

Abreicherung substituierter Thiophen-Derivate aus S-Aromaten/Aliphaten-Mischungen

Prof. Dr. Claudia Staudt, Dipl. Chem. Ines Bettermann

Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Abteilung Funktionsmaterialien,
Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf

1. Einleitung

Die in den verschiedenen Kraftstoffen enthaltenen Schwefelkomponenten, wie beispielsweise Mercaptane, Sulfide, Thiophene, Benzothiophene und Dibenzothiophene verursachen in weiten Bereichen erhebliche Probleme. So werden beispielsweise die Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen und Industrieanlagen durch die schwefelhaltigen Verbindungen deaktiviert, was zu einer erhöhten Emission an Stickoxiden (NO_x) und Schwefeloxiden (SO_x) führt. Um umweltfreundlichere Kraftstoffe zu erzeugen, wurden in den letzten Jahren die gesetzlichen Vorgaben zum Schwefelgehalt in Kraftstoffen drastisch verschärft. Auf Grund dieser Entwicklung wurde insbesondere auf dem Gebiet der Entschwefelung von Benzin mittels Pervaporation intensiv geforscht, wobei ausschließlich einkernige Thiophen-Derivate zum Einsatz kamen [1-11]. Im Jahr 2001 wurde zudem eine Pilotanlage des so genannten S-Brane Prozesses zur Entschwefelung von FCC (engl.: fluid catalytic cracking) Benzin in Betrieb genommen [12].

Im Gegensatz zu den strengen Richtlinien für Benzin und Dieselmotorkraftstoffe, wird gegenwärtig für Flugturbinenkraftstoff ein Schwefelgehalt von 3000 ppmw toleriert. Da zukünftig die konventionellen Hilfstriebwerke (engl.: auxiliary power units, APUs) in Flugzeugen mit Brennstoffzellensystemen substituiert und mit dem an Bord verfügbaren Flugturbinenkraftstoff betrieben werden sollen, ist hier eine mobile „on-board“ Entschwefelung auf einen maximalen Schwefelgehalt von maximal 10 ppmw notwendig. Die Pervaporation in Verbindung mit einer nachgeschalteten Adsorptionseinheit könnte hier ein viel versprechendes Verfahren darstellen [13]. Da die Abreicherung einkerniger Thiophen-Derivate mittels Pervaporation, wie im ersten Absatz dieses Kapitels bereits erwähnt, schon weit reichend untersucht wurde und es sich bei den in Flugturbinenkraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen größtenteils um mehrkernige Thiophen-Derivate handelt, wurde der Schwerpunkt dieses Projektes auf die Abreicherung von Benzothiophen und 2,3-Dimethylbenzothiophen aus binären Mischungen mit *n*-Dodecan gelegt. Um in den Pervaporationsexperimenten Schwefelkonzentrationen zu untersuchen, die mit denen realer Mischungen korrelieren, wurden das Benzothiophen und das 2,3-Dimethylbenzothiophen mit durchschnittlich 0,25 Gew.% beziehungsweise 0,27 Gew.% in den binären Mischungen eingesetzt.

2. Polymersynthese

Die im Rahmen dieses Projektes untersuchten Membranpolymere wurden ausschließlich mit 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid (6FDA) als Dianhydridmonomer und 3,5-Diaminobenzoessäure (DABA) als funktionalisiertes Diamin synthetisiert. Als zusätzliche Diamin Komponenten dienten sowohl 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylendiamin (3MPD) als auch 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (4MPD). Die daraus resultierenden Copolyimide hatten die Zusammensetzung 6FDA-4MPD/DABA *m:n* und 6FDA-3MPD/DABA *m:n* mit den stöchiometrischen Verhältnissen *m:n* = 9:1 und 19:1. Die genannten Monomere sind in **Abb. 1** dargestellt.

