

**Abschlussbericht** über die im Zeitraum 01. 07. 2003 – 30. 06. 2005 unter der MBFSt-Kennziffer 2374 unterstützten Forschungsarbeit:

## **Auftrennung von Xylolisomer-Gemischen mit vernetzten 6FDA-Copolyimidmembranen**

Prof. Dr. R.N. Lichtenthaler, Dipl.-Chem. S. Heß und Dipl.-Chem. M. Kwaterski  
Angewandte Thermodynamik, Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg

### **1. Einleitung**

Xylolisomere sind wichtige Grundchemikalien z.B. bei der Herstellung von Polyestern [1]. Die Gewinnung der Xylole erfolgt aus C<sub>8</sub>-Schnitten des Erdöls. Dabei muss zunächst das ebenfalls in diesem Schnitt vorhandene Ethylbenzol abgetrennt werden, bevor die Auftrennung der Xylolisomeren (o, m, p) mittels konventioneller Destillation bzw. fraktionierter Tieftemperaturkristallisation erfolgen kann. Die Isomerentrennung ist aufwendig, weil nur sehr geringe Unterschiede der physikalischen Eigenschaften vorliegen, wie Tab. 1 zeigt. Für die konventionelle destillative Isolierung des o-Xylole sind beispielsweise Kolonnen mit 120 bis 150 praktischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis von 1:10 bis 1:15 nötig.

**Tab. 1** Physikalische Eigenschaften der Xylolisomere

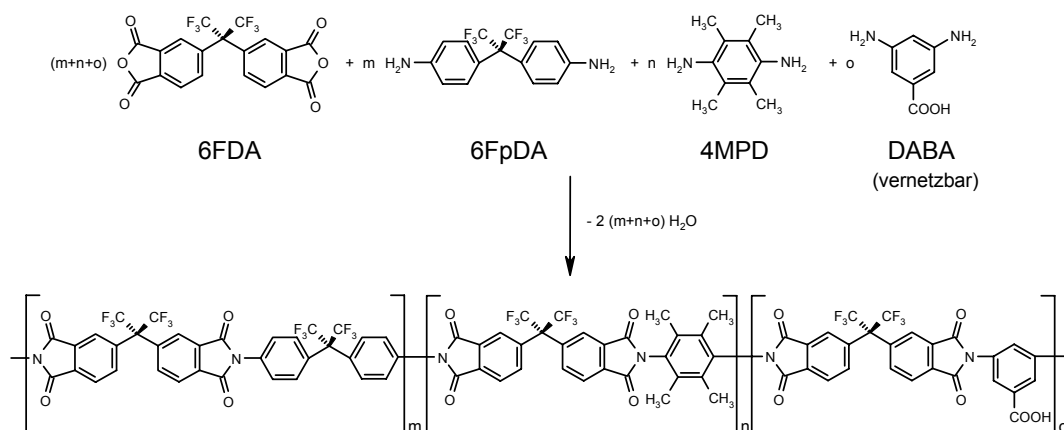
Eigenschaft	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol
Sdp. [°C]	144,40	139,10	138,40
Smp. [°C]	- 25,18	- 47,87	+13,26

Membranunterstützte Trennverfahren könnten den Prozess wesentlich vereinfachen und dadurch wirtschaftlicher gestalten. Geeignete Membranen sind bislang jedoch nicht verfügbar. Bei Untersuchungen zur Auftrennung von Xylolisomeren mit porösen Membranen (z.B. Zeolithe) sind erhebliche Schwierigkeiten durch die Verstopfung der Poren aufgetreten. Ein weiterer Nachteil der porösen Membranen ist, dass sie derzeit im Vergleich zu Polymermembranen wesentlich teurer in der Herstellung sind und eine Produktion von großen Membranflächen noch nicht bzw. nur sehr aufwendig möglich ist [2]. Im vorliegenden Vorhaben wurde daher die Auftrennung mit nichtporösen Polymer-

membranen untersucht. Da mit Polymermembranen bei der Verwendung von aromatischen Feedgemischen in der Regel erhebliche Quellungserscheinungen auftreten, kommen zur pervaporativen Auftrennung von o-/p- bzw. o-/m-Xylol-Mischungen nur vernetzte Polymere in Frage.

