrischen Analysen der übrigen in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Priv. Doz. Schmidt mit einem Perkin Elmer STA 6000 aufgenommen.

Alle Proben wurden in Luftatmosphäre gemessen.

UV-Lampe:

Die UV-Härtung der PVP- und PEG-basierten Polymere erfolgte mit dem UV 2000 H Strahler und passendem UVA Spot 2000RF2 der Firma Hönle UV-technology.

UV-Spektren :

Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte mit dem Perkin Elmer UV/VIS-Spektrometer Lambda 2.

Gaschromatographie:

Im Zusammenhang mit den Pervaporationsmessungen der PVA-Membranen wurde die Gaschromatographie zur Bestimmung der Wasser- und Ethanolkonzentrationen verwendet. Die Messungen wurden mit einem HP 5890 Series II Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Als stationäre Phase wurde die 50 m lange polare HP-20M Säule Carbowax 20 mit einem Durchmesser von 0,32 mm und einer Filmdicke (auf Polyethylenglykol basierend) von 0,3 μm eingesetzt. Die Probenaufgabe erfolgte vollautomatisch mit einem HP6890 Series Injektor und Probensammler. Das Injektionsvolumen betrug 0,1 μl , die Injektor- bzw. Detektortemperatur lag bei 130 bzw. 160 $^{\circ}\text{C}$. Die Datenerfassung und Darstellung erfolgte mit einem 7673 Controller und HP 3396 Series II Integrator. Als Detektor wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und Wasserstoff 5.0 als Trägergas verwendet. Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wurden Proben bekannter Konzentration vermessen. Diese wurden gegen die gemessenen Peakflächen aufgetragen. Das verwendete Temperaturprogramm ist in **Abb. 8.1** schematisch dargestellt.

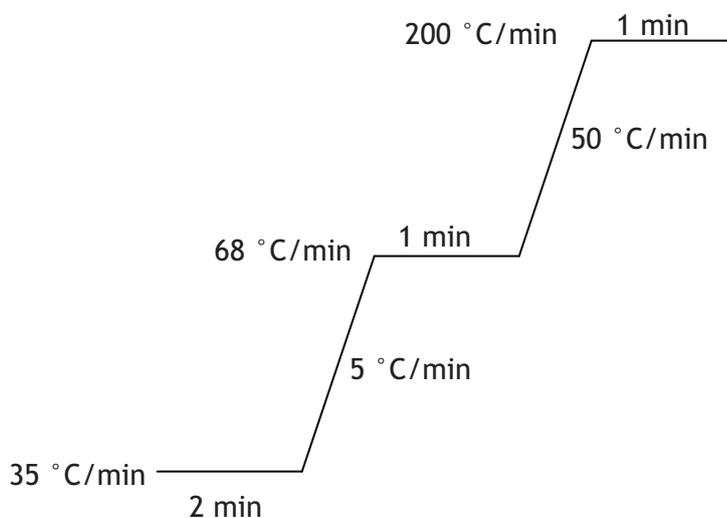


Abb. 8.1: Schematische Darstellung des verwendeten Temperaturprogramms

8.2 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Bezugsfirma	Reinheit
4,4'-Diazidostilben-2,2'-Di-Natriumsulfonat Tetrahydrat	Fluka	> 99 % (HPLC)
Acetaldehyd	Fluka	puriss p.a., anhydrous
Dichlormethan	Sigma-Aldrich	puriss p.a.
Dipentaerythritol penta-/hexa-acrylat	Sigma-Aldrich	
Epichlorhydrin	Merck Schuchardt OHG	zur Synthese
Ethanol	VWR	absolut
Hydroxylaminhydrochlorid		p.a.
Irgacure® Produkte	Ciba Specialty Chemicals	
Lipase acrylic resin from Candida antarctica	Sigma-Aldrich	
Lupamin® Produkte	BTC Speciality Chemical Distribution	
Luvitec® Produkte	BASF AG	
Methylmethacrylat	Sigma-Aldrich	99 % (GC)
Natronlauge Maßlösung	Merck Schuchardt OHG	
Polyethylenglykole	Merck Schuchardt OHG	Ph. Eur. (≥ 99 %)
Silbernitrat	Carl Roth GmbH + Co	> 99,9 %, p.a.

8.3 Pervaporationsanlagen

8.3.1 Betrieb der Pilotanlage

Die Trenneigenschaften der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen PVA-Membran wurden mit einer kommerziell erhältlichen Laboranlage der Firma Sulzer Chemtech bestimmt. Die Anlage kann sowohl im Pervaporations- als auch im Dampfpermeationsbetrieb gefahren werden und ist für den Batchbetrieb ausgelegt. Der Zulauf des Feedgemisches erfolgt von einem Vorratstank (B-01) aus über die Membran (A-01), wobei das Retentat in den gleichen Tank zurückgeführt wird. Ein Foto der Anlage ist in Abb. 8.2 dargestellt, die Hauptkomponenten sind gekennzeichnet. Ein vereinfachtes Schaltbild der Anlage ist in Abb. 8.3 dargestellt.

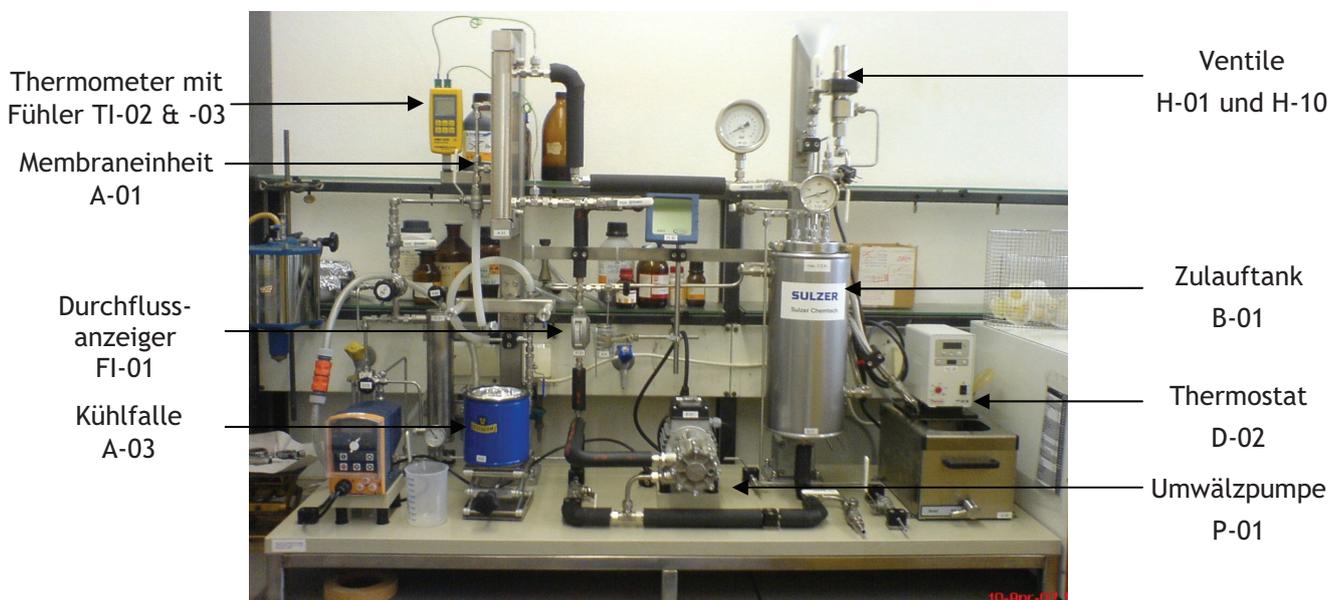
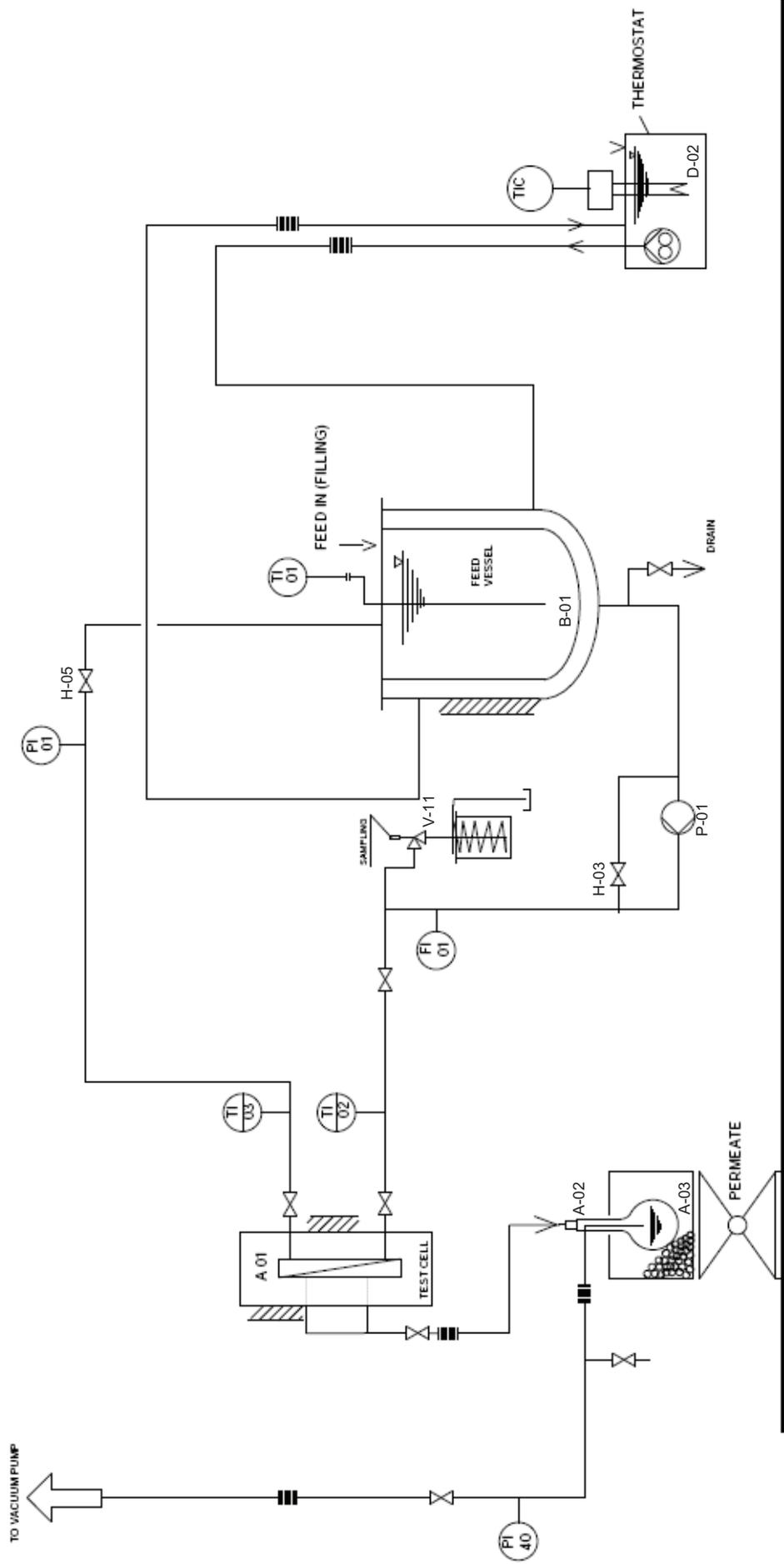


