Gase einfach gesiebt

WIE NEUE PORENMEMBRANEN MIT NANODESIGN DIE INDUSTRIELLE GASTRENNUNG OPTIMIEREN

Gastrennung ist in der Technik unverzichtbar. Beispiele sind die Aufreinigung von Bio-, Deponie- und Erdgas (Abtrennung von CO_2, H_2S und Silanen) vor ihrer Weiterverarbeitung oder die Wasserstoffgewinnung aus Kreislauf- und Prozessgasen für die Entschwefelung unserer Kraftstoffe in der Mineralölindustrie. Ein Wissenschaftler des Instituts für Physikalische Chemie zeigt auf, wie mithilfe der Membrantrenntechnik eine energieeffektivere Gastrennung ermöglicht werden kann.

Stofftrennung ist besonders energieintensiv, unser Hauptenergieträger ist das Öl. Die Zeit des billigen Öls und der preiswerten Energie ist für immer vorüber. Im jährlichen Bericht »World Energy Outlook« 2010 gibt die Internationale Energie Agentur (IEA) konkrete Hinweise auf die Stimmigkeit der Peak-Öl-These, das heißt eines zeitnahen Erreichens des Fördermaximums von Erdöl (Abbildung 1) [1]. Die zukünftige Ölförderung wird jedoch wahrscheinlich nicht »auf eine Abbruchkante zu(zu)rasen«, wie kürzlich in dieser Zeitschrift behauptet [2], sondern über viele Jahre auf einem Plateau verbleiben, das in etwa dem Niveau von 2003 bis 2007 entspricht. Um die Förderung stabil zu halten, werden »noch nicht entwickelte Felder« kurzfristig die Arbeit aufnehmen. Nach 2015 wird prognostiziert, dass »noch nicht gefundene Felder« hinzukommen. Der langsam wachsende und das Plateau übersteigende Bedarf wird zunehmend aus Gaskondensat und neuen Quellen wie zum Beispiel Ölschiefer, pflanzlichen Ölen und Fetten oder Chemieprodukten gedeckt. Aus der endlichen Verfügbarkeit des Öls erwachsen der Trenntechnik zwei Aufgaben:

- Es müssen einerseits energieeffektivere Trenntechniken entwickelt werden.
- Gleichzeitig erwächst die Aufgabe, die verbleibenden Ölressourcen stoffwirtschaftlich und weniger energiewirtschaftlich zu nutzen. Dies bedeutet, solche Trenntechniken zu entwickeln, die es gestatten, die Ölbestandteile direkt in die benötigten Chemierohstoffe aufzutrennen.

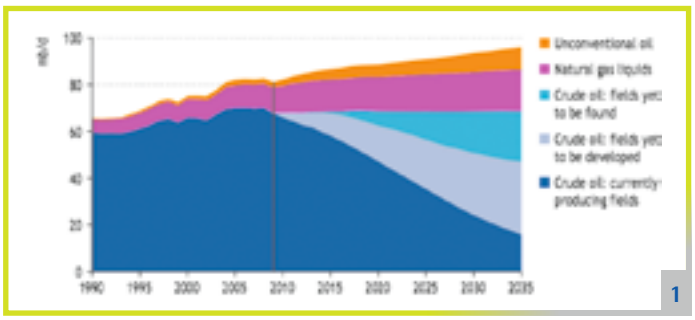

Abbildung 1
Stand (2009) und Perspektiven der Ölversorgung
Quelle: World Energy Outlook 2010 der International Energy Agency, Key Graphs [1]

