Die „Edition KWV“ beinhaltet hochwertige Werke aus dem Bereich der Wirtschaftswissenschaften. Alle Werke in der Reihe erschienen ursprünglich im Kölner Wissenschaftsverlag, dessen Programm Springer Gabler 2018 übernommen hat.

Weitere Bände in der Reihe <http://www.springer.com/series/16033>

Daniel Stoltenberg

Oberflächenmodifikation von porösen Gläsern zur Trennung von Gemischen ähnlicher Gase durch Membranverfahren und Adsorption

Daniel Stoltenberg
Wiesbaden, Deutschland

Bis 2018 erschien der Titel im Kölner Wissenschaftsverlag, Köln
Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2013

Edition KVV

ISBN 978-3-658-24662-4

ISBN 978-3-658-24663-1 (eBook)

<https://doi.org/10.1007/978-3-658-24663-1>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Gabler

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature 2013, Nachdruck 2019

Ursprünglich erschienen bei Kölner Wissenschaftsverlag, Köln, 2013

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von allgemein beschreibenden Bezeichnungen, Marken, Unternehmensnamen etc. in diesem Werk bedeutet nicht, dass diese frei durch jedermann benutzt werden dürfen. Die Berechtigung zur Benutzung unterliegt, auch ohne gesonderten Hinweis hierzu, den Regeln des Markenrechts. Die Rechte des jeweiligen Zeicheninhabers sind zu beachten.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Springer Gabler ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH und ist ein Teil von Springer Nature

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme von Juni 2008 bis August 2012 in Magdeburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern für die Möglichkeit der Promotion am Max-Planck-Institut und die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung während der Promotionszeit. Seine Kreativität und Engagement waren Voraussetzungen für das Gelingen dieser Arbeit.

Prof. Dr.-Ing. Irina Smirnova und Prof. Dr. Dirk Enke danke ich für ihre Bereitschaft sich als Gutachter für diese Arbeit zur Verfügung zu stellen.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Chemische Reaktionstechnik der Universität Leipzig und des Instituts für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg möchte ich für die Synthese der porösen Gläser und die wertvollen Diskussionen und Anregungen während der gegenseitigen Besuche und Konferenzen danken.

Dr.-Ing. Christof Hamel gebührt großer Dank für seine ständige Diskussionsbereitschaft in theoretischen wie experimentellen Fragen und das kritische Korrigieren dieser Arbeit.

Für die Unterstützung bei den verschiedenen Material-Charakterisierungen danke ich Dr. Tanya Wolff, Jacqueline Kaufmann, Dr. Sabine Busse, Prof. Dr. Helmut Weiß, Stefan Becker und Martin Uxa.

Bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Physikalisch-Chemische Grundlagen der Prozesstechnik des Max-Planck-Institutes und des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität, vor allem aber bei Henning Haida, Leo Alvarado Perea, Hector Octavio Rubiera Landa, Venkata Subbarayudu Sistla und Thomas Munkelt möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die vielfältige Unterstützung und die schöne gemeinsame Zeit bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern und besonders bei Julia für den großen Rückhalt und die Unterstützung bedanken, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Pulheim, August 2012

Daniel Stoltenberg

Kurzreferat

Das Thema dieser Arbeit ist die chemische Oberflächenmodifikation von mesoporösen Gläsern. Diese wurde genutzt um Gemische ähnlicher Gase zu trennen, die aufgrund der wirkenden Stofftransport- und Adsorptionsmechanismen in der mesoporösen Struktur nur durch spezifische Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Materials trennbar sind. Als Modellsysteme wurden die Trennung von Kohlenstoffdioxid und Propan als Gase mit gleichem Molekulargewicht sowie eine Trennung der Enantiomeren des anästhetischen Gases Desfluran gewählt.