Abb. 8.2: Pervaporations-Pilotanlage

Für die Betriebsnahme der Anlage waren die folgenden Schritte auszuführen:

Die verwendete Membran wurde zunächst in die Edelstahl-Testzelle A-01 mit einer wirksamen Membranfläche von 147 cm² eingebaut. Dazu wurde die Membran mit einem Filterpapier als Unterlage auf eine poröse Edelstahlplatte in den Permeat-Teil der Trennzelle gelegt. Ein O-Ring (Viton®) wurde an die Ränder gedrückt und die permeatseitig angeschlossene Vakuumpumpe eingeschaltet. Durch den Unterdruck wurde die Membran festgehalten. Sobald die Testzelle an ihrem vorgesehenen Platz eingesetzt und der Zulauftank B-01 bei geöffnetem Ventil H-01 und Entlüftungsventil H-10 mit ca. zwei Litern Feedmischung gefüllt war, wurde die Umwälzpumpe P-01 nach dem Schließen der genannten Ventile gestartet und das Thermostat D-02 auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Überströmgeschwindigkeit, abgelesen an dem Durchflussanzeiger FI-01, wurde mit Hilfe der Hähne H-05 und H-03 eingestellt. Sobald die Temperaturwerte an TI-02 (Zulauf der Trennzelle) und TI-03 (Ablauf der Trennzelle) eine Differenz von ca. 1 °C (oder weniger) aufwiesen und die Kühlfalle (A-03) mit Stickstoff gefüllt waren, wurden die Pervaporationsmessungen gestartet.

Zur Ermittlung der Trennleistung der Membran (Bestimmung des Flusses und der Permeatzusammensetzung) wurde am Anfang und Ende jeder Permeatprobennahme eine Zulaufprobe am Zulaufprobenventil V-11 entnommen. Dazu wurde die Kapillarschleife am Zulaufprobenventil V-11 in Eiswasser getaucht um das Feedgemisch abzukühlen und langsam 5 - 10 ml entnommen, nachdem die ersten 3 - 5 ml verworfen wurden. Die Permeatprobennahmen erfolgten stündlich. Aus dem Mittelwert der Konzentrationen wurde die zur jeweiligen Permeatprobe gehörende Feedkonzentration bestimmt. Die Permeatproben wurden ihrerseits durch Kondensation des permeierenden Dampfes im austauschbarem Probenkolben A-02 gesammelt. Dieser tauchte während der Messungen in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kältefalle A-03. Zur Bestimmung des Flusses wurde der Permeatkondensator samt aufgetautem Permeat gewogen und vom Leergewicht des Permeatkondensators subtrahiert. Die Konzentrationsbestimmung der Permeat- und Feedproben erfolgte gaschromatographisch.

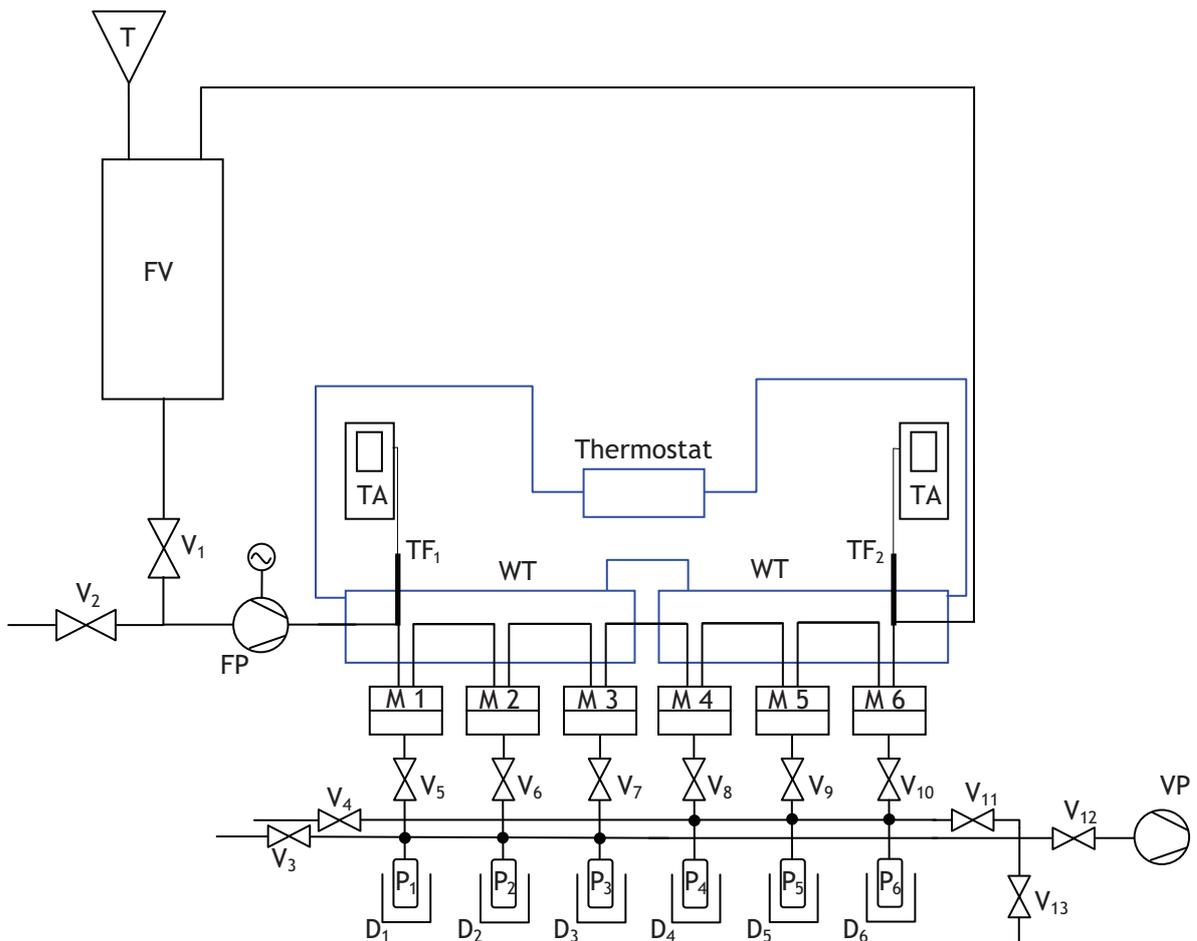


© Sulzer Chemtech AG 2007, all rights reserved
 Protection notice ISO 18016

Abb. 8.3: Vereinfachtes Schaltbild der Pervaporations-Pilotanlage (T = Temperatur; P = Druck bzw. Pumpe; V = Ventil; H = Hahn; F = Fluss; I = Messgerät)

8.3.2 Betrieb des Teststandes

Die Trenneigenschaften der in **Kapitel 5.3.1** vorgestellten PVP-Membranen wurden mit dem hier dargestellten Teststand bestimmt. Diese Anlage verfügt über sechs in Reihe geschaltete Trennzellen mit einer Membranfläche von jeweils 38 cm². Ein Schaltbild der Apparatur ist in **Abb. 8.4** dargestellt.



T	Trichter	WT	Wärmetauscher	M	Membranmodul	P	Probenkolben
FV	Feedvorratsgefäß	TA	Temperaturanzeige	V	Ventile	D	Dewar
FP	Flüssigkeitspumpe	TF	Temperaturfühler	VP	Vakuumpumpe		

Abb. 8.4: Schaltbild des Pervaporations-Teststandes

Für die Betriebnahme des Pervaporations-Teststandes waren die folgenden Schritte auszuführen: Zunächst wurde der Zulauf tank (FV) mit der gewünschten Feedmischung gefüllt und die zu untersuchenden zugeschnittenen Membranen mit einem Filterpapier als Unterlage auf die gesinterten Metallplatten in den Membranmodulen (M) gelegt. Mit einem O-Ring wurden die

Ränder abgedichtet und das Ventil V_{12} geöffnet, so dass die Membranen eins bis drei angesaugt wurden. Sobald die Permeatseite das eingestellte Vakuum erreicht hatte, wurde das Ventil V_{11} geöffnet, woraufhin die Membranen vier bis sechs angesaugt wurden. Nacheinander wurden die Deckel auf die Trennzellen eins bis sechs gesetzt und die Module verschraubt. Zeitgleich wurde der Thermostat eingeschaltet, um die Wärmetauscher (WT) auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen. Nachdem die gewählte Temperatur erreicht war, wurde Ventil V_1 geöffnet und die Flüssigkeitspumpe (FP) gestartet. Die Umwälzgeschwindigkeit war direkt an der Pumpe einzustellen, wobei der angezeigte Wert nicht der tatsächlichen Umwälzgeschwindigkeit entsprach und zuvor ermittelt werden musste. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Wert von 23 eingestellt, die gemessene Umwälzgeschwindigkeit lag bei ca. 21 l/h. Sobald die Temperaturwerte an TF_1 (Zulauf des Feedgemisches) und TF_2 (Ablauf des Retentats) eine Differenz von ≤ 2 °C aufwiesen und die Dewar (D) mit Stickstoff gefüllt waren, wurden die Pervaporationsmessungen gestartet. Zur Ermittlung der Trennleistung der Membran (Bestimmung des Flusses und der Permeatzusammensetzung) wurde am Anfang und Ende jeder Permeatprobennahme eine Zulaufprobe am Zulaufprobenventil V_2 entnommen. Die ersten Milliliter wurden jeweils verworfen. Aus dem Mittelwert der Konzentrationen wurde die zur jeweiligen Permeatprobe gehörende Feedkonzentration bestimmt. Die Zeit zwischen den Permeatprobennahmen wurde für jede Membran mit einer separaten Stoppuhr verfolgt. Die Permeatproben wurden ihrerseits durch Kondensation des permeierenden Dampfes in den austauschbaren Probenkolben P_{1-6} gesammelt. Diese tauchten während der Messungen in die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Dewar D_{1-6} . Zur Bestimmung des Flusses wurde der Permeatkondensator samt aufgetautem Permeat gewogen und vom Leergewicht des Permeatkondensators subtrahiert. Die Konzentrationsbestimmung der Permeat- und Feedproben wurde mithilfe des Dichtemessgerätes DMA 35_N durchgeführt. Die Umrechnung der Dichte in die entsprechende Konzentration in Gew.-% erfolgte automatisch.