Membranen können diese Aufgabe lösen. In der Membrantrenntechnik befindet sich das zu trennende flüssige oder gasförmige Gemisch auf der einen Seite der Membran unter erhöhtem Druck. Die Membran nimmt nun die Bestandteile des Gemisches unterschiedlich auf und transportiert sie auch mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch die Membran. Auf der anderen Seite erfolgt nun die Abgabe der unterschiedlich schnell transportierten Gemischbestandteile. Dadurch tritt ein Trenneffekt auf. Nierendialyse und die Reversosmose zur Trinkwasseraufbereitung sind bekannte Anwendungen für organische Polymermembranen. Diese Membrananwendungen basieren auf organischen Polymeren in Form von Folien oder Hohlfasern. Neben zahlreichen Vorzügen besitzen die organischen Polymere aber auch anwendungstechnische Nachteile: Sie sind temperaturunbeständig, nicht chemikalienresistent, besitzen wegen der Kompaktheit nur geringe Flüsse und sind wegen des komplexen Löslichkeits-Diffusions-Transportes wenig selektiv. Neue anorganische Porenmembranen mit Porenöffnungen im Sub-Nanobereich könnten die Lösung bringen, indem Gasgemische einfach nach Größe ausgesiebt werden (Abbildung 2).

Diese neuen Porenmembranen besitzen einen asymmetrischen Querschnitt (Abbildung 3), um den Strömungswiderstand eines fluiden Gemisches durch den porösen keramischen Membranträger möglichst klein zu halten. Auf diesem Keramikträger, der üblicherweise aus Al_2O_3, TiO_2 oder ZrO_2 besteht, befindet sich als letzte Schicht die gastrennende Molekular-

sieb-Membran. Diese abschließende Zeolith-Schicht ist eine flache zweidimensionale Kristallscheibe mit Poren im Sub-Nanometer-Bereich (Abbildung 4). Die Siebwirkung dieser Deckschicht besteht simplerweise darin, große Moleküle zurückzuhalten und die kleinen hindurchzulassen. Damit dieses Trennprinzip funktioniert, darf die Membranschicht keine Defekte besitzen. Die Präparation defektfreier und phasenreiner, molekular siebender Zeolithschichten ist nicht trivial. Durch Zugabe bestimmter Chemikalien, »structure directing agents« genannt, in den Syntheseansatz der Zeolithbildung formen sich in der Syntheselösung bestimmte molekulare Precursoren aus, die sich zu kristallographisch unterschiedlichen Strukturen zusammenlagern [3]. Oft werden diese chemischen Zusätze auch in die Kristallstruktur eingebaut und werden daher »template« (Schablone) genannt [3, 4] (Abbildung 5).

In den vergangenen Jahren wurden wesentliche Durchbrüche bei der Entwicklung neuer Generationen von Zeolith-Molekularsiebmembranen für eine industrielle Nutzung erzielt. Aufbauend auf dem molekularen Verständnis des Wachstums von Zeolithschichten auf Oberflächen wurde eine Tool-Box entwickelt, die es gestattet, die technisch wichtigsten Zeolithstrukturen (Abbildung 4) als zweidimensionale Schicht auf keramischen Trägern zu kristallisieren (Abbildung 3). Eine Maßnahme besteht darin, durch chemische Behandlung der Träger das Wachsen der LTA-Zeolithschicht auf dem Träger und schließlich das Verwachsen der Schicht mit dem Träger zu erreichen [5] (Abbildung 6). Der 3-Buchstabencode LTA steht für »**L**inde **t**ype **A**« und bezeichnet eine bestimmte kristallographische Siliciumaluminat-Struktur (Abbildung 4) mit der Summenformel $Na_{12}(Si_{12}Al_{12}O_{48})$ [3]. Dieselbe LTA-Porenstruktur konnte auch als kationenfreie hydrophobe Alumiumphosphatschicht ($ALPO_4$) kristallisiert werden (Abbildung 7). Wasserstoff kann an solchen Membranen mit einem Trennfaktor von etwa 150 von Propan getrennt werden (Abbildung 7) [6].