Im Hinblick auf die Trennung des ersten Modellsystems wurden mesoporöse Glasmembranen mit zwei verschiedenen Amino-Trialkoxysilanen modifiziert, um die Adsorptionskapazitäten der Membranen für Kohlenstoffdioxid zu erhöhen und somit den Oberflächentransport dieser Spezies zu beeinflussen. Neben der Verengung der Porenstruktur der Glasmembranen durch die Immobilisierung der Silane wurde eine wesentlich verstärkte Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf den Membranen festgestellt. Weiterhin stieg die Adsorptionsselektivität der Membranen für Kohlenstoffdioxid durch die Bindung als Carbamat mit steigender Temperatur deutlich an. Diese Selektivität konnte jedoch nicht auf den Stofftransport übertragen werden. Das Stofftransportverhalten der Glasmembranen wurde mit Hilfe einer modifizierten Wicke-Kallenbach-Zelle für die Einzelgase und für binäre Gasmischungen bestimmt. Die Permeabilität der Membranen wurde in Abhängigkeit von der Kettenlänge des eingebrachten Silans zum Teil stark reduziert. Der Stofftransport konnte mit Hilfe einer Kombination aus viskosem Fluss, Knudsen-Diffusion und Oberflächendiffusion beschrieben werden. Die Carbamat-Bildung auf der Oberfläche der Membranen beschleunigte den Stofftransport für das gebundene Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit vom Amin-Gehalt des immobilisierten Silans nicht, oder erst bei erhöhten Temperaturen. Diese inverse Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion des Kohlenstoffdioxids wird auf die stark erhöhte Aktivierungsenergie für einen Oberflächentransport zurückgeführt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Selektivität bezüglich Kohlenstoffdioxid aufgrund der begrenzten Anzahl von Aminen auf der Oberfläche der Membranen mit steigendem CO_2 -Partialdruck abnimmt.

Für das zweite, chirale Modellsystem wurde ein Cyclodextrin-Derivat mit Hilfe einer Harnstoff-Bindung auf der Oberfläche modifizierter Glaspartikel immobilisiert. Diese wurden als stationäre Phase für eine gaschromatographische Trennung genutzt. Trotz starker unselektiver Wechselwirkungen des

Anästhetikums mit den Glaspartikeln war es möglich, eine Antrennung des Racemates und damit eine Enantioselektivität der Oberflächenmodifikation zu zeigen.

Insgesamt konnte mit der Arbeit gezeigt werden, dass es möglich ist, mit einer Modifizierung der Oberfläche spezifische Wechselwirkungen mit einer Zielkomponente zu erzeugen, jedoch war es nicht möglich, die Selektivitäten der Gesamtprozesse entscheidend zu steigern.

Abstract

The topic of this work is the chemical surface modification of mesoporous glasses. It was used for the separation of similar gases, which are otherwise inseparable in mesoporous structures due to the reigning mass transport and adsorption mechanisms. The separation of carbon dioxide and propane, which possess a similar molecular weight and an enantioseparation of the anesthetic gas desflurane were chosen as model systems for the applicability of surface modifications.

Regarding the first model system, mesoporous glass membranes were modified with two amino-trialkoxysilanes to enhance the adsorption capacities for carbon dioxide and therefore influence the surface transport of that species. Besides narrowing the pore structure of the membranes, the immobilizations led to a stronger adsorption of carbon dioxide. Due to the formation of carbamates the adsorption selectivity was enhanced mainly at elevated temperatures. However, it was not possible to exploit this behaviour for the mass transport separation. Mass transport measurements were performed using a modified Wicke-Kallenbach-cell for single gases and binary mixtures. Depending on the chain lengths of the grafted silanes, the permeabilities of the membranes were strongly reduced. However, the mass transport could be described by a combination of viscous flux, Knudsen-diffusion and surface diffusion. The carbamate formation on the surface of the membranes did not accelerate the carbon dioxide transport at lower temperatures. Depending on the amine content of the grafted silanes it was possible to identify an activation temperature, which enabled the enhanced transport of carbon dioxide. The inverse temperature dependence of the surface flux was traced back to the enlarged activation energy necessary to loosen the carbamate bonding. It was furthermore shown that the separation factor for carbon dioxide in a gas mixture decreases with increasing CO₂ partial pressure due to the limited quantity of amines present on the surface of the membranes.