8.4 Acrylierung von Polyethylenglykol

In einer enzymkatalysierten Umesterung wurde Methacrylsäuremethylester mit Polyethylenglykol umgesetzt. Verwendet wurden Polyethylenglykole mit einer mittleren Molekularmasse von 4000 und 10000 g/mol. Die einzelnen Reaktionsansätze sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Abweichungen zur allgemeinen Arbeitsvorschrift (A.A.V) werden gesondert aufgeführt.

Allgemeine Versuchsvorschrift (Modifiziert nach Lamers [2])

Durchführung:

Vor der Reaktion wurde das PEG mit dem gewünschten Molekulargewicht über Nacht bei etwa 25 mbar im Exsikkator über Phosphorpentoxid gelagert. Die benötigten Molekularsiebe mit einer Porengröße von 4 Å und 5 Å wurden im Trockenofen bei mindestens 150 °C und 80 mbar gelagert, so dass sie vor ihrer Verwendung bereits mehrere Tage bis Wochen vorgetrocknet waren (insofern dies nicht möglich ist, wird empfohlen die Molekularsiebe für mindestens 24 h bei 200 °C im Vakuum bei < 50 mbar vorzutrocknen). Kurz vor der Reaktion wurden die benötigten Molekularsiebe in einen 100 ml Kolben abgewogen, evakuiert (ca. 20 mbar) und mit einem Heizfön bei 250 °C gründlich ausgeheizt (ca. 15 - 30 min). Toluol wurde als Lösungsmittel verwendet und vor der Reaktion über Natrium frisch destilliert.

In einem Drei- oder Zweihalskolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke wurde zunächst das PEG, das Toluol abs. und die 50 Gew.-%ige Natriumhydroxyd-Lösung vorgelegt. Unter starkem Rühren wurde das Gemisch erhitzt, wobei sich das PEG langsam löste. Eine definierte Menge der Mischung wurde anschließend bei etwa 115 - 125 °C wieder abdestilliert (siehe Reaktionsansätze in **Kapitel 8.4.1** und **8.4.2**), die Lösung verfärbte sich dabei leicht gelblich. Da das Gemisch nur sehr langsam überging, wurde der obere Teil des Kolbens, der nicht ins Ölbad tauchte, sorgfältig mit Aluminiumfolie ummantelt. Im Anschluss wurde die Destillationsbrücke gegen einen Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenähler getauscht, die Molekularsiebe zur Reaktionslösung gegeben und ein kontinuierlicher Stickstoffstrom durch den Kolben geleitet. Nachdem die Reaktionslösung eine Temperatur von 70 °C erreicht hatte, wurde das Phenothiazin (Inhibitor), der Methacrylsäuremethylester (MMA) und zum Schluss das Enzym (*Candida antarctica*, CALB) zugegeben. Das Gemisch ließ man anschließend bei 70 °C für 48 h unter Stickstoff rühren. Nach Ablauf der Zeit wurde das Enzym heiß abgenutscht. An dieser Stelle sei angemerkt, dass ein Papierfilter sofort verstopfte, daher wurden anstelle eines Filters ein bis zwei Papiertücher (Kleenex) für die Filtration verwendet. Zudem war zu beachten, dass das Polymer in der Kälte ausfiel und demnach schnell gearbeitet werden musste. Das Filtrat wurde anschließend bei 60 - 80 °C und ca. 60 mbar am Rotationsverdampfer abrotiert. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend in 50 ml Dichlormethan gelöst, welches ebenfalls am Rotationsverdampfer wieder abgezogen wurde.

8.4.1 Polyethylenglykoldimethacrylat 10000 (PEG-DMA 10000)

Ansatz

	M g/mol	m [g]	V [ml]	n [mmol]
PEG 10000	10000	10	-	1
NaOH-Lsg. (50 Gew.-%)	-	-	0,036	-
Toluol	-	-	~ 20	-
Molekularsieb 4 Å	-	0,6	-	-
Molekularsieb 5 Å	-	0,75	-	-
MMA (Dichte: 0,94 g/ml)	100,12	2	2,13	20
Phenothiazin	-	0,091	-	0,45
CALB	-	0,699	-	-
Dichlormethan	-	-	~ 50	-

Geräte:

50 ml Zweihalskolben, Rührfisch, Destillationsbrücke mit 10 ml Auffangkolben, Thermometer, Rückflusskühler, 2 Oliven, Blasenähler, Stopfen, Aluminiumfolie

Durchführung:

siehe A.A.V. **Kapitel 8.4.**

Anmerkung: 10 ml des Reaktionsgemisches wurden abdestilliert. Das fertige Produkt wurde zum Schluss 4 h im Ölvakuum bei etwa 10^{-1} mbar getrocknet und in einer Braunglasflasche im Kühlschrank (4 °C) gelagert.

Ausbeute: 9,89 g (98 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,78$ (s, 6-H); 3,48 (br. s, 920-H); 4,13 (t, 4-H); 5,42 (s, 2-H); 5,96 (s, 2-H)

8.4.2 Polyethylenglykoldimethacrylat 4000 (PEG-DMA 4000)

Ansatz

	M g/mol	m [g]	V [ml]	n [mmol]
PEG 4000	4000	10	-	2,5
NaOH-Lsg. (50 Gew.-%)	-	-	0,1	-
Toluol	-	-	~ 200	-
Molekularsieb 4 Å	-	1,6	-	-
Molekularsieb 5 Å	-	2,1	-	-
MMA (Dichte: 0,94 g/ml)	100,12	5	5,33	50
Phenothiazin	-	0,24	-	1,2
CALB	-	1,882	-	-
Dichlormethan	-	-	~ 60	-

Geräte:

250 ml Zweihalskolben, Rührfisch, Destillationsbrücke mit 50 ml Auffangkolben, Rückflusskühler, 2 Oliven, Blasenähler, Stopfen, Aluminiumfolie

Durchführung:

siehe A.A.V. **Kapitel 8.4.**

Anmerkung: Mehrere Ansätze mussten abgebrochen werden, da nach der Zugabe von MMA sofort ein weißer Feststoff ausfiel (vermutlich PEG). Es wurde daher bei dem genannten Ansatz im Vergleich zu PEG-DMA 10000 mit einer relativ großen Menge Lösungsmittel gearbeitet, wobei 25 ml wieder abdestilliert wurden.

Ausbeute: 6,84 g (67 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,90$ (s, 6-H); 3,60 (br. s, 368-H); 4,24 (t, 4-H); 5,53 (s, 2-H); 6,08 (s, 2-H)

8.5 Herstellung der Scavenger

Die Berechnung der Ansätze erfolgte unter der Annahme, dass die Lupamin-Lösungen 8 Gew.-% reines PVAm enthielten.

8.5.1 Beispielrechnung: Vernetzung von PVAm zu 5 %

100 g Lupamin entsprechen nach der oben genannten Voraussetzung, 8 g reinem PVAm. Mit einem Molekulargewicht von 43,07 g/mol für die Wiederholungseinheit von PVAm ergibt sich eine Stoffmenge von 185,7 mmol:

$$n(\text{PVAm}) = n(\text{NH}_2\text{-Gruppen}) = \frac{\text{Einwaage (PVAm)}}{\text{Gewicht der Wiederholungseinheit (PVAm)}}$$

$$= \frac{8 \text{ g}}{43,07 \text{ g/mol}} = 0,1857 \text{ mol} = 185,7 \text{ mmol}$$

Bei der Berechnung der benötigten Menge Epichlorhydrin muss berücksichtigt werden, dass pro Molekül Epichlorhydrin 2 Amingruppen verbraucht werden. Bei einem angestrebten Vernetzungsgrad von 5 %, entsprechend 9,29 mmol der Amingruppen, werden daher nur 4,6 mmol Epichlorhydrin benötigt:

$$n(\text{Epichlorhydrin}) = \frac{n(\text{PVAm}) \cdot \text{Vernetzungsgrad (\%)}}{2} = \frac{185,7 \text{ mmol} \cdot 5 \%}{2} = 4,64 \text{ mmol}$$

Mit einem Molekulargewicht von 92,53 g/mol für Epichlorhydrin und einer Dichte von 1,18 g/ml ergibt sich ein benötigtes Volumen von 346 μl :

$$V(\text{Epichlorhydrin}) = \frac{n(\text{Epichlorhydrin}) \cdot M(\text{Epichlorhydrin})}{\text{Dichte}(\text{Epichlorhydrin})}$$

$$= \frac{4,64 \text{ mmol} \cdot 92,53 \text{ g/mol}}{1,18 \text{ g/ml}} = 346 \mu\text{l}$$

8.5.2 XLPVAm 30.0 und XLPVAm 20.0

Tab. 8.4: Ansatz für die Herstellung von XLPVAm 30.0

<u>XLPVAm 30.0</u>	m (Lösung / Feststoff) [g]	n [mmol]	V [ml]
Lupamin / PVAm	118,2568 / 9,46	220	-
Epichlorhydrin	3,05	32,9	2,59

Tab. 8.5: Ansatz für die Herstellung von XLPVAm 20.0

<u>XLPVAm 20.0</u>	m (Lösung / Feststoff) [g]	n [mmol]	V [ml]
Lupamin / PVAm	115,57 / 9,25	215	-
Epichlorhydrin	1,99	21,5	1,68

Durchführung:

Das Ölbad wurde zunächst auf 80 °C vorgeheizt und die Lupamin-Lösung in einem 250 ml Einhalskolben eingewogen. Nach der Zugabe des Epichlorhydrins über eine Mikroliterpipette wurde der Kolben stark geschüttelt und mit aufgesetztem Luftkühler ins Ölbad gestellt. 30 min später wurde der Kolben wieder aus dem Ölbad genommen, mit 100 ml entsalztem Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen um sicher zu gehen, dass das Epichlorhydrin vollständig abreagiert. Am nächsten Morgen wurde der entstandene Kuchen zerstoßen und die Hydrogelklümpchen in einem Trichter mit Faltenfilter (Faltenfilter Ø 240 mm) gesammelt, um sie mit 1 l entsalztem Wasser zu waschen. Die möglichst klein zerstoßenen Gelklümpchen wurden anschließend auf einer PET-Folie verteilt und für 3 h bei 160 °C im vorgeheizten Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff von der PET-Folie gekratzt und in einer Polymermühle pulverisiert. Das erhaltene Pulver wurde unter starkem Rühren in 800 ml entsalztem Wasser aufgekocht und der Filterkuchen (Faltenfilter Ø 240 mm) mit weiteren 1,5 l kochendem entsalztem Wasser gewaschen. Die Hydrogelpartikel wurden auf dem Faltenfilter für 3 h bei 120 °C im vorgeheizten Trockenschrank getrocknet, anschließend erneut in der Polymermühle gemixt und für die Bestimmung der Kapazität eingesetzt. Gelagert wurden die Scavenger im Exsikkator bei etwa 20 mbar über Phosphorpentoxid.

