

Gastrennung durch Polymermembranen: jenseits der Grenze

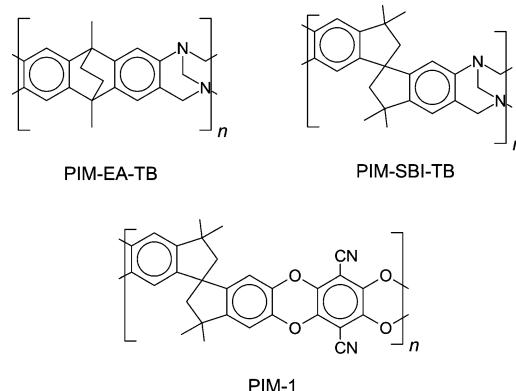
Gerhard Maier*

Gastrennung · Polymermembranen ·
Technisch wichtige Gase

Alle Polymere sind in einem gewissen Umfang permeabel für alle Gase. Diese Permeabilität ist für jedes Gas und jedes Polymer individuell verschieden, wobei die Permeabilitätskoeffizienten charakteristische Stoffgrößen sind. Die Permeation eines Gasgemischs durch eine Polymermembran führt daher zu einer Trennung. Seit den 1970er Jahren wird dieser Effekt technisch genutzt, beispielsweise zur Trennung von Luft in Stickstoff (Reinheit $\geq 99.5\%$) und sauerstoffangereicherte Luft oder zur Entfernung von CO_2 aus Erdgas.^[1] Im Fall dichter, makroskopisch porenfreier Membranen erfolgt die Permeation nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus, basierend auf der Beweglichkeit von Kettensegmenten,^[2] wobei die Permeabilitätskoeffizienten von der Löslichkeit und der Diffusion des Gases im Polymer abhängen. Das Verhältnis der Permeabilitätskoeffizienten zweier Gase für das gleiche Polymer gibt die ideale Selektivität dieses Polymers für dieses Gaspaar an.

Kürzlich publizierten McKeown et al.^[3] Gaspermeabilitäten und -selektivitäten eines Leiter- oder doppelsträngigen Polymers, die weit jenseits der bekannten „Grenzgeraden“^[4] im „Robeson-Plot“ liegen (siehe Abbildung 1). Diese Grenzgerade definiert eine empirische obere Grenze für die Kombination aus Selektivität und Permeabilität, deren Existenz zuerst von Robeson^[5] beobachtet und später von Freeman^[6] theoretisch begründet wurde. Das neue Leiterpolymer (Schema 1, PIM-EA-TB) weist für technisch relevante Gaspaare wie O_2/N_2 , H_2/N_2 und H_2/CH_4 bei gleicher Selektivität drei- bis vierfach höhere Permeabilitätskoeffizienten auf,^[3] als der Grenzgeraden entspricht. Zum Vergleich: Diese Verbesserung ist für die Gaspaare H_2/N_2 und H_2/CH_4 größer als der Fortschritt, der in der Zeit zwischen Robesons erster umfassenden Analyse 1991^[5] und der Fortschreibung dieser Analyse 2008^[4] erzielt wurde, und für das Gaspaar O_2/N_2 vergleichbar damit (Abbildung 1A, rote Quadrate vs. schwarze Dreiecke).

Polymere mit ähnlichen Strukturelementen (PIM-SBI-TB, Schema 1), die aber durch eine Spiro-Struktur in der Wiederholungseinheit von der strengen Zweisträngigkeit des Leiterpolymers PIM-EA-TB abweichen, weisen erheblich schlechtere Werte für das Gaspaar O_2/N_2 auf (blaue vs. rote



Schema 1. Leiterpolymer PIM-EA-TB und Spiropolymer PIM-SBI-TB und PIM-1 nach McKeown et al.^[3]