The approach to the second model system was to immobilize a cyclodextrin derivative onto modified porous glass particles by a urea bonding. The glass particles were used as a stationary phase for a gas chromatographic separation. Despite strong non-specific interactions between the anesthetic and the glass support it was possible to obtain a partial separation of the racemic mixture and to prove therefore the enantioselectivity of the surface modification.

With this study, it was possible to prove the possibility to generate specific interactions with a target compound by modifying the surface chemistry of a

support. However, it was not possible to strongly enhance the selectivities of the processes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Stand der Wissenschaft	1
1.1.1	Transport durch oberflächenmodifizierte Materialien	2
1.1.2	Enantioselektive Oberflächen.....	4
1.2	Zielstellung und Chronologie der Arbeit	6
2	Theoretische Grundlagen.....	15
2.1	Trennung von Gasgemischen an porösen Festkörpern	15
2.1.1	Adsorption.....	15
2.1.2	Stofftransport.....	18
2.1.2.1	Molekulare Diffusion	20
2.1.2.2	Knudsen-Diffusion.....	21
2.1.2.3	Viskoser Fluss	22
2.1.2.4	Oberflächendiffusion	23
2.1.2.5	Diffusion in Mikroporen	25
2.1.2.6	Stofftransportmodelle durch Kombination mehrerer Mechanismen.....	27
2.1.2.7	Selektivitäten	29
2.1.3	Fazit	30
2.2	Poröse Gläser.....	35
2.2.1	Herstellung und strukturelle Eigenschaften.....	36
2.2.2	Modifikation der Oberflächeneigenschaften	40
2.2.2.1	Thermische Behandlung.....	41
2.2.2.2	Modifikation mit siliziumorganischen Verbindungen	43
2.2.2.3	Weitere Arten der Oberflächenmodifikation.....	45
2.2.3	Verwendung.....	46
2.2.4	Fazit	47

3	Übersicht der gewählten Modellsysteme	55
3.1	Membrangestützte Trennung zweier Gase gleichen Molekulargewichtes (Modellsystem 1)	55
3.2	Chromatographische Trennung eines Racemates enantiomerer Anästhetika (Modellsystem 2).....	57
3.3	Fazit	61
4	Membrangestützte Trennung zweier Gase gleichen Molekulargewichtes..	65
4.1	Herstellung und Charakterisierung der verwendeten porösen Glasmembranen.....	65
4.1.1	Herstellung und Oberflächenmodifikation	65
4.1.2	Charakterisierung	66
4.1.2.1	Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.....	66
4.1.2.2	Thermogravimetrie / Differenzkalorimetrie	68
4.1.2.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	71
4.1.2.4	Elementaranalyse	72
4.1.3	Adsorptionsmessungen.....	73
4.1.4	Stofftransportmessungen.....	73
4.1.4.1	Einzelgasdiffusion.....	74
4.1.4.2	Diffusion binärer Gasmischungen	75
4.1.5	Fazit	76
4.2	Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die Stofftransporteigenschaften der porösen Glasmembranen	78
4.2.1	Charakterisierung der Membranen	78
4.2.1.1	Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.....	78
4.2.1.2	Thermogravimetrie / Differenzkalorimetrie	83
4.2.1.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	84
4.2.1.4	Elementaranalyse	86
4.2.2	Adsorptionsgleichgewichtsmessungen.....	88
4.2.3	Stofftransportmessungen.....	98
4.2.4	Fazit	110