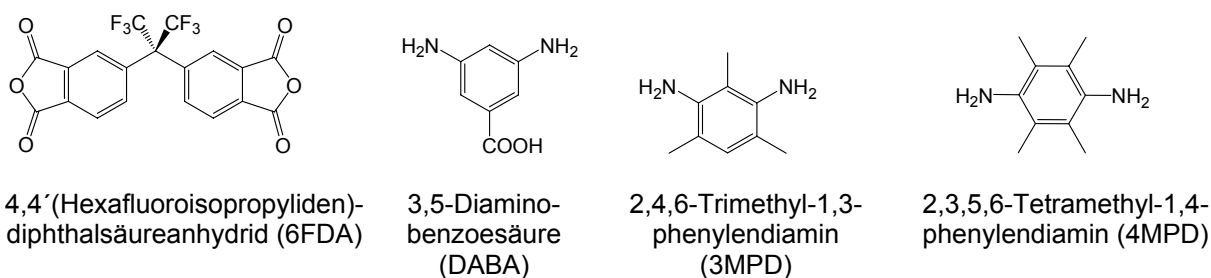


Abb. 1: Monomere zur Copolyimidsynthese

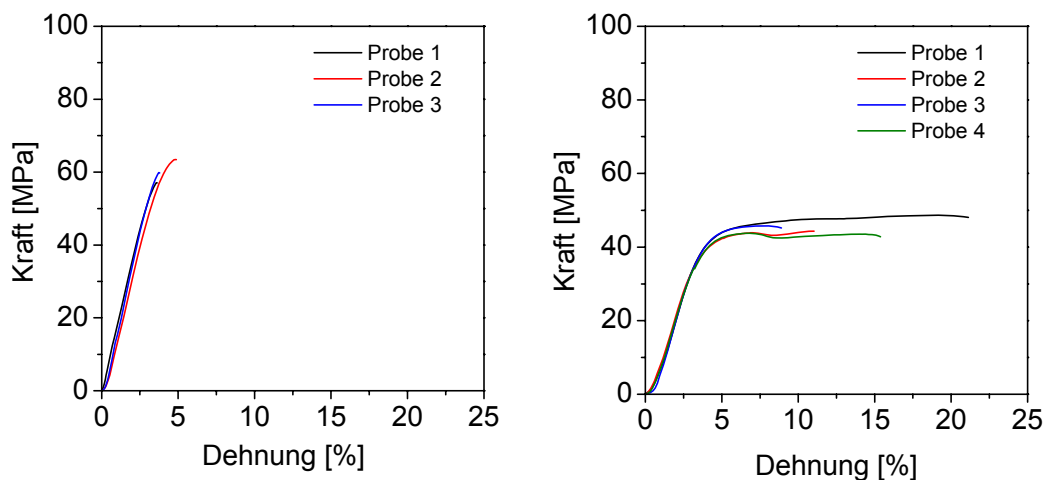


Abb. 3: Zug-Dehnungs-Messungen von unbehandelten 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen (links) und in Benzothiophen (0,3 Gew. %)/n-Dodecan gequollenen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen (rechts) bei 130 °C

Die Zug-Dehnungs-Messungen der unbehandelten Membranproben zeigen den charakteristischen Verlauf für ein Polymer im glasartigen Zustand mit einer hohen Reißspannung (60,1 MPa) und einem hohen E-Modul (1876 MPa) bei geringen Reißdehnungen (4,1%). Durch die Sorption der Komponenten der Benzothiophen (0,3 Gew. %)/n-Dodecan Mischung wird ein gänzlich anderer Kurvenverlauf beobachtet. Zwar ist auch hier ein steiler Kurvenanstieg zu erkennen, jedoch wird bei 45,1 MPa ein so genannter yield point erreicht, der die Kaltverstreckung des Materials einleitet. Die erhaltenen Reißdehnungen variieren dabei mit Werten von 21,1 %, 11,0 %, 8,9 % und 15,4 % sehr stark. In Bezug auf das E-Modul der gequollenen Proben ist eine Verringerung des Wertes (1375 MPa) im Vergleich zu den unbehandelten Membranproben zu beobachten.

Sowohl die Kaltverstreckung als auch die Reduktion des E-Moduls wird durch die Sorption der niedermolekularen Substanzen hervorgerufen, die dann im Copolyimid als Weichmacher fungieren. Dadurch steigt die Kettenbeweglichkeit, so dass eine Umordnung und damit eine gleichmäßige Ausrichtung der Kettensegmente erfolgen kann. Da jedoch nur Polymere, die sich unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur befinden eine Kaltverstreckung aufweisen [17], hat die Sorption der niedermolekularen Komponenten keine Umwandlung in den gummiartigen Zustand zur Folge.

3.2 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie

Mit Hilfe der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) kann das durchschnittliche freie Volumen in Polymeren abgeschätzt werden. Diese Untersuchungen können demnach als wichtige Interpretationshilfen für die Auswertung des Trennverhaltens unterschiedlicher Copolyimidstrukturen in der Pervaporation dienen. Bei der Lebensdauerspektroskopie werden die Lebensdauern des so genannten ortho-Positroniums (o-Ps) betrachtet, welche direkt mit der mittleren Größe der Hohlräume im Polymer korrelieren. Je nach der mittleren Größe der Hohlräume wird die Lebensdauer des ortho-Positroniums verkürzt oder verlängert. Im Folgenden werden daher die Lebensdauern des ortho-Positroniums und die Dispersitäten als Maß für die mittlere Hohlraumgröße beziehungsweise für die Verteilungsbreite der Hohlräume angegeben. Die Verteilungsbreite der Hohlräume ergibt sich aus der amorphen Struktur des Copolyimids, da die Hohlräume hier keine einheitliche Größe aufweisen und die Lebensdauern des ortho-Positroniums damit lediglich als durchschnittliche Werte zu betrachten ist. In **Tab. 2** sind die o-Ps Lebensdauern und Dispersionen der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen vergleichend aufgetragen.