Quadrat in Abbildung 1A). Zudem sind die Werte des Leiterpolymers für das Gaspaar CO_2/N_2 weit schlechter (Abbildung 1B) als für O_2/N_2 , H_2/N_2 und H_2/CH_4 . Diese Beobachtung verdient einen Erklärungsversuch. Nach den Daten von McKeown et al.^[3] ist die Löslichkeit von CO_2 im Leiterpolymer PIM-EA-TB zwölffach höher als die von N_2 , die Diffusionskoeffizienten für CO_2 und N_2 sind jedoch nahezu gleich, was die relativ geringe Selektivität ergibt. Es stellt sich die Frage nach der Ursache für die Ähnlichkeit der Diffusionskoeffizienten.

Obwohl die Gaspermeabilität sehr vieler Polymere untersucht wurde,^[4,5] sind die Zusammenhänge zwischen Struktur und Permeabilität/Selektivität nicht gut genug bekannt, um eine konkrete „Bauanleitung“ für Polymere mit optimalen Eigenschaften ableiten zu können. Allerdings ist inzwischen weitgehend klar, dass mikroporöse Materialien auf der Basis von kettensteifen Polymeren, die nach dem Prinzip der Molekularsiebe trennen, ein erhebliches Potenzial aufweisen.^[4] Dies wurde bereits in den 1990er Jahren von Koros et al.^[7,8] vorgeschlagen, die unter anderem versuchten, anorganische Molekularsiebe (Zeolithe) in Polymermatrices zu integrieren, um die mechanischen Eigenschaften der Polymerfilme mit den Trenneigenschaften der Molekularsiebe zu vereinen (Mixed-Matrix-Materialien). Auch nachträglich carbonisierte Membranen arbeiten teilweise nach dem Molekularsiebprinzip und weisen sehr gute Kombinationen von Selektivität und Permeabilität auf, sind aber sehr spröde, nicht einfach zu handhaben und derzeit auch noch teuer und

[*] Dr. G. Maier
Polymaterials AG
Innovapark 20, 87600 Kaufbeuren (Deutschland)
E-Mail: g.maier@polymaterials.de

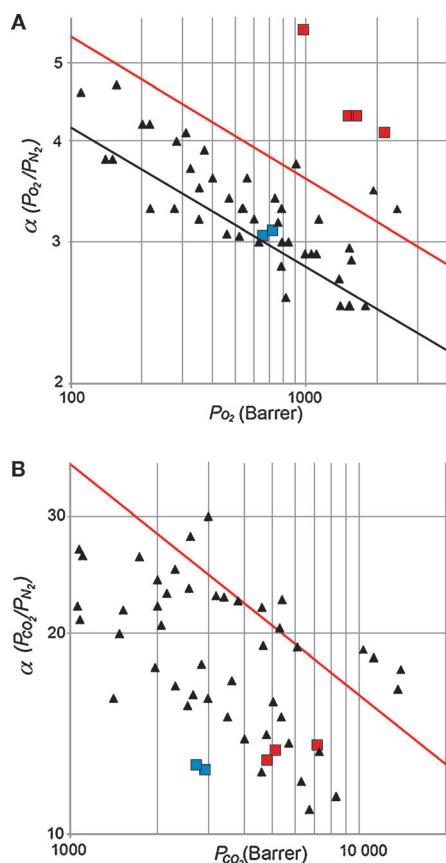


Abbildung 1. Robeson-Plot für O_2/N_2 (A) und CO_2/N_2 (B); rote Quadrate: PIM-EA-TB, blaue Quadrate: PIM-SBI-TB, schwarze Dreiecke: Daten von Polymeren nahe oder jenseits der Grenzgeraden von 1991^[5] und/oder 2008;^[4] schwarze Linie: Grenzgerade von 1991, rote Linie: Grenzgerade von 2008 (aus N. B. McKeown et al., Lit. [3]; genehmigter Nachdruck).

schwierig in großen Mengen herzustellen. Eine gute Übersicht dazu bietet Lit. [9].