5 Chromatographische Trennung eines Racemates 117

5.1	Herstellung und Charakterisierung oberflächenmodifizierter poröser Gläser zur Trennung eines Racemates	117
5.1.1	Herstellung der Glaspartikel	117
5.1.2	Synthese und Immobilisierung des Cyclodextrin-Selektors.....	118
5.1.3	Packung der Säulen.....	119
5.1.4	Charakterisierung	120
5.1.4.1	Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.....	120
5.1.4.2	Thermogravimetrie / Differenzkalorimetrie	121
5.1.4.3	Elementaranalyse	121
5.1.4.4	Partikelgrößenverteilung	122
5.1.5	Chromatographische Trennung	123
5.1.6	Fazit	123
5.2	Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die enantioselektiven Trenneigenschaften der porösen Gläser	125
5.2.1	Charakterisierung der Glaspartikel	125
5.2.1.1	Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.....	125
5.2.1.2	Thermogravimetrie / Differenzkalorimetrie	127
5.2.1.3	Elementaranalyse	128
5.2.1.4	Partikelgrößenverteilung	129
5.2.2	Chromatographische Trennung von Desfluran	130
5.2.3	Fazit	133

6 Zusammenfassung und Perspektiven..... 137

6.1	Übersicht der Ergebnisse	138
6.1.1	Membrangestützte Trennung zweier Gase gleichen Molekulargewichtes (Modellsystem 1).....	139
6.1.2	Chromatographische Trennung eines Racemates (Modellsystem 2)	140
6.2	Beantwortung der Ausgangsfragen.....	141
6.3	Ausblick	144

7	Anhang	147
7.1	Methoden der Charakterisierung.....	147
7.1.1	Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.....	147
7.1.2	Adsorptionsmessungen.....	148
7.2	Darstellung und Immobilisierung der Cyclodextrinderivate	152
7.2.1	Mono(6-Toluolsulfonyl)- γ -Cyclodextrin	152
7.2.2	Mono(6-azido-6-deoxy)- γ -Cyclodextrin.....	153
7.2.3	Heptakis(2,6-di-O-pentyl)mono(6-azido-6-deoxy-2-O-n-pentyl)- γ -Cyclodextrin	153
7.2.4	Heptakis(3-O-butyryl-2,6-di-O-pentyl)mono(6-azido-6-deoxy-3-O-butyryl-2-O-n-pentyl)- γ -Cyclodextrin	154
7.2.5	Immobilisierung von Heptakis(3-O-butyryl-2,6-di-O-pentyl)mono(6-azido-6-deoxy-3-O-butyryl-2-O-n-pentyl)- γ -Cyclodextrin auf porösem Glas.....	155

Formelzeichen

A	Oberfläche der Membran, m^2
b	Langmuir-Parameter, Pa^{-1}
B_0	Permeabilitätskonstante des viskosen Flusses, m^2
c	molare Konzentration, mol m^{-3}
c_t	molare Konzentration der Mischung, mol m^{-3}
d_M	Moleküldurchmesser, m
d_P	Porendurchmesser, m
D	Diffusionskoeffizient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ij}^{M-S}	Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ΔE_g	Aktivierungsenergie für Gasphasentransport, J mol^{-1}
F	Flussrate aus der Permeatseite der Wicke-Kallenbach-Zelle, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
ΔH	Enthalpie, J mol^{-1}
J	Teilchenstromdichte, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
J_i	Fluss der Komponente i , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_B	Boltzmann-Konstante, J K^{-1}
m_{Mem}	Masse der Membran, g
m_N	Masse an Stickstoff, g
M	molekulare Masse, g mol^{-1}
n_N	Anzahl Stickstoffatome pro Silan-Molekül
N_{OH}	Hydroxylgruppen-Dichte, nm^{-2}
O_S	spezifische Oberfläche, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
p	Druck, Pa
p_0	Ausgangsdruck in Adsorptionszelle 2, Pa
p_{atm}	Atmosphärendruck, Pa
p_{eq}	Druck in beiden Adsorptionszellen nach Erreichen des Gleichgewichtes, Pa
P_{ges}	Gesamtpermeabilität, $\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
q	Beladung der Membranen, mol m^{-3}
Q	Adsorptionswärme, J mol^{-1}
R	universelle Gaskonstante, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S	Selektivität
t	Zeit, s
T	Temperatur, K
V_P	Porenvolumen, $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$