Völlig neue Perspektiven eröffnete die Entwicklung der MOF-Materialien (**m**etal **o**rganic **f**ramework). Bei diesen Materialien sind Kationen oder kationische Metalloxidcluster durch bifunktionelle organische Anionen, so genannte Linker, zum Netzwerk verbunden. Im Unterschied zu den rein anorganischen Zeolithen sind die MOFs wegen der Vielfalt möglicher Linker strukturell vielfältiger, weniger spröde, chemisch modifizierbar und die Porenweiten sind einstellbar. Die MOF-Untergruppe der ZIFs (**z**eolitic **i**midazolate **f**rameworks) ist thermisch bis 400 Grad Celsius und hydrothermal bis 200 Grad Celsius stabil. Es gelang in den letzten

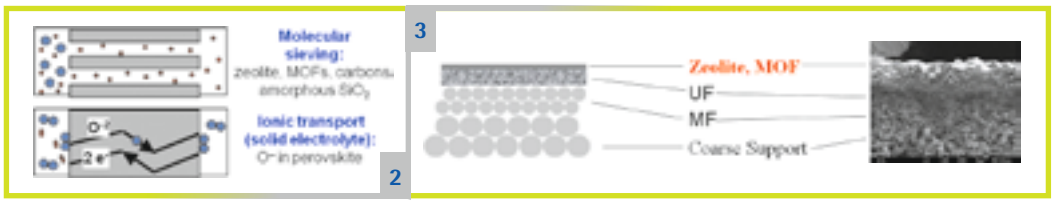

Abbildung 2
Prinzip der Molekularsiebmembran (oben) im Vergleich zu Membranen mit Sauerstoff-Ionentransport
Quelle: Caro, Leibniz Universität Hannover

Abbildung 3
Prinzipieller Aufbau asymmetrischer geträgerter Membranen. Auf einem mechanisch stabilen Träger (coarse support) befinden sich Schichten mit immer kleiner werdenden Partikeldurchmessern (MF und UF stehen für Mikro- und Ultrafiltrationsmembranschichten). Den Abschluss bildet eine Zeolith- oder MOF-Schicht (MOF = metal organic framework).
Quelle: Caro, Leibniz Universität Hannover

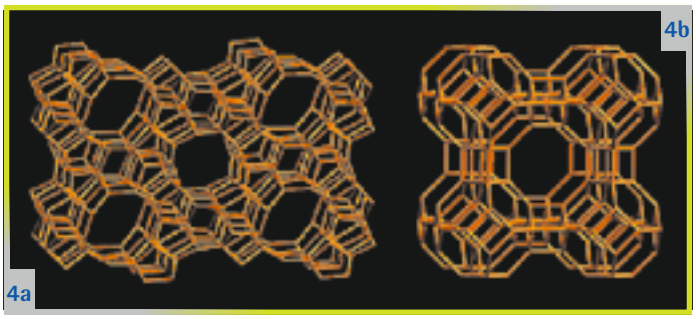

Abbildung 4
Unterschiedliche Zeolithstrukturen, die als dünne zweidimensionale Kristallschicht zur Gastrennung verwandt werden können. 4a: die Struktur MFI (Porenweite 0,55 Nanometer); 4b: LTA (0,45 Nanometer) [3].
Quelle: Datenbank der Internationalen Zeolithassoziation, http://www.iza-structure.org/databases/

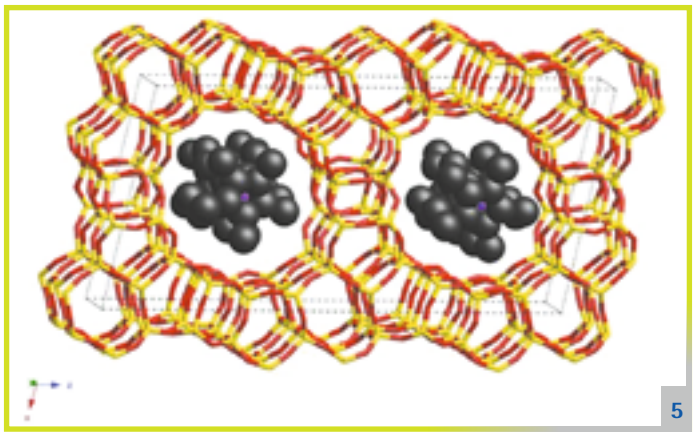

Abbildung 5
Weitporige (1,0 x 0,75 Nanometer) Zeolith-Struktur UTD-1F (IUPAC-Code DON) mit eingeschlossenem Templatemolekül Bis-Pentamethyl-Cyclopentadienyl-Kobalt$^{(III)+}$-Komplexion [4]
Quelle: ETH Zürich, Crystallography, mit Erlaubnis.