Alle gegenwärtig in der Nähe oder oberhalb von Robesons Grenzgeraden liegende Polymere sind kettensteif, aber streng genommen einsträngig. Die Bildung einer intrinsisch mikroporösen Struktur allein reicht offenbar nicht für eine hohe Selektivität aus. Zweifellos spielen auch die Porengrößenverteilung und vor allem die Beweglichkeit kurzer Kettensegmente eine erhebliche Rolle. Die Segmentbeweglichkeit, wie sie für den Gastransport durch nichtmikroporöse Gläser angenommen wird,^[10] würde das Konzept der intrinsisch mikroporösen Materialien mit Molekularsiebcharakter konterkarieren, denn dann wäre die Selektivität nicht mehr allein von der Größenverteilung der Mikroporen abhängig, sondern wie in konventionellen Polymeren auch von dieser Segmentbewegung.

Das Leiterpolymer PIM-EA-TB zeichnet sich gegenüber einsträngigen Polymeren mit ähnlichen Strukturelementen (z.B. PIM-1 und PIM-SBI-TB, Schema 1) auch durch eine engere Verteilung der Diederwinkel kritischer Angelpunkte (potenziell flexibler Gruppierungen in den Wiederholungseinheiten) aus.^[3] Die Differenz der kinetischen Molekül-durchmesser ist bei O_2 und N_2 deutlich kleiner als bei CO_2 und

N_2 (H_2 : 0.289 nm, CO_2 : 0.33 nm, O_2 : 0.346 nm, N_2 : 0.364 nm). Daher wäre es möglich, dass der Gastransport in PIM-EA-TB nicht ausschließlich durch die Mikroporen, sondern auch noch zu einem beträchtlichen Teil nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus erfolgt, wobei die Segmentbewegungen noch zu groß wären, als dass sie zwischen N_2 und CO_2 unterscheiden könnten. Hierbei würde jeweils das kleinere Molekül schneller diffundieren.^[10] Dies ist jedoch angesichts der aus der engen Verteilung der Diederwinkel ableitbaren hohen Kettensteifigkeit unwahrscheinlich.

Da die Molmasse von N_2 deutlich kleiner als die von CO_2 ist, wäre bei einem Gastransport durch Knudsen-Diffusion^[11] in Poren, deren Durchmesser in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der beteiligten Gase liegt, die Selektivität des Gaspaars CO_2/N_2 umgekehrt, da hier das kleinere Molekül auch das schwerere ist. Dies ist zwar auch beim Gaspaar O_2/N_2 so, allerdings ist dort der Unterschied in den Molmassen viel kleiner, sodass sich der Anteil der Knudsen-Diffusion viel weniger auswirken sollte als bei CO_2/N_2 . Die Vermutung liegt also nahe, dass zumindest ein Teil des Gastransports durch Mikroporen erfolgt, die eigentlich zu groß sind.

Dennoch, die hohen Selektivitäten und Permeabilitäten von PIM-EA-TB für einige technisch relevante Gaspaare weisen den richtigen Weg. Die Mikroporengröße und die Porengrößenverteilung dieses Polymers befinden sich offenbar überwiegend schon im richtigen Bereich, und die Kettensteifigkeit ist ausreichend, den Gastransport durch die Matrix zu verhindern. Die deutlich schlechteren Werte der Spiropolymere PIM-1 und PIM-SBI-TB zeigen auch, dass die Einführung sperriger, gewinkelte Gruppen nicht unbedingt die richtige Richtung ist. Da diese Polymere nicht nur geringere Selektivitäten aufweisen, sondern vor allem auch niedrigere Permeabilitätskoeffizienten, dürfte deren Problem darin liegen, dass die gewinkelten Spiro(bisindan)-Gruppen zu einer stärker gekrümmten Struktur und damit zu einer geringeren Porosität führen, nicht unbedingt zu größeren Poren.