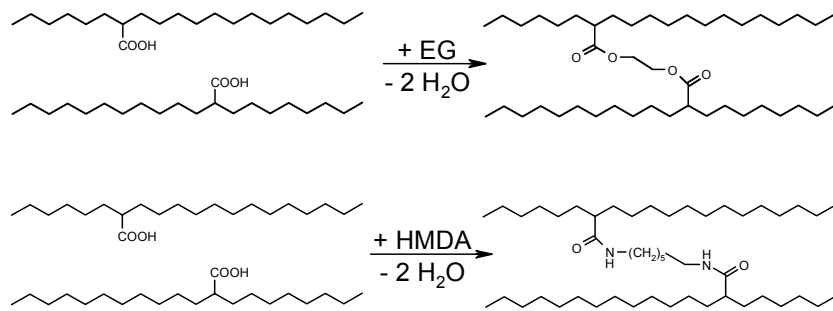
## 2. Polymerauswahl, Synthese und Membranen

Um geeignete Membranen zu erhalten, wurden vernetzbare, quellungsbeständige 6FDA-Copolyimide weiterentwickelt, die in meiner Arbeitsgruppe schon eingehend für andere Trennprobleme untersucht wurden (z.B. zur Auftrennung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffmischungen [3, 4]). In Abb. 1 ist das Reaktionsschema für die Synthese solcher Copolyimide gezeigt. Um eine Variationsbreite sowohl bezüglich des Permeatflusses als auch der Selektivität zu erreichen, wird die Zusammensetzung der vernetzbaren Copolyimide variiert, indem bei der Synthese das Dianhydrid (6FDA) mit verschiedenen Diaminmonomeren umgesetzt wird.



**Abb. 1** Synthese vernetzbarer 6FDA-Copolyimide

Eines der Diaminmonomere (z.B. DABA) enthält eine funktionelle Gruppe, die nach der Polymerisationsreaktion vernetzt werden kann. Bei einem hohen Anteil an 4MPD wird beispielsweise ein großer Permeatfluss erwartet. Dies wird bedingt durch die Methylsubstituenten am 4MPD, die ein großes freies Volumen und gleichzeitig eine geringe Packungsdichte bewirken. Durch Variation des DABA-Anteils kann die Anzahl der funktionellen Gruppen und damit der Vernetzungsgrad gesteuert werden. Als Vernetzungsgenzien können grundsätzlich Dirole aber auch Diamine eingesetzt werden, wie in Abb. 2 schematisch dargestellt.



**Abb. 2** Vernetzung der 6FDA-Copolyimide mit Ethylenglycol (EG) über Diesterbrücken bzw. mit Hexamethyldiamin (HMDA) über Diamidbrücken

In Tabelle 2 sind die physikalischen Eigenschaften der unvernetzten und vernetzten Polymere zusammengestellt, die synthetisiert wurden.

**Tab. 2** Physikalische Eigenschaften der Polymere

Copolyimid-Struktur	Vernetzer	$M_w$ [g/mol]	$T_g$ [°C]	$\rho_M$ [g/cm <sup>3</sup> ]
6FDA-6FpDA/4MPD/DABA 1:1:1	unvernetzt	11750	---*	1.38
	EG	---	363.5	1.40
	HMDA	---	---*	1.40
6FDA-6FpDA/4MPD/DABA 2:2:1	unvernetzt	80470	368.0	1.40
	EG	---	363.0	1.40
	HMDA	---	---*	1.41
6FDA-6FpDA/4MPD/DABA 4:4:1	unvernetzt	96000	366.0	1.37
	EG	---	330.0	1.36
	HMDA	---	---*	1.37

\* keine  $T_g$  beobachtet

### 3. Trenneigenschaften

Eine Interpretation bezüglich des Zusammenhanges von Polymerstruktur und Trennleistung setzt die genaue Kenntnis der Polymerstruktur voraus. Deshalb wurden die Anwesenheit der funktionellen Gruppen, der Vernetzungsgrad und die Reinheit der

neu synthetisierten Copolymere zunächst durch die üblichen spektroskopischen Methoden wie IR und NMR überprüft. Aus den synthetisierten Copolymeren wurden zunächst Filme zur Messung der Sorptionseigenschaften der Xylolisomere hergestellt. Für die Polymere, die die höchsten Löslichkeitsunterschiede aufwiesen, wurden dann in Pervaporationsexperimenten die Trenneigenschaften für o-/p- bzw. o-/m-Xylol-Mischung ermittelt.