Ausbeute XLPVAm 30.0: 14,28 g

Ausbeute XLPVAm 20.0: 10,5 g

8.5.3 XLPVAm 5.0

Tab. 8.6: Ansatz für die Herstellung von XLPVAm 5.0

<u>XLPVAm 30.0</u>	m (Lösung / Feststoff) [g]	n [mmol]	V [μl]
Lupamin / PVAm	124,3 / 9,94	231	-
Epichlorhydrin	0,53	5,77	453

Durchführung:

Die Herstellung erfolgte analog zu XLPVAm 30.0 und XLPVAm 20.0 (siehe Kapitel 8.5.2) mit einer Ausnahme: Für den letzten Trocknungsschritt mussten die Hydrogelpartikel 5 Stunden bei 120 °C im vorgeheizten Trockenschrank getrocknet werden.

Ausbeute: 6,27 g

8.5.4 XLPVAm 5.1 und XLPVAm 5.2

Tab. 8.7: Ansatz für die Herstellung von XLPVAm 5.1

<u>XLPVAm 5.1</u>	m (Lösung / Feststoff) [g]	n [mmol]	V [μl]
Lupamin / PVAm	80,49 / 6,44	150	-
Epichlorhydrin	0,35	3,74	293

Tab. 8.8: Ansatz für die Herstellung von XLPVAm 5.2

<u>XLPVAm 5.2</u>	m (Lösung / Feststoff) [g]	n [mmol]	V [μl]
Lupamin / PVAm	61,04 / 4,88	113	-
Epichlorhydrin	0,26	2,83	222

Durchführung

Vernetzung und Vortrocknung

Zunächst wurde der Trockenschrank auf 80 °C vorgeheizt. Anschließend wurde die Lupamin-Lösung in einer verschließbaren 150 ml Teflon-Flasche abgewogen, mit Epichlorhydrin versetzt, die Flasche verschlossen, stark geschüttelt und mit aufliegendem Deckel für 2 h in den Trockenschrank gestellt. Nach Ablauf der Zeit ließ man die Flasche kurz abkühlen und gab das

Hydrogel in eine handelsübliche Kartoffelpresse mit der es in einheitliche Stücke zerkleinert wurde. Die Hydrogelstücke wurden auf einer Teflonplatte ausgebreitet und für 4 h bei 120 °C im vorgeheizten Trockenschrank vorgetrocknet. Anschließend wurde es in einer Polymermühle fein pulverisiert, in eine Kristallisierschale (Durchmesser 11,5 cm) umgefüllt und dann zunächst für 2 h bei 120 °C und anschließend weitere 30 min bei 160 °C im vorgeheizten Trockenschrank getrocknet.

Aufreinigung und weitere Verarbeitung

Zur Aufreinigung wurde das weiße Pulver in 800 ml entsalztem Wasser aufgeköcht, wobei sich das Pulver gelb verfärbte. Die Suspension ließ man 5 min kochen und filtrierte sie anschließend heiß ab. Der Filterkuchen wurde anschließend mit 500 ml untemperiertem entsalztem Wasser und noch zweimal mit je 400 ml kochendem entsalztem Wasser gewaschen.

Als nächstes wurden Filterkuchen und Filterpapier auf einige Lagen Krepppapier gelegt und die Hydrogelpartikel großflächig ausgebreitet. Sobald das Krepppapier nass war, wurde es gegen trockenes ausgetauscht (ca. 5 - 6 mal). Die Hydrogelpartikel ließ man so über Nacht auf dem Filterpapier liegen. Am nächsten Morgen wurde es vom Filterpapier geschabt und auf einer Teflonplatte für 3 h in den 120 °C vorgeheizten Trockenschrank gestellt. Danach wurde das erhaltene Produkt ein zweites Mal pulverisiert, erneut in die Kristallisierschale umgefüllt und für 30 Minuten in den 160 °C vorgeheizten Trockenschrank gegeben. Das getrocknete Produkt wurde abschließend mit Laborsieben in die folgenden Korngrößenverteilungen fraktioniert: > 460 µm, 460 - 125 µm, 125 - 63 µm, 45 - 32 µm, < 32 µm

Ausbeute XLPVAm 5.1: 6,7172 g

Ausbeute XLPVAm 5.2: 4,4792 g

8.5.5 XLPVAm 5.3.1 und XLPVAm 5.3.2

Tab. 8.9: Ansatz für die Herstellung von XLPVAm 5.3.1

<u>XLPVAm 5.3.1</u>	m (Lösung / Feststoff) [g]	n [mmol]	V [ml]
Lupamin / PVAm	51,38 / 4,11	95,4	-
Epichlorhydrin	0,22	2,39	187

Tab. 8.10: Ansatz für die Herstellung von XLPVAm 5.3.2

<u>XLPVAm 5.3.2</u>	m (Lösung / Feststoff) [g]	n [mmol]	V [ml]
Lupamin / PVAm	49,43 / 3,95	91,8	-
Epichlorhydrin	0,21	2,30	180

Durchführung:

Die Vernetzung und Vortrocknung erfolgte analog zu XLPVAm 5.1 und XLPVAm 5.2.

Zur Aufreinigung wurden die XLPVAm 5.3.1 und XLPVA 5.3.2 in einem Liter entsalztem Wasser aufgekocht und für 10 min weiter kochen gelassen. Die Hydrogelpartikel wurden anschließend heiß filtriert (Faltenfilter Ø 240 mm) und die ersten Milliliter des ablaufenden Filtrats aufgefangen. Dieses wurde mit einer 1 N Silbernitrat-Lösung versetzt um verbleibende Chloridionen im Waschwasser nachzuweisen. Dieses Prozedere wurde 2 weitere Male durchgeführt. Bei XLPVAm 5.3.1 konnten nach den 3 Waschvorgängen keine Chloridionen mehr nachgewiesen werden, bei XLPVAm 5.3.2 bereits nach dem 2. Waschvorgang.

Analog zu XLPVAm 5.1 und XLPVAm 5.2 wurden Filterkuchen und Filterpapier auf einige Lagen Krepppapier gelegt und das Hydrogel großflächig ausgebreitet. Auch hier wurde das Krepppapier ausgetauscht sobald es nass war und mit der weiteren Aufarbeitung bis zum nächsten Morgen gewartet. Es wurde dann erneut in der Polymermühle pulverisiert und in einer Kristallisierschale (11,5 cm Durchmesser) für 3 h in den 120 °C vorgeheizten Trockenofen gegeben. Auf eine Trocknung bei 160 °C wurde verzichtet. Auch diese Ansätze wurden anschließend gesiebt und entsprechen der Korngrößenverteilung im Exsikkator bei ca. 20 mbar über Phosphorpentoxid gelagert.

Ausbeute XLPVAm 5.3.1: 4,2535 g

Ausbeute XLPVAm 5.3.2: 4,3639 g

8.6 Herstellung einer Ethanol/Wasser/Acetaldehyd Stammlösung

Zur Herstellung einer Stammlösung wurde eine 2 l Rothflasche mit einer 80 zu 20 Gew.-%igen Ethanol/Wasser-Mischung gefüllt (als Verschluss wurde ein Premiüm Screw Cap der Duran Group verwendet). Dafür wurden ungefähr 1,5 l Ethanol und ca. 300 ml Wasser vorgelegt. Die genaue Konzentration wurde mit einem Dichtemessgerät überprüft und durch die Zugabe kleinerer Mengen Ethanol und Wasser eingestellt. Die Zugabemenge von Acetaldehyd war davon abhängig, wie alt die Flüssigkeit bereits war. Ältere Proben besaßen einen unbekanntem Anteil Wasser, so dass die Zugabe einer berechneten Menge Acetaldehyd nicht zur gewünschten Konzentration führte. Gegebenenfalls wurden daher mehrere Male kleinere Mengen Acetaldehyd zur Ethanol/Wasser Mischung gegeben, bis die gewünschte Konzentration erreicht war. Die Überprüfung der Konzentration erfolgte über eine Oximtitration.

8.7 Titrationsprotokolle

Tab. 8.11: Zeitlicher Verlauf der Kapazität von XLPVAm 30.0, Acetaldehyd im Feed: 445 ppm, Titer NaOH: 0,05 N (0,1 ml/Zugabe)

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [µl]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]
	0,2609	19,0795	17,9788		2,279	1,355	0,27
5	0,2602	19,1025	18,1787	3000	2,398	1,35	0,26
	0,26	19,061	18,1752		2,381	1,352	0,26
10	0,2597	19,124	17,414		1,83	1,346	0,36
	0,2601	19,135	17,5498	3000	1,606	1,347	0,41
	0,2601	19,1136	18,3243		1,8807	1,348	0,36
15	0,2606	19,1324	17,6601		1,679	1,35	0,39
	0,2599	19,1089	18,1685	3000	1,295	1,348	0,48
	0,2602	19,0688	18,1926		1,488	1,352	0,44
20	0,2604	19,097	17,862		1,265	1,351	0,48
	0,2602	19,118	18,1124	3000	2,337	1,349	(0,27)
	0,26	19,388	18,0548		1,473	1,346	0,45
25	0,2608	19,0676	17,712		1,286	1,3356	0,47
	0,2596	19,1321	18,0149	3000	1,45	1,345	0,45
	0,2598	19,0921	18,0948		1,553	1,349	0,43