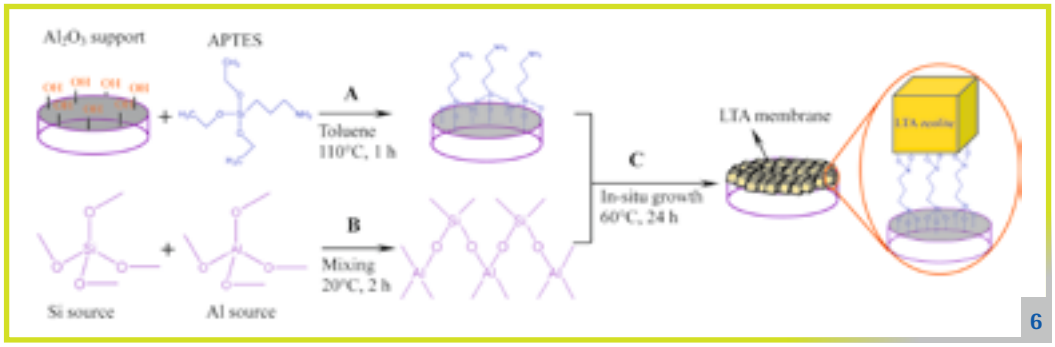

Abbildung 6
Durch Behandlung der Al_2O_3-Träger mit APTES (Aminopropyltriethoxysilan) reagieren drei Oberflächen-OH-Gruppen des Trägers mit APTES; unter Freisetzung von drei Ethanolmolekülen wird das Aminopropylsilan an den Träger angebunden. Durch die Aminogruppen entsteht in wässriger Lösung eine positive Oberflächenladung des Keramikträgers (Zeta-Potenzial), dadurch wachsen die negativ geladenen Siliciumaluminat-Precursoren leicht auf und bilden zuerst eine Schicht (LTA-Layer), die schließlich unter Freisetzung von Ammoniak durch eine feste chemische Bindung mit dem Träger verknüpft ist. Im Folgenden wachsen nun die LTA-Zeolith-Nanopartikel zu einer kontinuierlichen LTA-Schicht [5].
Quelle: Caro/Huang, Leibniz Universität Hannover

Monaten, unterschiedliche ZIF-Membranen herzustellen. Als Beispiel sei die ZIF-8-Membran genannt [7] (Abbildung 8). Hier bilden Zinkionen mit Methylimidazolationen ein Gitter mit 0,34 Nanometer Porenweite (Abbildung 8), das bevorzugt Wasserstoff passieren lässt [8] (Abbildung 9).

Es bestehen gute Aussichten, dass die MOF-Membranen auf Grund ihrer anwendungstechnischen Vorzüge den Weg in die industrielle Gastrennung finden werden, was die Zeolithmembranen in den letzten Jahren bereits geschafft haben. Zeolithmembranen des Typs LTA in der Zusammensetzung $Na_{12}(Si_{12}Al_{12}O_{48})$ werden seit 2004 eingesetzt [9], um Restwasserspuren aus Bio-Ethanol zu entfernen, damit dieser Ethanol dem Vergaserkraftstoff zugesetzt oder zu ETBE verarbeitet werden kann (Abbildung 10). In Deutschland wird Bioethanol zurzeit hauptsächlich als ETBE (Ethyl-Tertiär-Butyl-Ether) eingesetzt. In dieser Form ersetzt es das aus Erdöl hergestellte Kraftstoffadditiv MTBE (**M**ethyl-**T**ertiär-**B**utyl-**E**ther). Damit kann die Oktanzahl des Kraftstoffes und somit die Klopffestigkeit erhöht werden. ETBE ist ein Reaktionsprodukt aus etwa gleichen Teilen Ethanol (regenerativ) und Isobuten (erdölstämmig) und kann dem fossilen Kraftstoff bis zu 15 Prozent beigemischt werden. Ein weiterer Absatzmarkt für Bioethanol ist die fünfprozentige Beimischung (E5) zu Benzin. Seit Januar 2011 wird auch E10 angeboten. Weitere Anlagen mit einer Gesamtkapazität von circa 120.000 Litern pro Tag Reinalkohol sind soeben in Litauen in Betrieb gegangen [10].