V_1, V_2	Volumina der Halbzellen der modifizierten Wicke-Kallenbach-Zelle, m^3
V_{a1}, V_{a2}	Volumina der Adsorptionszellen, m^3
W_M	Gewichtsverlust zwischen 180 und 800 °C, Ma.-%
x	axiale Koordinate, m
y	Stoffmengenanteil der Komponente
z	Stoffmengenanteil der Komponente im Permeat

Griechische Symbole

α	scheinbarer Trennfaktor
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
Γ_{ij}	thermodynamischer Korrekturfaktor,
δ	Dicke der Membran, m
δ_{ij}	Kronecker-Deltafunktion, 1 falls $i = j$, 0 falls $i \neq j$
ε	Porosität
η	Viskosität, Pa s
λ	mittlere freie Weglänge, m
μ	chemisches Potential, J mol^{-1}
$\bar{v}$	mittlere Molekülgeschwindigkeit, m s^{-1}
θ	Beladung
ρ_{Mem}	Gerüstichte der Membran, g cm^{-3}
σ_{ij}	Stoßquerschnitt, Å
τ	Tortuosität
Ω_D	Kollisionsintegral

Tiefgestellte Indizes

d	diffusiv
g	gesamt
gas	Gasphase
i, j	Spezies der Mischung
k	Adsorptionszentrum
iso	isosterisch
K	Knudsen

<i>R</i>	Retention
<i>M</i>	Mikroporen
<i>Mo</i>	mobile Phase
<i>N</i>	Stickstoff
<i>P</i>	Pore
<i>S</i>	Oberfläche
<i>sat</i>	Sättigung
<i>v</i>	viskos

Hochgestellte Indizes

<i>ads</i>	adsorbierte Phase
<i>chrom</i>	Chromatographie
<i>id</i>	ideal
<i>K</i>	Knudsen
<i>mix</i>	Gemisch
<i>M-S</i>	Maxwell-Stefan
<i>transp</i>	Transport

Abkürzungen

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BFM	Binary Friction Model
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
DGM	Dusty Gas Model
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry
HPLC	High performance liquid chromatography
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	Mobil composition of matter
MOF	Metal-organic framework
NLDFT	Non-local Density Functional Theory
PFG-NMR	Pulsed field gradient nuclear magnetic resonance
TGA	Thermogravimetrische Analyse