Tab. 8.12: Zeitlicher Verlauf der Kapazität von XLPVAm 20.0, Acetaldehyd im Feed: 495 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [μl]	Verbrauch NaOH [ml]	Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Verhältnis	Kapazität [mmol/g]
			2,2881	50	4,82			0,35
5	0,1003	50,3936	1,254	50	2,654	0,177		0,32
			1,2052	50	2,525			0,38
			2,3753	50	4,827			0,54
10	0,1009	51,3485	1,4972	50	3,062	0,175		0,51
			1,4171	50	2,946			0,42
			3,2506	60	6,386			0,72
15	0,1002	51,1555	1,0286	50	2,084	0,175		0,56
			1,1706	50	2,367			0,57
			1,2147	50	2,486			0,51
			2,109	40	3,951			0,95
30	0,1004	51,1156	1,6126	40	3,066	0,175		0,88
			1,4872	40	2,804			0,91
			2,0974	50	3,396			1,61
60	0,0999	51,5546	1,1783	50	1,995	0,173		1,42
			1,4389	50	2,46			1,38
			1,9044	40	2,93			1,80
120	0,1	51,0295	1,3697	40	2,122	0,175		1,77
			1,4036	40	2,219			1,69

Fortsetzung von Tab. 8.12

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [μl]	Verbrauch NaOH [ml]	Scavenger/Aldehyd _(vorher) [g/mmol]	Verhältnis	Kapazität [mmol/g]
240	0,0999	50,4332	1,9908	50	2,432			2,58
			1,5956	50	2,261	0,176		2,09
			2,2688	50	3,177			2,13
480	0,0999	51,2728	1,223	40	1,596			2,47
			1,5576	40	2,113	0,174		2,34
			1,5379	40	2,038			2,42
960	0,1001	51,0989	2,6352	50	3,17			2,66
			3,246	50	4,016	0,175		2,57
			3,088	50	3,815			2,58
2765	0,1006	50,4986	2,1871	50	2,537			2,72
			2,032	50	2,3889	0,177		2,68
			1,7294	50	2,037			2,68
4110	0,1005	51,9998	1,2613	50	1,48			2,77
			1,727	50	2,15	0,172		2,59
			1,273	50	1,556			2,65
4280	0,1059	52,0093	1,7839	50	2,056			2,68
			2,1763	50	2,489	0,181		2,7
			1,1293	50	1,315			2,65
			1,3393	50	1,605			2,57

Tab. 8.13: Zeitlicher Verlauf der Kapazität von XLPVAm 5.0, Acetaldehyd im Feed: 499 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [μl]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrations- kurve
			2,2154	50	4,2533		0,86	0,999997
5	0,1001	51,4295	2,061	50	3,936	0,172	0,89	0,999994
			2,5094	50	4,8367		0,85	0,999997
			2,8624	50	5,31497		1,04	0,999993
10	0,1003	51,1841	3,1996	50	6,135	0,1732	0,88	0,999995
			2,8332	50	5,2969		1	0,999992
			3,404		5,7672		1,42	0,999995
15	0,0999	50,5004	1,8585	50	3,2423	0,1748	1,29	0,999992
			2,769	50	4,6746		1,43	0,999988
			2,7395	50	3,6837		2,32	0,999992
30	0,1003	50,5956	2,3374	50	3,3567	0,1752	2,09	0,999988
			2,444	50	3,5396		2,06	0,999987
			2,8866	50	3,6411		2,54	0,999992
60	0,0999	50,7197	2,7227	50	3,4766	0,1741	2,5	0,999992
			2,3659	50	2,9963		2,53	0,999988
			2,2981	50	2,411		3,07	0,999992
120	0,1	50,6315	2,0595	50	2,1453	0,1745	3,09	0,999989
			2,8866	50	2,5509		3,49	0,999996

Fortsetzung von Tab. 8.13

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [μl]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd _(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrations- kurve
			2,5798	50	2,607		3,21	0,999987
264	0,1003	51,4295	2,9645	50	2,865	0,1724	3,32	0,999996
			3,3471	50	3,3354		3,25	0,999992
			2,5159	50	2,1614		3,56	0,999994
960	0,1	50,6874	2,0199	50	1,8072	0,1744	3,47	0,999995
			2,4667	50	2,1259		3,55	0,999995
			6,3832	170	6,2943		3,66	0,999995
4170	0,1	50,4692 (537 ppm)	4,9789	170	4,963	0,1627	3,63	0,999995
			5,9156	170	5,8907		3,63	0,999995

Tab. 8.14: Abhängigkeit zwischen Korngröße und Kapazität von XLPVAm 5.1, Messungen jeweils nach 60 min, Acetaldehyd im Feed 537 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Korngröße [μm]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [μl]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R^2 Titrations- kurve
> 460	0,1002	49,9654	6,5975	170	12,647	0,165	1,32	0,999997
460 -125	0,1001	50,3197	6,6638	170	9,868	0,163	2,29	0,999998
125 - 63	0,1001	49,7898	5,2037	170	7,298	0,165	2,88	0,999978
63 - 45	0,0813	41,6851	6,4575	160	7,434	0,16	3,03	0,999995
45 - 32	0,0888	40,9492	6,9035	170	8,583	0,178	2,73	0,999996
< 32	0,0475	24,4852	5,2506	160	7,168	0,159	2,75	0,999986
			5,6485	160	7,736			0,999993

Tab. 8.15: Abhängigkeit zwischen Korngröße und Kapazität von XLPVAm 5.2, Messungen jeweils nach 60 min, Acetaldehyd im Feed 537 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Korngröße [µm]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [µl]	Rührdauer mit NH ₂ OH·HCl [min]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrations- kurve
> 460	0,1002	49,6572	6,2257	160	-	12,815	0,166	0,93	0,99999
460 - 125	0,1002	49,435	4,7688	165	-	6,695	0,166	2,54	0,99999
125 - 63	0,1	51,179	5,3374	160	240	8,291	0,16	3,02	0,99999
63 - 45	0,1	49,3124	5,9149	160	330	7,146	0,167	3,03	0,99999
45 - 32	0,0898	43,7893	5,2607	160	265	6,109	0,168	3,11	0,99999
< 32	0,0534	23,3235	4,057	160	280	4,343	0,188	2,98	0,99999
			6,4557	160	-	13,221		0,96	0,99999
			6,687	165	-	9,614		2,46	0,99999
			6,6179	165	-	9,771		2,37	0,99999
			6,0687	160	300	7,305		3,04	0,99999
			6,6396	160	240	8,291		3,04	0,99999
			5,8475	160	290	7,401		2,99	0,99998
			6,155	160	350	7,269		3,09	0,99999
			6,4536	160	245	7,455		3,12	0,99999
			5,9064	160	250	6,253		3,01	0,99998
			6,3312	160	295	7,37		3,1	0,99999
			5,2607	160	265	6,109		3,11	0,99999
			6,7976	160	300	7,316		2,97	0,99999

Tab. 8.16: Zeitlicher Verlauf der Kapazität von XLPVAm 5.2 (125 - 63 µm), Acetaldehyd im Feed: 537 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [µl]	Rührdauer mit NH ₂ OH·HCl [min]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrationskurve
15	0,1001	49,4859	7,2131	180	247	10,968		2,26	0,999996
			5,1759	160	277	7,804	0,166	2,29	0,999994
			5,7661	160	297	8,748		2,27	0,999995
60	0,1	51,179	6,6396	160	240	8,291		3,04	0,999997
			5,3374	160	260	6,703	0,16	3,02	0,999996
			5,8475	160	290	7,401		2,99	0,999988
242	0,1	49,6325	7,3072	180	215	8,203		3,26	0,999995
			4,7892	160	235	5,365	0,165	3,26	0,999997
			5,9093	160	240	6,66		3,25	0,999997
2815	0,0999	49,1894	7,0862	180	248	7,123		3,52	0,999992
			5,1661	165	272	5,334	0,167	3,45	0,999995
			5,4494	165	290	5,435		3,54	0,999995
1340	0,1	50,2768	7,3592	180	305	7,66		3,51	0,999997
			4,7108	160	320	5,024	0,163	3,44	0,999997
			5,797	160	345	6,048		3,5	0,999995

Tab. 8.17: Zeitlicher Verlauf der Kapazität von XLPVAm 5.2 (> 460 µm), Acetaldehyd im Feed: 537 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [µl]	Rührdauer mit NH ₂ OH·HCl [min]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrationskurve
15	0,0999	49,3222	7,3087	180	300	16,692	0,166	0,34	0,999996
60	0,1002	49,6572	5,0672	160	-	10,482	0,166	0,32	0,999996
260	0,1001	49,3629	6,4557	160	-	13,221	-	-	-
1100	0,1001	49,4606	7,6305	180	325	12,815	0,166	0,93	0,999998
2800	0,0806	42,1576	4,039	160	300	4,729	0,157	3,31	0,999993
			6,4563	160	315	7,526		3,32	0,999996
			7,4586	180	320	9,381		2,9	0,999996
			4,5162	160	340	5,76	0,166	2,85	0,999996
			6,0789	160	360	7,697		2,88	0,999996
			6,4462	160	280	7,471		3,34	0,999995

Tab. 8.18: Abhängigkeit zwischen Korngröße und Kapazität von XLPVAm 5.3.1, Messungen jeweils nach 60 min, Acetaldehyd im Feed 537 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Korngröße [μm]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [μl]	Rühdauer mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [min]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrations- kurve
> 460	0,1	49,3602	5,5293	170	355	12,529	0,166	0,42	0,999997
			6,1048	170	375	13,899		0,39	0,999996
			6,3824	170	395	14,487		0,41	
460 - 125	0,0999	49,8969	6,9208	160	>40h	13,419		1,24	0,999994
			4,6455	160	>40h	8,936	0,164	1,28	0,999996
			5,3899	160	>40h	10,455		1,24	0,999992
125 - 63	0,1	49,4571	6,5663	160	>40h	10,497		2,07	0,999997
			5,1253	160	>40h	8,205	0,166	2,06	0,999996
			4,938	160	>40h	7,897		2,07	0,999997
63 - 45	0,0501	23,8486	5,8231	160	375	8,313		2,4	0,999997
			3,8825	160	405	5,828	0,173	2,22	0,999985
			5,4672	160	430	8,126		2,26	0,999996
45 - 32	0,0495	25,7706	5,5589	160	390	8		2,59	0,999995
			5,0187	160	410	7,574	0,158	2,41	0,999988
			4,891	160	430	7,141		2,54	0,999994
< 32	0,0419	20,3511	5,4867	160	240	7,28		2,69	0,999991
			3,7148	160	260	5,02	0,169	2,63	0,999992
			4,072	160	280	5,516		2,62	0,999991