Tab. 1: Ergebnisse der PALS für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen im Vergleich

	o-Ps Lebensdauer [ns]	Dispersion [ns]
6FDA-4MPD/DABA 9:1	3,69	1,45
6FDA-3MPD/DABA 9:1	3,35	1,2

Die 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran weist im Vergleich zur 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran bei verringerter Dispersion eine deutlich verkürzte Lebensdauer des ortho-Positroniums auf, was mit einer kleineren mittleren Hohlraumgröße gleichzusetzen ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das 3MPD im Vergleich zum 4MPD eine Methylgruppe weniger besitzt und sich dadurch das freie Volumen im Copolyimid verringert.

4. Pervaporationsexperimente

4.1 Aufbau der Apparatur

Der Aufbau der im Rahmen dieses Projektes eingesetzten Pervaporationapparatur ist in **Abb. 4** schematisch dargestellt. Da die Apparatur für den Einsatz bei Temperaturen bis 140 °C geeignet sein sollte, wurden größtenteils Bauteile aus Edelstahl eingesetzt.

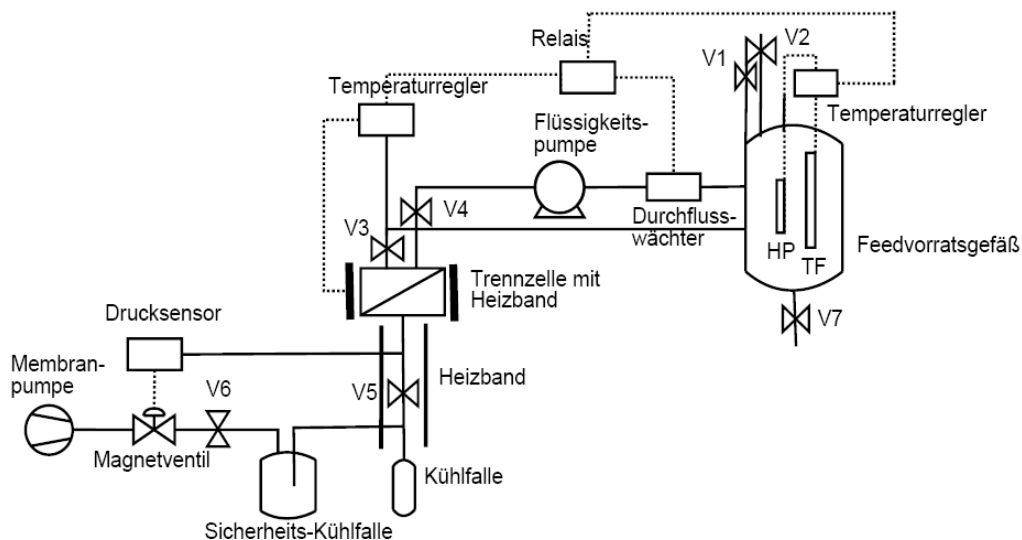


Abb. 4: schematischer Aufbau der Pervaporationsapparatur, mit HP: Heizpatrone, TF: Temperaturfühler

4.2 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Pervaporationsexperimente

Um die Abweichungen des Trennverhaltens unter Einsatz verschiedener Membranproben zu untersuchen, wurden vergleichende Messungen mit 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen durchgeführt. Dabei wurden Membranen, hergestellt aus unterschiedlichen Copolyimidchargen eingesetzt, da davon ausgegangen wurde, dass dadurch die maximal zu erwartende Abweichung beobachtet wird. Als Feedmischung diente Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan, wobei der Benzothiophen Gehalt einer Schwankung von $\pm 0,05$ Gew.% unterworfen war. **Abb. 5** gibt die erhaltenen Ergebnisse bezüglich des Flusses und des Anreicherungsfaktors β wieder.