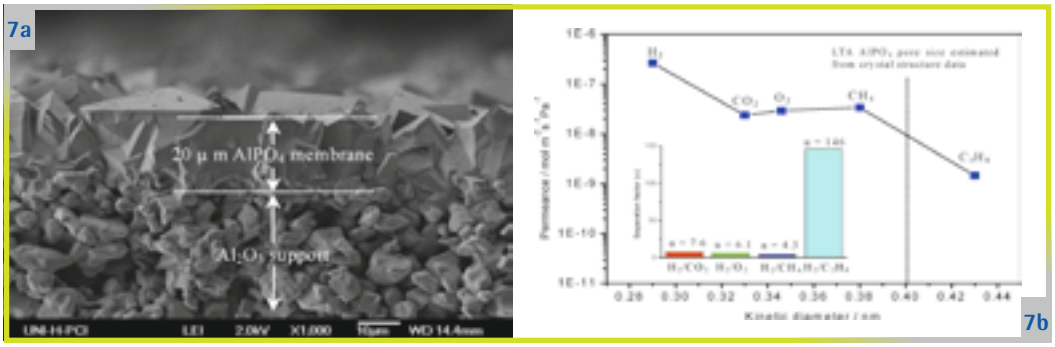

Abbildung 7
7a: Querschnitt durch eine kationenfreie Aluminiumphosphat($AlPO_4$)-Membran auf einem Keramikträger. 7b: Permeanz der Membran für die Einzelgase und Trennfaktor der Membran (Einsatz) für binäre Gemische von Wasserstoff mit verschiedenen anderen Gasen. Permeanz ist durch die Membran hindurchtretende Stoffmenge hier in mol pro Fläche, Zeit und Druckdifferenz über die Membran. Der Trennfaktor ist das Verhältnis der Gaszusammensetzung auf beiden Membranseiten [6].
Quelle: Caro/Huang, Leibniz Universität Hannover

Literatur

1 World Energy Outlook 2010, 736 pages, ISBN 978-92-64-08624-1.
2 T. Köhler, Unimagazin, 03/04 2010, S. 14.
3 Database of Zeolite Structures, Structure Commission of the International Zeolite Association, www.iza-structure.org/databases/
4 T. Wessels, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker and E.J. Creyghton, »An ordered form of the extra-large-pore zeolite UTD-1: synthesis and structure analysis from powder diffraction data«, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 6242.
5 A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, J. Caro, Preparation and separation properties of LTA membrane by using APTES as covalent linker, J. Membr. Sci. 350 (2010) 5.
6 A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, T.M. Gesing, J. Caro, Neutral and cation-free LTA-type aluminiumphosphate (AlPO4) molecular sieve membrane with hydrogen selectivity, JACS 132 (2010) 2140.
7 H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieve Properties by Microwave Assisted Solvothermal Growth, JACS 131 (2009) 16000.
8 H. Bux, C. Chmelik, J.M. van Baten, R. Krishna, J. Caro, Novel MOF-membrane for molecular sieving predicted by IR-diffusion studies and molecular modeling, Advanced Materials 22 (2010) 4741.
9 J. Caro, Neue nanoporöse Molekularsiebmembranen: Zeolithe contra MOFs – Gewinner und Verlierer, Chemie Ingenieur Technik 82 (2010) 837.
10 H. Richter, Fraunhofer IKTS (ehem. HITK/inocermic Hermsdorf, Thür.) und E. Tusel, GFT Membrane Systems GmbH, persönliche Information.