Tab. 8.19: Zeitlicher Verlauf der Kapazität von XLPVAm 5.3.1 (125 - 63 μm), Acetaldehyd im Feed: 537 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [μl]	Rührdauer mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [min]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd _(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrationskurve
15	0,1003	49,2599	6,8261	170	210	14,498		0,76	0,999996
			4,7101	170	315	10,156	0,167	0,69	0,999996
			5,0494	170	335	10,801		0,73	0,999989
60	0,1	49,4517	6,5663	160	>40h	10,497		2,07	0,999997
			5,1253	160	>40h	8,205	0,166	2,06	0,999996
			4,938	160	>40h	7,897		2,07	0,999997
240	0,0515	24,0832	5,5961	160	360	7,186		2,69	0,999995
			4,0289	160	375	5,279	0,176	2,63	0,999983
			6,1266	160	390	7,919		2,67	0,999992
1420	0,0999	49,6624	6,0882	160	180	7,222		3,11	0,999995
			4,479	160	205	5,492	0,165	3,01	0,99999
			4,8421	160	220	5,983		2,98	0,999993
4270	0,0499	25,661	4,6595	160	240	5,562		3,19	0,999992
			3,7953	160	260	4,523	0,16	3,2	0,999995
			5,8642	160	280	7,05		3,17	0,999994

Tab. 8.20: Abhängigkeit zwischen Korngröße und Kapazität von XLPVAm 5.3.2, Messungen jeweils nach 60 min, Acetaldehyd im Feed 537 ppm, Titer NaOH: 0,005 N (0,05 ml/Zugabe)

Korngröße [μm]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [μl]	Rührdauer mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [min]	Verbrauch NaOH [ml]	Verhältnis Scavenger/Aldehyd ^(vorher) [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrations- kurve
> 460	0,0503	26,0945	6,5626	170	390	14,528	0,158	0,57	0,999993
460 - 125	0,0513	25,1321	3,6589	150	530	6,64	0,168	1,52	0,999995
125 - 63	0,0501	24,9027	4,8383	170	465	7,627	0,165	2,13	0,999991
63 - 45	0,0499	25,2827	4,8884	160	310	7,347	0,162	2,36	0,999992
45 - 32	0,051	25,8855	4,0722	160	345	6,112	0,162	2,37	0,999985
< 32	0,0504	25,6206	4,1829	160	330	8,786	0,162	2,41	0,999992
			6,3471	170	440	9,809		2,21	0,999995
			5,8132	170	485	9,07		2,18	0,999996
			6,8033	170	510	11,885		1,69	0,999994
			5,3346	170	550	9,346		1,67	0,999992
			5,4637	160	325	8,045		2,44	0,999993
			5,7888	160	330	8,786		2,32	0,999996
			4,9536	160	290	7,411		2,38	0,999993
			6,3471	170	440	9,809		2,21	0,999995
			4,8383	170	465	7,627		2,13	0,999991
			5,8132	170	485	9,07		2,18	0,999996
			4,9536	160	290	7,411		2,38	0,999993
			4,8884	160	310	7,347		2,36	0,999992
			5,7888	160	330	8,786		2,32	0,999996
			5,4637	160	325	8,045		2,44	0,999993
			4,0722	160	345	6,112		2,37	0,999985
			5,6917	160	365	8,461		2,41	0,999992
			4,645	160	310	6,953		2,39	0,999994
			4,1829	160	330	6,236		2,4	0,999991
			6,3426	170	345	9,353		2,44	0,999988

Tab. 8.21: Zeitlicher Verlauf der Kapazität von XLPVAm 5.3.2 (Korngrößenverteilung 125 -63 µm), Acetaldehyd im Feed: 527 ppm, Titer NaOH: 0,005 mol/l (0,05 ml/Zugabe)

Rührdauer [min]	Einwaage Scavenger [g]	Einwaage Feed [g]	Einwaage Titration [g]	Zugabe NH ₂ OH·HCl [µl]	Rührdauer mit NH ₂ OH·HCl [min]	Verbrauch NaOH [ml]	Scavenger/Aldehyd _(vorher) [g/mmol]	Verhältnis [g/mmol]	Kapazität [mmol/g]	R ² Titrationskurve
5	0,0503	25,5596	6,2989	170	260	13,463			0,757	0,999995
			4,6817	160	290	10,284	0,162		0,607	0,999996
			5,3432	160	310	11,656			0,645	0,999999
60	0,0501	24,9027	6,3471	170	440	9,809			2,212	0,999995
			4,8383	170	465	7,627	0,165		2,135	0,999991
			5,8132	170	485	9,07			2,175	0,999996
240	0,0508	25,8397	5,392	160	306	7,2			2,798	0,999993
			5,0068	160	325	6,866	0,161		2,706	0,999996
			4,9842	160	340	6,988			2,628	0,999988
1420	0,05	24,9487	5,3343	160	240	6,672			2,956	0,999989
			3,8996	160	260	4,943	0,165		2,913	0,999991
			5,3483	160	280	6,753			2,926	0,999995
4310	0,051	25,5757	3,4294	140	325	4,373			2,909	0,999993
			3,5333	140	360	4,686	0,164		2,781	0,999995
			4,016	140	385	5,099			2,923	0,999993
2940	0,0503	25,0345	3,5966	140	360	4,482			2,96	0,999992
			4,9161	160	380	6,148	0,165		2,949	0,999992
			5,4056	160	395	6,734			2,96	0,999999

8.8 Spektren und Messdaten

8.8.1 Pervaporationsdaten der PVA-Composite Membran

Die folgende Tabelle fasst die Daten des in **Abbildung 4.7** dargestellten Trenndiagramms einer PVA-Composite Membran zusammen. Die Bestimmung erfolgte mit der in **Kapitel 8.3.1** beschriebenen Anlage. Die Feedtemperatur betrug ca. 95 °C, die Umwälzgeschwindigkeit lag bei ca. 40 l/h und der permeatseitige Druck wurde zwischen 20 und 35 mbar gehalten. Die Feedmischung wurde aus entsalztem Wasser und absolutem Ethanol hergestellt.

Tab. 8.22: Pervaporationsdaten einer PVA-Composite Membran

Wassergehalt im Feed [Gew.-%]	Wassergehalt im Permeat [Gew.-%]	Wasserpartialfluss [kg/m ² h]
5,7	98,7	0,7
6,0	98,6	0,8
6,2	92,2	0,8
7,1	98,9	1,0
7,5	97,6	1,0
7,6	98,9	1,1
7,8	97,5	1,1
7,9	98,8	1,2
8,2	96,7	1,2
8,3	95,6	1,1
8,4	98,4	1,2
8,6	93,8	1,2
8,6	94,8	1,3
8,9	91,1	2,0
9,1	98,4	1,4
9,4	95,3	1,2
9,6	95,4	1,5
10,1	98,9	1,5
10,3	98,7	1,5
10,5	99,1	1,6
10,8	98,5	1,6
11,1	99,0	1,7
11,4	98,3	1,7
11,7	99,0	1,8
11,8	96,5	1,8
12,3	99,0	1,9
13,7	98,7	2,1

8.8.2 Kalorische Daten aus den DSC-Thermogrammen von XLPEG-DMA 10000/xDiPEPHA

Anteil DiPEPHA [Gew.-%]	Schmelzbereich			Integral [J/g]	Einwaage [mg]
	onset [°C]	peak [°C]	endset [°C]		
0,00	44,16	55,62	59,88	92,26	2,14
5,71	39,19	47,08	52,3	60,45	3,66
14,08	34,2	45,6	49,6	51,04	4,62
21,28	35,8	47,08	52,32	52,76	4,56
25,64	31,99	44,39	49,77	44,87	3,08
33,33	25,76	40,41	46,23	23,2	4,48

8.8.3 Kalorische Daten aus den DSC-Thermogrammen von XLPEG-DMA 4000/xDiPEPHA

Anteil DiPEPHA [Gew.-%]	Schmelzbereich			Integral [J/g]	Einwaage [mg]
	onset [°C]	peak [°C]	endset [°C]		
0,00	42,63	51,68	55,9	104,99	4,09
4,70	38,37	44,01	48,3	81,82	3,68
7,40	27,58	41,64	46,7	62,16	3,48
12,70	28,91	42,07	46,57	61,6	4,44
19,80	21,3	40,09	45,46	55,21	5,27
25,80	16,97	37,02	44,64	26,03	4,55
34	13,73	33	43,17	20,32	1,27

8.8.4 ATR-FTIR Spektrum Lupamin® 9095

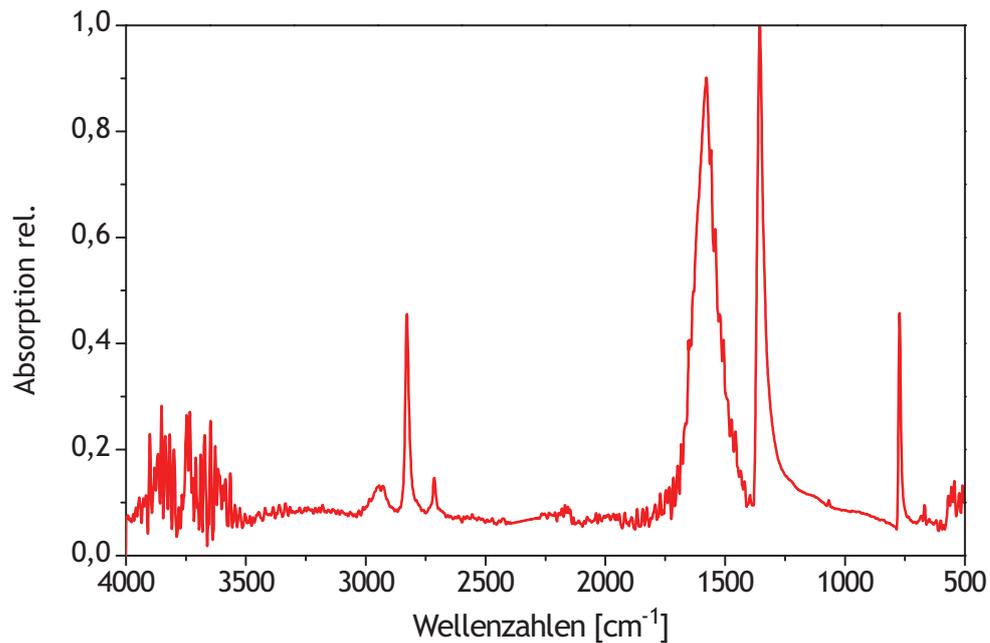


Abb. 8.5: ATR-FTIR-Spektrum von einer eingedampften Lupamin® 9095 Probe, Koli.-Nr.: 91554516KO