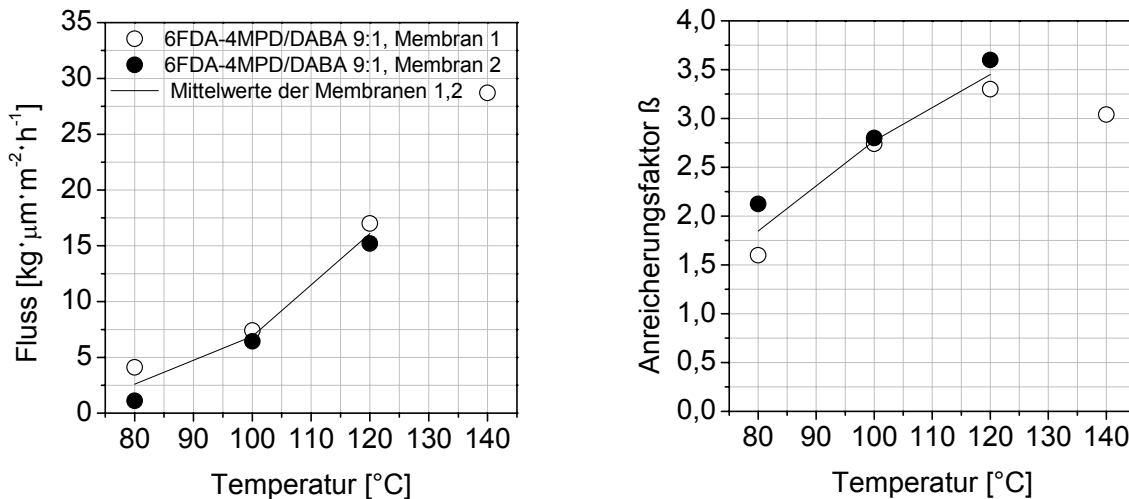


Abb. 5: Temperaturabhängige Reproduktionstests für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen aus unterschiedlichen Membranchargen, Benzothiophen (0,25 Gew.%)*n*-Dodecan, Permeatdruck: 19-25 mbar

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Membran 1 wurden die Pervaporationsexperimente mit Membran 2 bereits bei 120 °C beendet, da bei der ersten Messung oberhalb dieser Temperatur eine Zersetzung der Feedmischung, verbunden mit der Bildung von Feststoffpartikeln auftrat.

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

4.3 Einfluss der Feedtemperatur

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

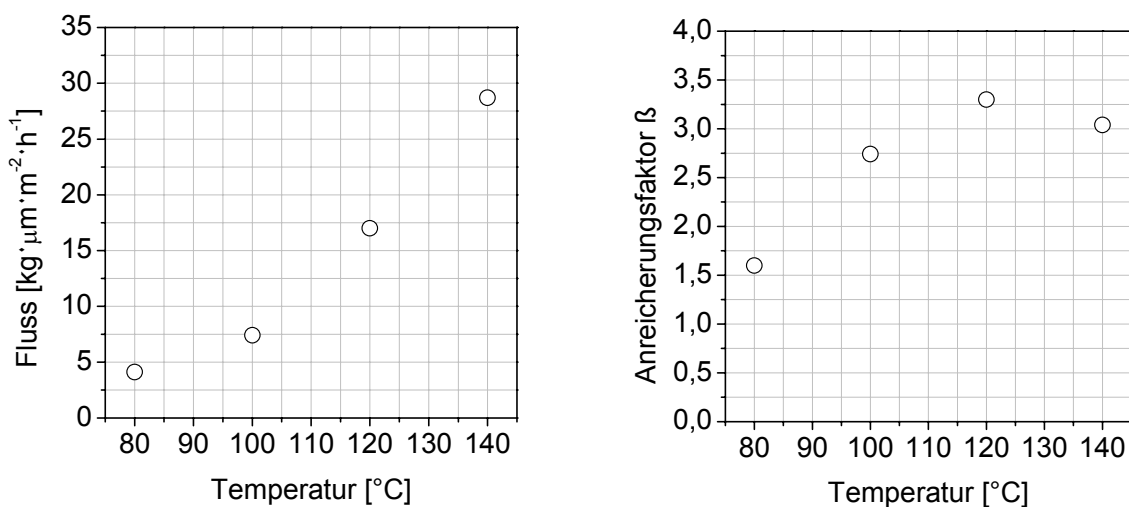


Abb. 6: Temperaturabhängige Pervaporationsmessung: 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Benzothiophen (0,25 Gew.%)*n*-Dodecan, Permeatdruck: 19-25 mbar

Bezüglich des Flusses wird hier ein nahezu exponentieller Verlauf beobachtet, wobei dieser von 4,1 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei 80 °C auf 28,7 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei 140 °C steigt. Dieses Verhalten kann zum einen

durch die mit Erhöhung der Temperatur eintretende Steigerung der Kettenbeweglichkeit aber auch durch die gesteigerte Beweglichkeit der sorbierten niedermolekularen Komponenten erklärt werden. Der Anreicherungsfaktor β nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur zu. Dieses Verhalten widerspricht den meisten in der Literatur beschriebenen Beobachtungen [18, 19], wo mit zunehmender Temperatur häufig eine Verminderung der Selektivitäten erhalten wurde. Bei dem Vergleich mit Literaturdaten ist jedoch zu beachten, dass die eingesetzten Feedmischungen ausschließlich aus einkernigen Aromaten und kurzkettigen C6-Aliphaten beziehungsweise C6-Cycloaliphaten bestanden. Katarzynski [20] untersuchte im Rahmen ihrer Dissertation das Permeationsverhalten von Naphthalin (5 Gew.%) und *n*-Decan unter Einsatz verschiedener 6FDA-4MPD/DABA Membranen. Dabei wurde ebenfalls eine zunehmende Anreicherung der aromatischen Komponente mit steigender Temperatur beobachtet, so dass dieses Verhalten typisch für Mischungen aus mehrkernigen Aromaten und langkettigen Aliphaten zu sein scheint.