Prof. Dr. Jürgen Caro
Jahrgang 1951, ist seit 2001 Professor für Physikalische Chemie am gleichnamigen Institut der Leibniz Universität Hannover. Kontakt: Juergen.Caro@pci.uni-hannover.de

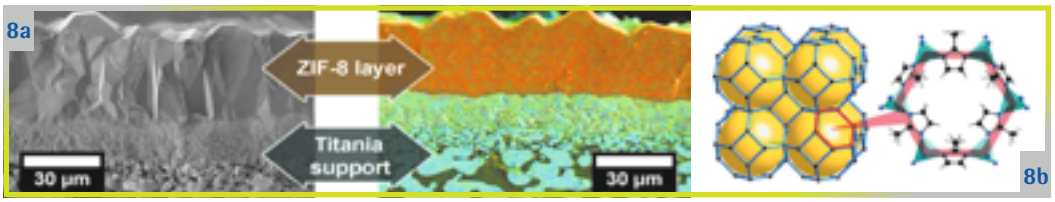

Abbildung 8
Querschnitt einer ZIF-8-Membran (ZIF = zeolitic imidazolate framework) auf einem keramischen TiO_2-Träger. 8a: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung. 8b: Bildgebende energieaufgelöste Röntgenspektroskopie in Falschfarben (orange = Zn, türkis = Ti). Zinkkationen Zn^{2+} werden durch Methylimidazolat-Anionen zu einem Kristallgitter mit 0,34 Nanometer weiten Poren verbunden [7].
Quelle: Caro/Bux, Leibniz Universität Hannover

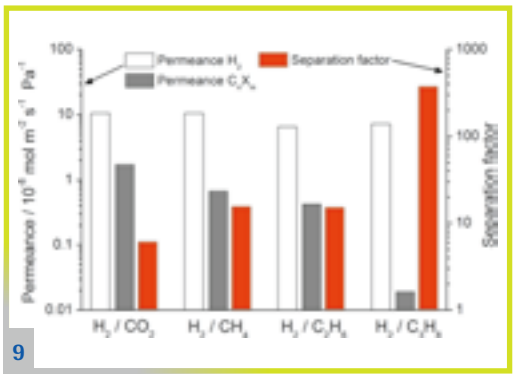

Abbildung 9
Permeanzen von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Gasen und der Trennfaktor an der in Abbildung 8 gezeigten ZIF-8-Membran für binäre Gasgemische bei Raumtemperatur. Der Trennfaktor 380 für das Gemisch Wasserstoff/Propan bedeutet, dass auf 379 Moleküle Wasserstoff, die die Membran passieren, ein Molekül Propan kommt [8].
Quelle: Caro/Bux, Leibniz Universität Hannover

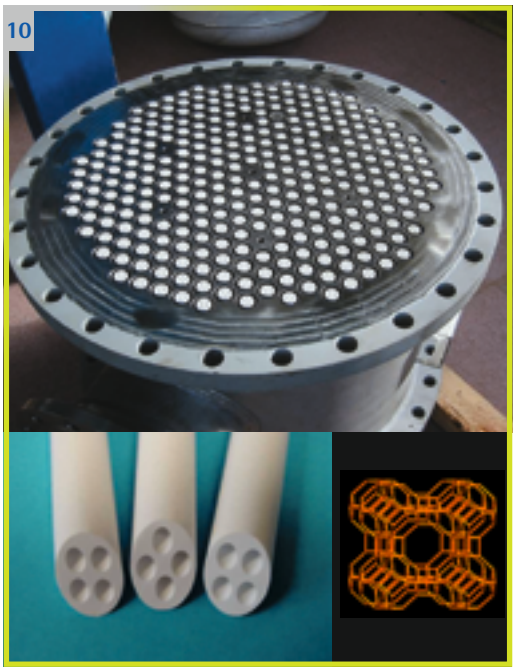

Abbildung 10
Permeator einer Anlage zur Entwässerung von Bio-Ethanol in Litauen mit einer Kapazität von 80.000 Litern pro Tag. Eingangskonzentration des Ethanols: 85,0 Prozent, Ausgang: 99,8 Prozent. Die 4-Kanalrohre sind innen mit einer LTA-Zeolithschicht ausgekleidet. Das kleine Wassermolekül (0,26 Nanometer) kann die Molekularsiebporen (0,4 Nanometer) passieren, das größere Ethanolmolekül (0,43 Nanometer) hingegen nicht.
Quelle: Dr. H. Richter, Fraunhofer IKTS, Hermsdorf [10]