8.8.5 ATR-FTIR Spektrum Lupamin® 9095 entsalzt

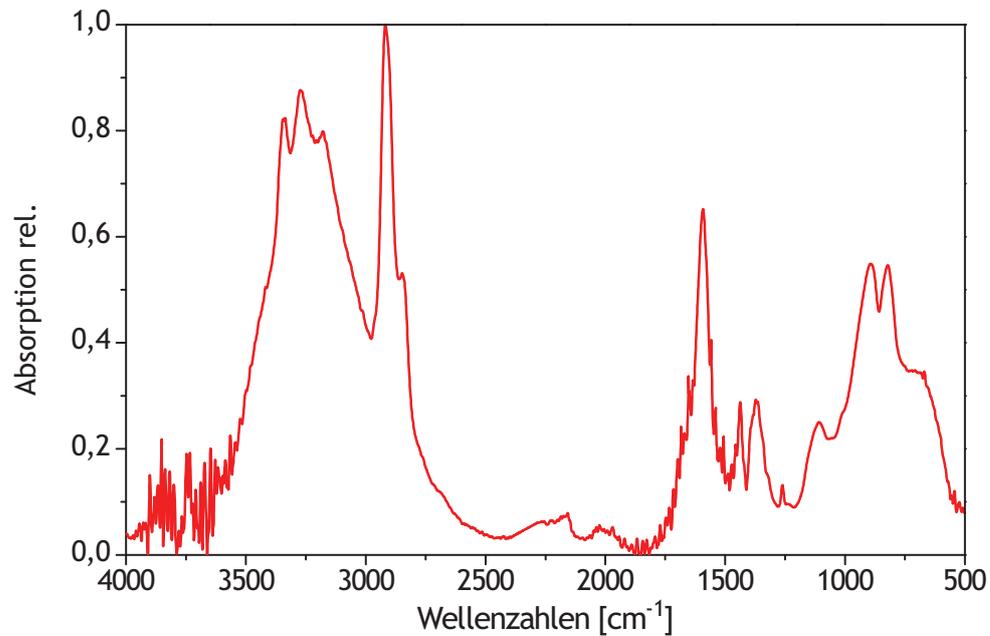


Abb. 8.6: ATR-FTIR-Spektrum einer isolierten Probe aus einer entsalzten Lupamin® 9095 Lösung (Charge: GK 2538/200)

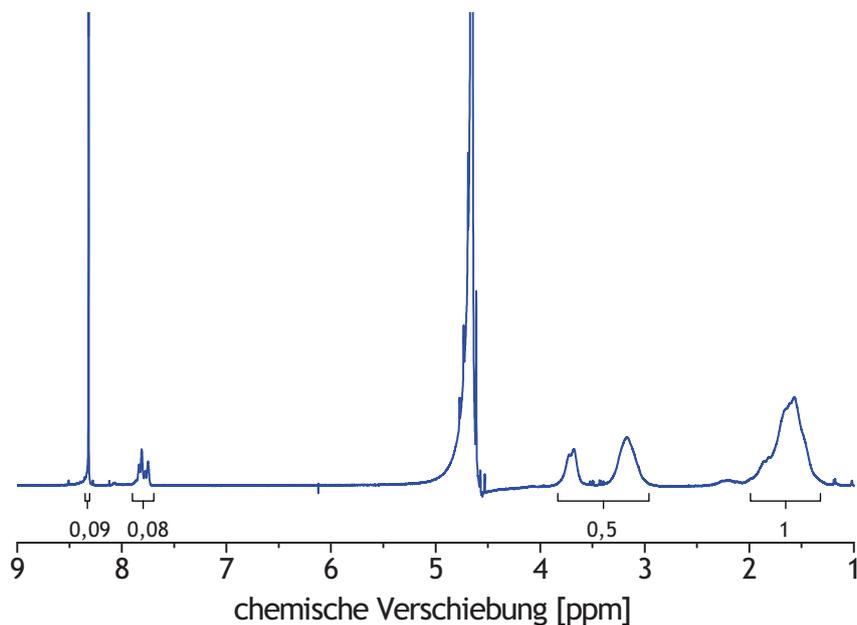
8.8.6 ^1H -NMR Spektrum Lupamin[®] 9095

Abb. 8.7: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz) einer isolierten Lupamin[®] 9095 Probe, Koli-Nr. 43808056PO, Lösungsmittel: D_2O

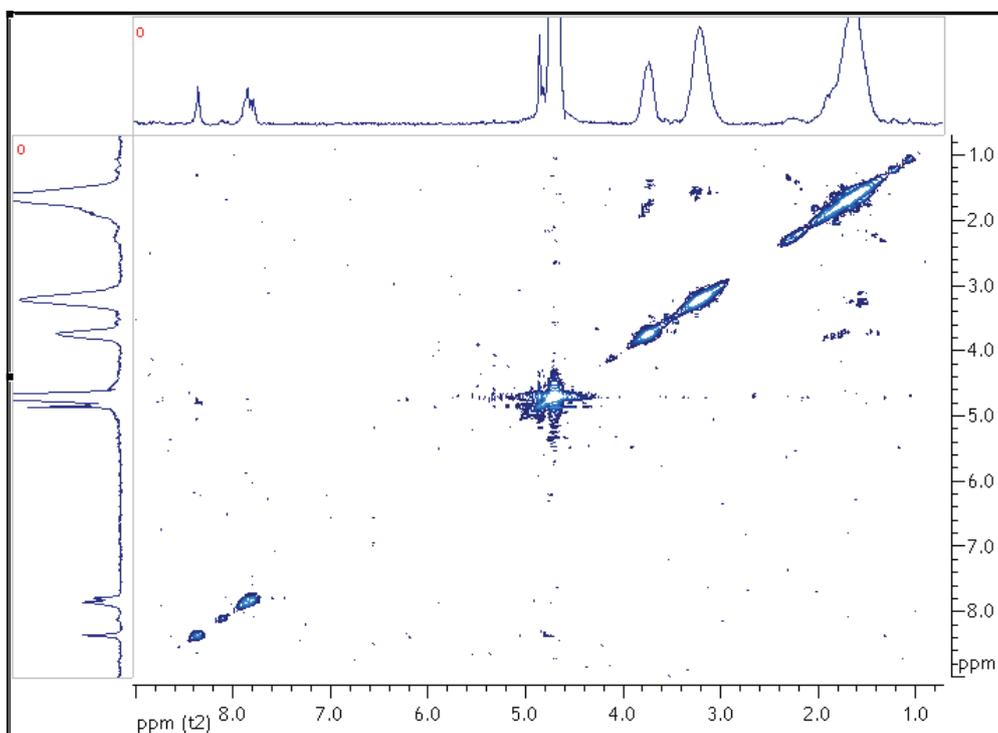
8.8.7 ^1H , ^1H -COSY-Spektrum Lupamin[®] 9095 Probe

Abb. 8.8: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (Contour Plot) einer isolierten Lupamin[®] 9095 Probe, Koli-Nr. 43808056PO, Lösungsmittel: D_2O

8.8.8 TGA-Messung Lupamin® 9095

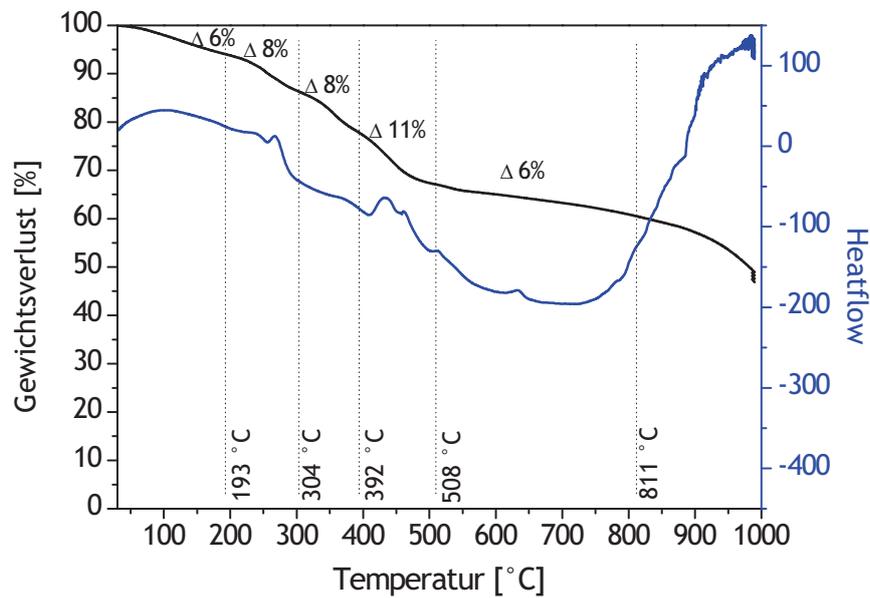


Abb. 8.9: TGA — und DTA-Kurve — einer eingedampften Lupamin® 9095 Probe, Koll.-Nr.: 43808056PO, Heizrate 20 K/min (Anmerkung: die Probe schäumte bei der Vermessung auf!)