Auffallend an der in **Abb. 6** dargestellten Messreihe ist der bei 140 °C erhaltene Wert für den Anreicherungsfaktor β . Hier scheint zunächst eine Verringerung der Anreicherung stattzufinden. Unter Einbeziehung des ermittelten Fehlers von $\pm 4,4\%$ ist hinsichtlich der Anreicherungs-faktoren bei 120 °C und 140 °C der Unterschied jedoch nicht signifikant. Ab 120 °C würde sich bezüglich des Anreicherungs-faktors demnach ein Plateau andeuten. Auch dieses Verhalten wurde von Katarzynski bei den Experimenten mit Naphthalin (5 Gew.%)/*n*-Decan beobachtet.

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

4.4 Einfluss der Polymerstruktur

Um den Einfluss der Polymerstruktur auf das Trennverhalten von Benzothiophen (0,25 Gew.%)/*n*-Dodecan Mischungen zu untersuchen, wurden Copolyimide mit unterschiedlichen Diamin Monomeren synthetisiert. Die Pervaporationsexperimente wurden auch hier innerhalb eines Temperaturintervalls von 80 °C bis 120 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 7** vergleichend für 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen dargestellt.

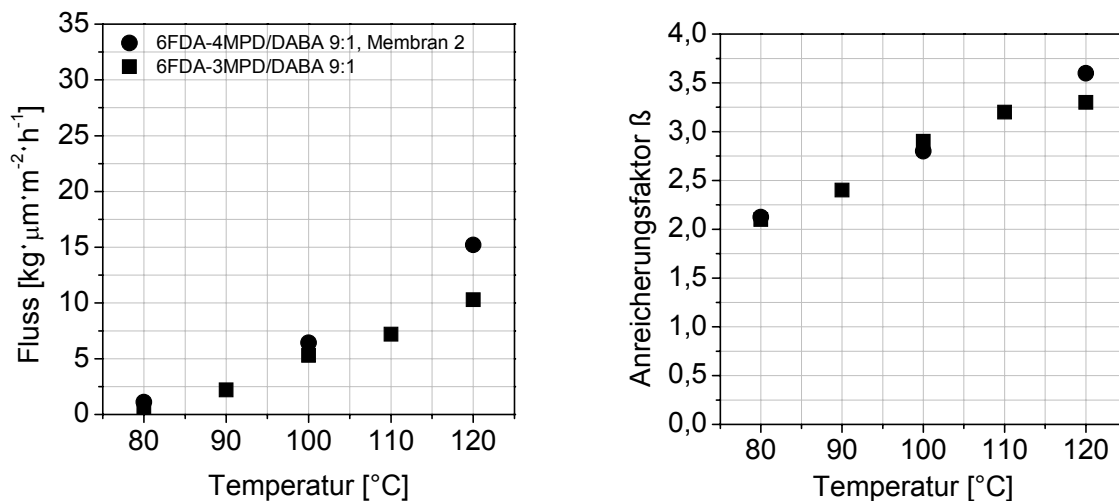


Abb. 7: Temperaturabhängiger Einfluss der Polymerstruktur von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen, Benzothiophen (0,25 Gew.%)/*n*-Dodecan, Permeatdruck: 19-25 mbar

Bei 120 °C werden für die 6FDA-3MPD/DABA 9:1 und die 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran unterschiedliche Flüsse von 10,3 kg·µm·m⁻²·h⁻¹ beziehungsweise 15,2 kg·µm·m⁻²·h⁻¹ beobachtet. Bei 110 °C und niedrigeren Temperaturen, werden jedoch sowohl bezüglich des Flusses als auch bezüglich des Anreicherungs-faktors β nahezu identische Werte erhalten. Da die Abweichung zwischen den Flüssen der 6FDA-3MPD/DABA 9:1 und 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membranen bei 120 °C einen Wert von 19 % annimmt und daher nicht mehr im Bereich des Fehlers liegt, kann bei dieser Temperatur demnach ein Effekt der Polymerstruktur beobachtet werden. Durch die zusätzliche Methylgruppe des 4MPD ist in der 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran das freie Volumen im Vergleich zur 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membran erhöht (s. **Kap. 3.2**), was zu einer verbesserten Diffusion der sorbierten Komponenten und damit einer Steigerung des Flusses führt.