Die aktuellen Ergebnisse mit doppelsträngigen Polymeren von McKeown et al. deuten auf einen wirksamen Ansatz hin, mit flexiblen Membranen aus löslichen Polymeren dem Ziel eines mikroporösen glasartigen Polymers mit Molekularsieb-Eigenschaften nahe zu kommen.

Eingegangen am 19. März 2013
Online veröffentlicht am 12. April 2013

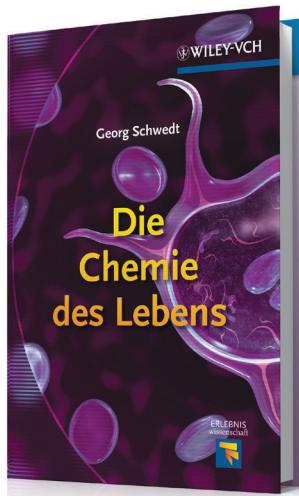
- [1] a) „Gas Separation Membranes“: R. W. Baker, W. Koros, E. L. Cussler, R. L. Riley, W. Eykamp, H. Strathmann in *Membrane Separation Systems—Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Corporation Press, Park Ridge, **1991**, S. 199; b) W. Mazur, M. Chan, *Chem. Eng. Prog.* **1982**, 78, 38–43; c) A. Coady, J. Davis, *Chem. Eng. Prog.* **1982**, 78, 43–49.
- [2] a) W. J. Koros, G. K. Fleming, *J. Membr. Sci.* **1993**, 83, 1–80; b) D. Paul, Yu. Yampol'skii, *Polymeric Gas Separation membranes*, CRC Press, Boca Raton, **1994**.
- [3] M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, *Science* **2013**, 339, 303–307.
- [4] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 390–400.

- [5] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **1991**, *62*, 165–185.
[6] B. D. Freeman, *Macromolecules* **1999**, *32*, 375–380.
[7] C. M. Zimmerman, A. Singh, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* **1997**, *137*, 145–154.
[8] Siehe Lit. [2a].
[9] „Gas and vapor separation membranes based on carbon membranes“: H. Kita in *Materials science of membranes for gas separation and vapor separation* (Hrsg.: Yu. Yampolskii, I. Pinna, B. Freeman), Wiley, Chichester, **2006**, S. 337–354.
[10] a) R. J. Pace, A. Datyner, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* **1979**, *17*, 437–451; b) H. Takeuchi, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2062–2067; c) E. Smit, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Karrenbeld, J. van Eerden, D. Feil, *J. Membr. Sci.* **1992**, *73*, 247–257.
[11] R. E. Kesting, K. Fritzsche, *Polymeric gas separation membranes*, Wiley, New York, **1993**, S. 25.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH



3271341107_bu

GEORG SCHWEDT

Die Chemie des Lebens

ISBN: 978-3-527-32973-1

September 2011 184 S. mit 33 Abb. Gebunden

€ 24,90

Wie immer vermittelt Georg Schwedt keine trockenen Fakten, sondern Wissen, das lebendig wird durch Geschichte und Geschichten. Schwedt reist in seinem Streifzug durch unseren menschlichen Körper und die Pflanzen- und Tierwelt. Er lehrt uns das Staunen über die Wunder der Natur, blickt zurück auf die Entwicklung der Erde, fächert ein faszinierendes Bild des Lebens von der Entstehung bis heute auf und gibt einen faszinierenden Ausblick auf die synthetische Chemie der Zukunft.

Der Leser erfährt anhand unterhaltsamer Geschichten, dass ohne die Chemie bei Mensch, Tier und Pflanze gar nichts geht. Ob Photosynthese, biochemische Fabrik Magen, Stoffwechsel, Genetik, Zellteilung oder Sexualhormone – alles wird hier anschaulich und vergnüglich erklärt.

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: Juli 2011

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

WILEY-VCH