Alle Filme, insbesondere aber die vernetzten zeigten sehr gute chemische und thermische Stabilität, so daß damit Pervaporationsexperimente bei 60°C mit einer 50:50 p-/o-Xylolmischung als Feed durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In allen Fällen zeigt sich, dass die Vernetzung zu einer deutlichen Abnahme des transmembranen Flusses führt verbunden mit einer allerdings nur schwachen Zunahme des Trennfaktors, wobei p-Xylol die bevorzugt permeierende Substanz ist. Während die Permeatflüsse der vernetzten Membranen im für eine technische Anwendung akzeptablen Bereich liegen, sind die Trennfaktoren leider noch viel zu niedrig.

**Tab. 3** Trenneigenschaften der unvernetzten bzw. mit EG vernetzten Membranen für eine 50:50 p-/o-Xylolmischung als Feed bei 60°C (Permeatdruck = 20 mbar)

Copolyimid - Struktur	Vernetzer	Trennfaktor $\alpha$ (p-/o-Xylol)*	Fluß [kg· $\mu$ m·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
6FDA-6FpDA/4MPD/DABA 1:1:1	unvernetzt	1.29	21.4
	EG	1.45	2.4
	HMDA	---**	0.06
6FDA-6FpDA/4MPD/DABA 2:2:1	unvernetzt	1.25	24.0
	EG	1.33	4.2
	HMDA	---**	0.1
6FDA-6FpDA/4MPD/DABA 4:4:1	unvernetzt	1.15	24.9
	EG	1.30	6.9
	HMDA	1.47	1.5

\* $\alpha$  (p/o) =  $(x_p/x_o)^{Feed} / (x_p/x_o)^{Permeat}$ , wobei  $x_p$  und  $x_o$  die Molenbrüche von p- bzw. o-Xylol sind.

\*\* Permeatmenge war zu klein für eine Bestimmung der Zusammensetzung.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Pervaporationsexperimente haben gezeigt, daß Membranen aus den synthetisierten neuartigen Polymeren gegenüber p-/o-Xylol-Mischungen bei Temperaturen bis 60°C stabil sind, insbesondere wenn sie vernetzt sind. Die auf 1 µm Membrandicke normierten transmembranen Flüsse der unterschiedlichen Membranen hängen stark von der polymeren Grundstruktur aber auch von der Art der eingesetzten Vernetzungsagens ab. Die normierten Flüsse für eine 50:50 p-/o-Xylol - Mischung liegen bei 60°C zwischen 0,04 und 25 kg µm m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> mit Trennfaktoren zwischen 1,15 und 1,47.

Da diese Trenneigenschaften noch nicht im für eine technische Anwendung akzeptablen Bereich liegen, sollen in weiterführenden Arbeiten längerkettige und sperrige Diamine als Vernetzungsagens eingesetzt werden (z.B. 4',4''(5'')-Diaminodibenzo-15-Krone-5), um bessere Trennfaktoren zu erreichen. Zudem sollen die Auswirkungen von weiteren Diaminen und deren Mengenverhältnisse in der Polymerhauptkette, der unterschiedlichen Vernetzungsagenzien und des Vernetzungsgrades auf die Trenneigenschaften untersucht werden.

#### 5. Literatur

- [1] K. Weissermehl, J. Arpe  
Industrielle Organische Chemie, 5. Auflage, VCH-Weinheim, 1998
- [2] M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint und J. Caro  
Molekularsieb - Membranen für industrielle Anwendungen –  
Probleme, Fortschritte, Lösungen  
Chem. Ing. Techn., 73 (2001) 958 - 967
- [3] Ren Jizhong, Claudia Staudt-Bickel und Rüdiger N. Lichtenthaler  
Separation of aromatics/aliphatics with crosslinked 6FDA-based  
copolyimides  
Separation and Purification Technology, 22/23 (2001) 31 - 43
- [4] Sandra Heß, Gunter Scharfenberger, Claudia Staudt-Bickel  
und Rüdiger N. Lichtenthaler  
Propylene/propane separation with copolyimides containing  
benzo-15-crown-5-ether to incorporate silver ions  
Desalination, 145 (2002) 359 - 364