8.8.9 DSC-Thermogramm XLPVAm 5.2

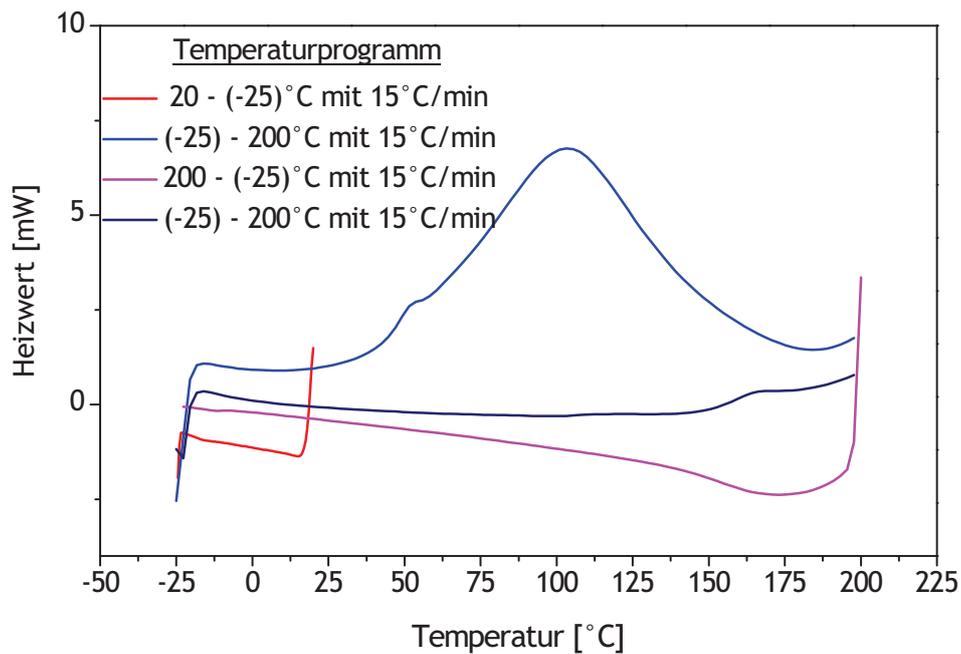


Abb. 8.10: DSC-Spektrum von XLPVAm 5.2

8.8.10 ATR-FTIR-Spektrum XLPVAm 5.2

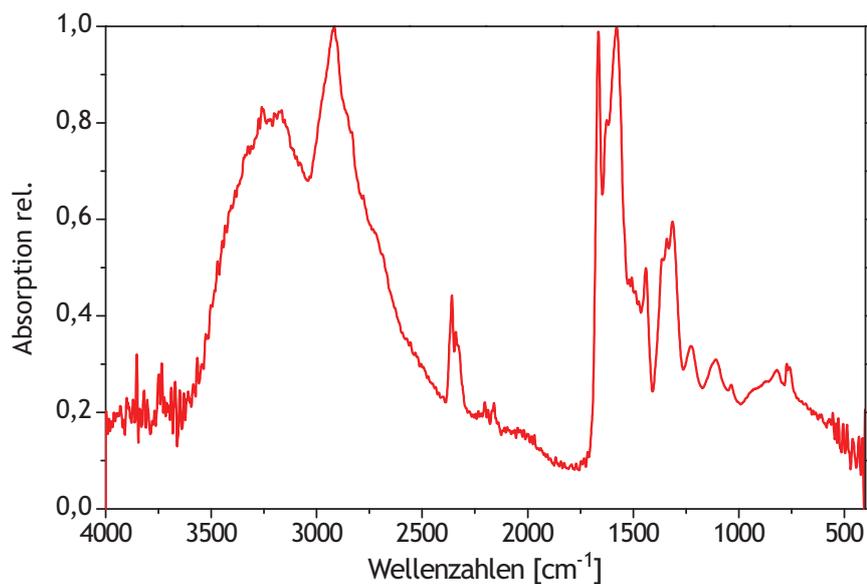


Abb. 8.11: ATR-FTIR-Spektrum von XLPVAm 5.2 (fein gemahlenes Pulver)

8.8.11 DSC-Spektrum XLPVAm 5.3.1

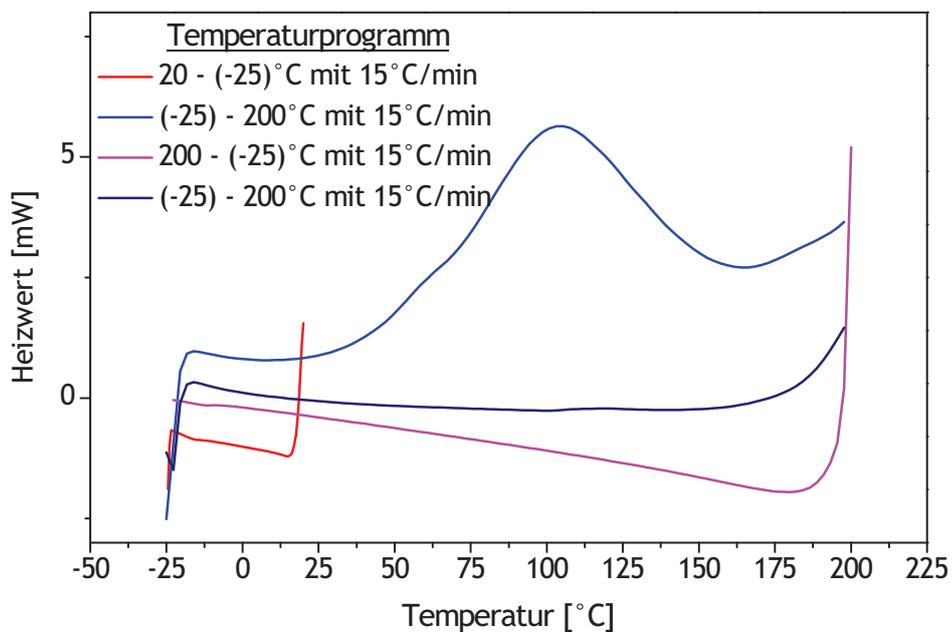


Abb. 8.12: DSC-Spektrum von XLPVAm 5.3.1

8.8.12 ATR-FTIR Spektrum XLPVAm 5.3.1

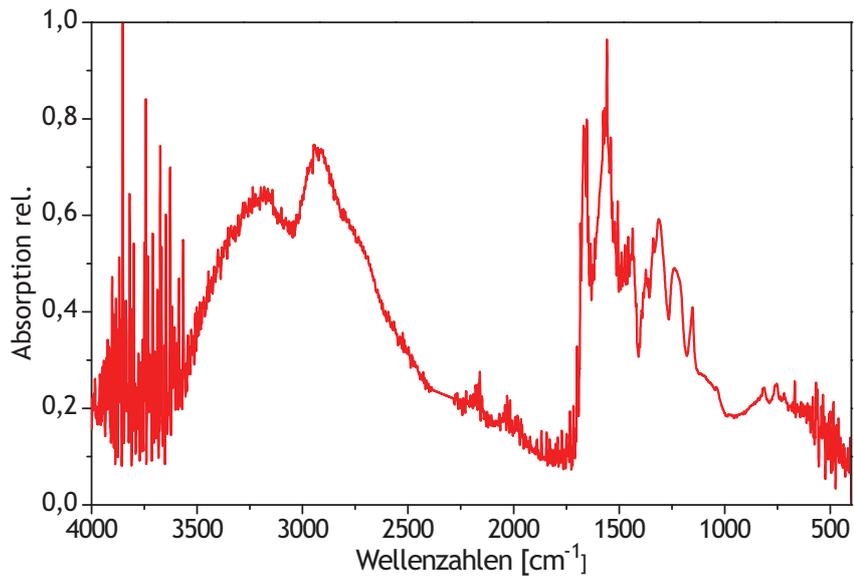


Abb. 8.13: ATR-FTIR-Spektrum von XLPVAm 5.3.1

8.8.13 DSC-Spektrum XLPVAm 5.3.2

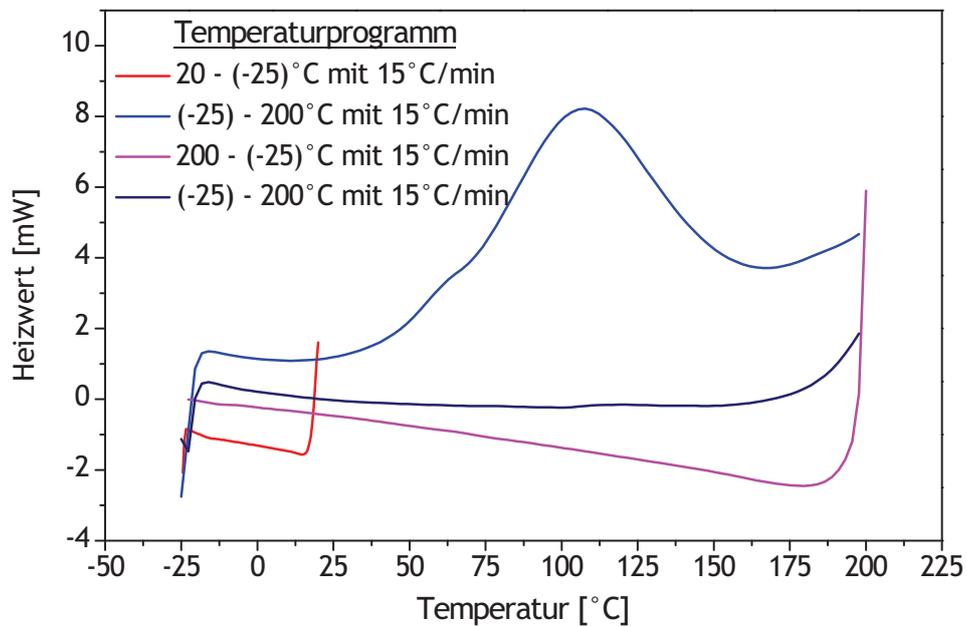


Abb. 8.14: DSC-Spektrum von XLPVAm 5.3.2

8.8.14 ATR-FTIR-Spektrum XLPVAm 5.3.2

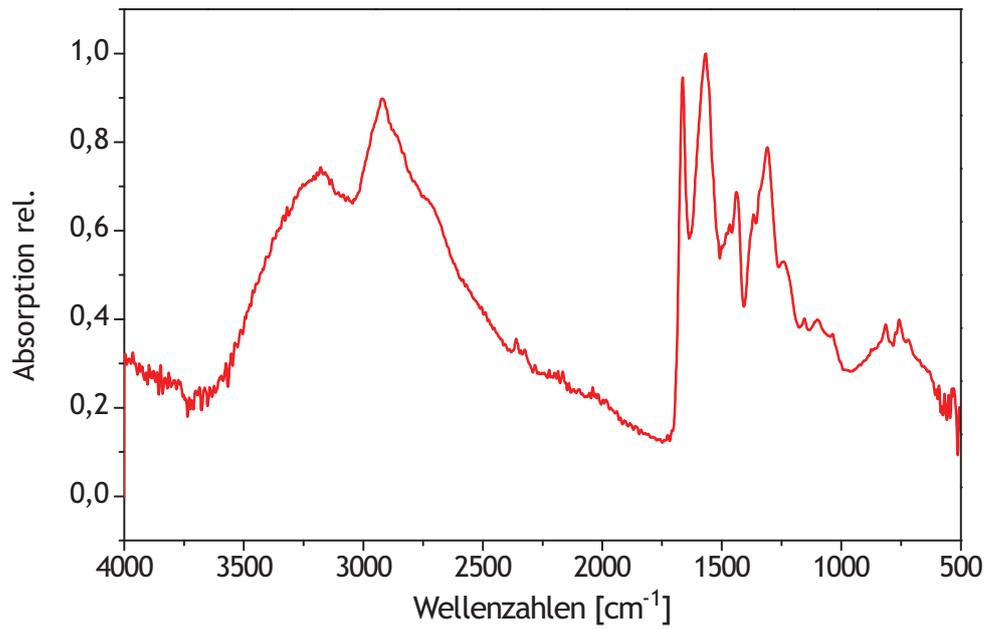


Abb. 8.15: ATR-FTIR-Spektrum von XLPVAm 5.3.2

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

Patrick Rölling

Düsseldorf, den 3.9.2010