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

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Unterschiede in der Polymerstruktur bei den in dieser Arbeit untersuchten Membrantypen keinen signifikanten Einfluss auf das Trennverhalten nehmen.

4.5 Einfluss der Schwefel-Komponente

Da, wie in Kap. 4.4 gezeigt, im Vergleich der Trenneigenschaften von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen kaum Unterschiede festzustellen waren, dienten in den Pervaporationsexperimenten mit 2,3-Dimethylbenzothiophen lediglich 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Copolyimide als Membranmaterialien. Der durchschnittliche Gehalt des 2,3-Dimethylbenzothiophens lag bei $0,27 \pm 0,02$ Gew.%. Auf Grund der bereits diskutierten Zersetzung der Feedmischung, wurden die Untersuchungen bei 115 °C beendet. In Abb. 8 finden sich die Trenndaten der 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew.%) / *n*-Dodecan Mischung und die der Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan Mischung im Vergleich.

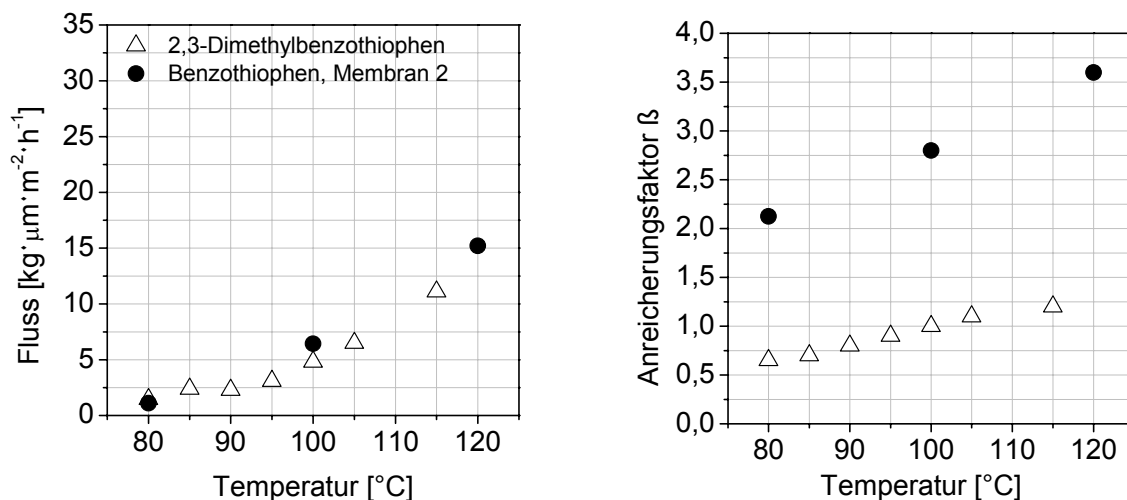


Abb. 8: Temperaturabhängige Pervaporationsexperimente mit 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew.%) / *n*-Dodecan und Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan, 6FDA-4MPD/DABA 9:1, Permeatdruck: 19-25 mbar

Hinsichtlich des Flusses werden keine signifikanten Unterschiede zwischen den untersuchten Mischungen gefunden. Ein ähnliches Verhalten wurde von Li et al. [21] beobachtet, die den Einfluss von verschiedenen Schwefelkomponenten, wie beispielsweise Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen auf das Trennverhalten von vernetzten PDMS/PEI Komposit Membranen untersuchten. Dieses Verhalten kann möglicherweise durch den geringen Anteil der aromatischen Komponenten erklärt werden, so dass der Fluss durch das *n*-Dodecan dominiert wird. Bezüglich des Anreicherungsfaktors wird beim Benzothiophen bereits bei 80 °C eine deutliche Anreicherung von $\beta = 2,1$ beobachtet, während bei dieser Temperatur hinsichtlich des 2,3-Dimethylbenzothiophens mit einem β von 0,65 eine Abreicherung stattfindet. Trotz einer Zunahme des 2,3-Dimethylbenzothiophen Gehaltes im Permeat mit der Temperatur, wird bei 115 °C lediglich eine leichte Anreicherung ($\beta = 1,2$) dieses Aromaten erreicht.

Die Unterschiede zwischen Benzothiophen und 2,3-Dimethylbenzothiophen bezüglich ihrer Anreicherung lassen sich durch die beiden zusätzlichen Methylgruppen des 2,3-Dimethylbenzothiophens erklären. Da die Löslichkeit chemisch äquivalenter, niedermolekularer Komponenten generell mit ihrer Größe und ihren Siedepunkten zunimmt [22], ist hier die eingeschränkte Diffusion des methylierten Aromaten ausschlaggebend.

5. Berechnung der Aktivierungsenergien

Wie bereits in Kap. 4.3 erläutert, wird bei den meisten Pervaporationsuntersuchungen von Aromaten/Aliphaten und glasartigen Polymeren mit zunehmender Temperatur eine Erhöhung des Flusses bei gleichzeitiger Erniedrigung der Selektivität beobachtet. Hierbei wurden für die aromatischen Komponenten, wie beispielsweise Toluol, immer niedrigere Aktivierungsenergien

berechnet, als für die aliphatischen Komponenten. Daraus resultiert, dass durch die Erhöhung der Temperatur die Permeation der aliphatischen Komponente in stärkerem Maße erhöht wird, als die der aromatischen Komponente, was einen Verlust der Selektivität zur Folge hat [18, 19]. Bei den von Ren durchgeführten temperaturabhängigen Pervaporationsexperimenten mit Benzol (50 Gew.%) / Cyclohexan Mischungen und unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 4:1 Membranen wurden beispielsweise Aktivierungsenergien von 27 und 36 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Benzol beziehungsweise Cyclohexan berechnet [23].

Um die Aktivierungsenergien E_J der Permeation von Benzothiophen und *n*-Dodecan beziehungsweise 2,3-Dimethylbenzothiophen und *n*-Dodecan zu bestimmen, wurden die jeweiligen Partialflüsse gegen die reziproke Temperatur in Kelvin aufgetragen. Dabei zeigten sowohl die Partialflüsse der Benzothiophen (0,25 Gew.%) / *n*-Dodecan Mischung (Membran 1) als auch die der 2,3-Dimethylbenzothiophen (0,27 Gew.%) / *n*-Dodecan Mischung eine lineare Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius [24]:

$$J = J_0 \cdot \exp(-E_J/RT) \quad \text{Gl. 1}$$

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

Die berechneten Aktivierungsenergien belaufen sich bei der Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung auf 54 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Benzothiophen und 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für *n*-Dodecan. Bezüglich der 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan Mischung wurden Aktivierungsenergien von 97 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und 69 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das 2,3-Dimethylbenzothiophen beziehungsweise *n*-Dodecan gefunden. Im Gegensatz zu den oben genannten Untersuchungen wurden bei den hier eingesetzten Mischungen demnach für die aromatische Komponente höhere Aktivierungsenergien, als für die aliphatische Komponente gefunden. Dieses Verhalten lässt sich durch die Größe und Starrheit der eingesetzten Aromaten begründen. Mit Zunahme der Temperatur wird daher die Permeation der aromatischen Komponenten stärker erhöht als die des *n*-Dodecans, was zu der beobachteten Erhöhung des Anreicherungs-faktors führt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Untersuchungen von Katarzynski [20] überein, bei denen mit der Temperatur eine Verbesserung der Anreicherung von Naphthalin erreicht wurde. Die Berechnungen der Aktivierungsenergien von Naphthalin und *n*-Decan bezüglich der Permeation durch eine unvernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Membran zeigten auch hier für den Aromaten eine höhere Aktivierungsenergie als für den Aliphaten.

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

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes wurden verschiedene 6FDA-haltige Copolyimide synthetisiert und charakterisiert. Mittels Zug-Dehnungs-Experimenten konnte gezeigt werden, dass unter den Bedingungen der Pervaporation kein Übergang des Membranmaterials von glasartig zu gummiartig stattfindet. Des Weiteren konnten die Unterschiede im freien Volumen zwischen 6FDA-4MPD/DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/DABA 9:1 Membranen durch Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PALS) quantifiziert und mit den Pervaporationsexperimenten korreliert werden. Insgesamt zeigte sich, dass die Anreicherung mehrkerniger, schwefelhaltiger Aromaten mittels Pervaporation möglich ist. Im Gegensatz zu Mischungen mit einkernigen aromatischen Komponenten, wie beispielsweise Benzol, wurde mit den mehrkernigen Aromaten mit steigender Temperatur neben einem steigenden Fluss ebenfalls eine Erhöhung des Anreicherungs-faktors erreicht. Dieses Verhalten konnte mittels der Berechnung der Aktivierungsenergien für die Permeation der Einzelkomponenten erklärt werden. Bezüglich des 2,3-Dimethylbenzothiophens wurden geringere Anreicherungs-faktoren als für das Benzothiophen gefunden. Hier könnten zukünftig Membranmaterialien eingesetzt werden, die ein sehr hohes freies Volumen aufweisen, damit die Permeation des 2,3-Dimethylbenzothiophens erleichtert und dessen Aktivierungsenergie herabgesetzt wird.

7. Literatur

- [1] J. Chen, J. Li, R. Qi, H. Ye, C. Chen, Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline: I. Effect of different sulfur species, *J. Membr. Sci.*, 322 (2008) 113-121
- [2] Y. Kong, L. Lin, J. Yang, D. Shi, H. Qu, K. Xie, L. Li, FCC gasoline desulfurization by pervaporation: Effects of gasoline components, *J. Membr. Sci.*, 293 (2007) 36-43
- [3] L. Lin, Y. Kong, G. Wang, H. Qu, J. Yang, D. Shi, Selection and crosslinking modification of membrane material for FCC gasoline desulfurization, *J. Membr. Sci.*, 285 (2006) 144-151
- [4] L. Lin, Y. Kong, K. Xie, F. Lu, R. Liu, L. Guo, S. Shao, J. Yang, D. Shi, Y. Zhang, Polyethylene glycol/polyurethane blend membranes for gasoline desulphurization by pervaporation technique, *Sep. Purif. Technol.*, 61 (2008) 293-300
- [5] L. Lin, Y. Kong, J. Yang, D. Shi, K. Xie, Y. Zhang, Scale-up of pervaporation for gasoline desulphurization: Part 1. Simulation and design, *J. Membr. Sci.*, 298 (2007) 1-13
- [6] L. Lin, G. Wang, H. Qu, J. Yang, Y. Wang, D. Shi, Y. Kong, Pervaporation performance of crosslinked polyethylene glycol membranes for deep desulfurization of FCC gasoline, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 651-658
- [7] R. Qi, Y. Wang, J. Chen, J. Li, S. Zhu, Removing thiophenes from n-octane using PDMS-AgY zeolite mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, 295 (2007) 114-120
- [8] R. Qi, Y. Wang, J. Li, C. Zhao, S. Zhu, Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 545-552
- [9] R. Qi, Y. Wang, J. Li, S. Zhu, Sulfur removal from gasoline by pervaporation: The effect of hydrocarbon species, *Sep. Purif. Technol.*, 51 (2006) 258-264
- [10] R. Qi, C. Zhao, J. Li, Y. Wang, S. Zhu, Removal of thiophenes from n-octane/thiophene mixtures by pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 269 (2006) 94-100
- [11] L. Wang, Z. Zhao, J. Li, C. Chen, Synthesis and characterization of fluorinated polyimides for pervaporation of n-heptane/thiophene mixtures, *Eur. Polym. J.*, 42 (2006) 1266-1272
- [12] H. E. A. Brüscke, N. Wynn, J. Balko, Desulphurization of gasoline by pervaporation, *Aachener Membrankolloquium 2006*, Aachen, Germany, 2006,
- [13] Y. Wang, J. Latz, R. Dahl, J. Pasel, R. Peters, Liquid phase desulfurization of jet fuel by a combined pervaporation and adsorption process, *Fuel Proc. Technol.*, 90 (2009) 458-464
- [14] Technical Datasheet, Bulletin GS-96-7: Kapton Polyimide Film, Du Pont, (1996)
- [15] J. Brandrup, E. H. Immergut, J. W. Sons, *Polymer Handbook*, second, John Wiley & Sons, New York, 1975
- [16] M. Wessling, S. Schoeman, Th. van der Boomgaard, C. A. Smolders, Plasticization of gas separation membranes, *Gas Sep. Purif.*, 5 (1991) 222-228
- [17] H. G. Elias, Wiley-VCH, *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH, 2000
- [18] K. Okamoto, H. Wang, T. Ijyuin, S. Fujiwara, K. Tanaka, H. Kita, Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through crosslinked membranes of polyimide with pendant phosphonate ester groups, *J. Membr. Sci.*, 157 (1999) 97-105
- [19] J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, The pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membranes to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures, *J. Membr. Sci.*, 132 (1997) 97-108

- [20] D. Katarzynski, Pervaporation komplexer Aromaten am Beispiel von Naphthalin/n-Decan-Mischungen, Dissertation, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf (2008)
- [21] J. Chen, J. Li, R. Qi, H. Ye, C. Chen, Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline I. Effect of different sulfur species, *J. Membr. Sci.*, 322 (2008) 113-121
- [22] C. E. Rogers, J. Comyn, polymer permeability, Chapman & Hall,
- [23] R. N. Lichtenthaler, C. Staudt, J. Ren, personal communication, (1999)
- [24] S. Matsui, D. R. Paul, pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by crosslinked poly(methyl acrylate-co-acrylic acid) membranes, *J. Membr. Sci.*, 195 (2002) 229-245
- [25] W. Xu, Donald R. Paul, W. J. Koros, Carboxylic acid containing polyimides for pervaporation separations of toluene/iso-octane mixtures, *Journal of Membrane science*, 219 (2003) 89-102
- [26] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Aliphatic Hydrocarbons C4-C6, Chemistry data series, Vol.1, Part 6a, DECHEMA