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Schematische Darstellung der molekularen Diffusion.....	20
Abbildung 2-2:	Schematische Darstellung des Knudsen-Mechanismus	22
Abbildung 2-3:	Schematische Darstellung der Oberflächendiffusion	24
Abbildung 2-4:	Zusammensetzung von Alkaliboratgläsern und Beispiel einer Mischungslücke dieser Gläser ¹¹	36
Abbildung 2-5:	Schema der spinodalen Entmischung – Die gestrichelten Linien zeigen die Breite der Entmischungswellen, die durchgehenden die tatsächlichen Poren	37
Abbildung 2-6:	Schematischer Darstellung der Herstellung poröser Gläser.....	39
Abbildung 2-7:	Arten der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche poröser Gläser..	41
Abbildung 2-8:	Temperaturabhängigkeit der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche poröser Gläser ^{8, 39}	42
Abbildung 2-9:	Reaktionsmechanismus der basisch katalysierten Immobilisierung siliziumorganischer Verbindungen auf der Oberfläche eines Trägers (B = basischer Katalysator, X = Substituent, R = organische funktionelle Gruppe)	44
Abbildung 3-1:	Mechanismus der intermolekularen Carbamat-Bildung an einer Amin-funktionalisierten Oberfläche.....	57
Abbildung 3-2:	Chemische Struktur der beiden Stereoisomere des anästhetischen Gases Desfluran	58
Abbildung 3-3:	Struktur des chiralen Selektors Oktakis(3-O-butanoyl-2,6-di- O-n-pentyl)- γ -Cyclodextrin ³⁴	60
Abbildung 4-1:	Struktur der verwendeten Aminoorganosilane.....	66
Abbildung 4-2:	Stickstoff-Tieftemperatur-Isothermen der verwendeten Membranen. Geschlossene Symbole markieren die Adsorption, offene Symbole den Desorptionszweig	67
Abbildung 4-3:	Ergebnisse der Thermogravimetrie einer Membran vor (M1) und nach der Modifikation (M3)	70
Abbildung 4-4:	Ergebnisse der Differenzkalorimetrie einer Membran vor (M2) und nach der Modifikation (M4)	70
Abbildung 4-5:	XP-Spektren der Membranen vor (M2, unten) und nach der Modifikation (M4, oben)	71
Abbildung 4-6:	Schematische Darstellung der verwendeten Adsorptionszelle.....	73
Abbildung 4-7:	Schematische Darstellung der modifizierten Wicke- Kallenbach-Zelle während der instationären Messungen	74

Abbildung 4-8: Schematische Darstellung der stationären Betriebsweise der modifizierten Wicke-Kallenbach-Zelle	75
Abbildung 4-9: Porengrößenverteilungen aus den Adsorptionszweigen der Isothermen der unmodifizierten Membranen a) NLDFT b) BJH.....	80
Abbildung 4-10: Porengrößenverteilungen aus den Adsorptionszweigen der Isothermen der Membranen vor der Modifizierung (M1) und nach der Modifizierung mit γ -Aminopropyltriethoxysilan (M3) a) NLDFT b) BJH.....	81
Abbildung 4-11: Porengrößenverteilungen aus den Adsorptionszweigen der Isothermen der Membranen vor der Modifizierung (M2) und nach der Modifizierung mit 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilan (M4) a) NLDFT b) BJH.....	82
Abbildung 4-12: Adsorptionsisothermen (Gleichung 4-3) von CO_2 und C_3H_8 auf den verwendeten Membranen bei 20, 50 und 80 °C (gefüllte Symbole kennzeichnen die Adsorption von Kohlenstoffdioxid, offene Symbole Propan, Linien die jeweiligen Langmuir-Isothermen nach Gleichung 2-1)	89
Abbildung 4-13: CO_2/NH_3 -Verhältnis der Membranen M3 und M4 bei 20, 50 und 80 °C (gefüllte Symbole kennzeichnen die Membran M3, offene Symbole M4, Linien die jeweiligen Langmuir-Isothermen).....	91
Abbildung 4-14: Mechanismus der intramolekularen Carbamat-Bildung an einer modifizierten Oberfläche ^{25,43}	91
Abbildung 4-15: Adsorptionsisothermen von CO_2 (oben) und C_3H_8 (unten) bei 20, 50 und 80 °C bezogen auf die jeweilige spezifische Oberfläche der Membranen (gefüllte Symbole kennzeichnen die Adsorption auf den unmodifizierten Membranen M1 bzw. M2, offene Symbole auf den modifizierten Membranen M3 bzw. M4, Linien die jeweiligen Langmuir-Isothermen)	93
Abbildung 4-16: ideale Adsorptions-Selektivitäten (Gleichung 2-37) zwischen CO_2 und Propan bei 20, 50 und 80 °C (gefüllte Symbole kennzeichnen die unmodifizierten Membranen M1 und M2, offene Symbole die modifizierten Membranen M3 und M4)	94
Abbildung 4-17: Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpien (Gleichung 2-3) für CO_2 auf den Membranen M3 und M4 von der Beladung	97
Abbildung 4-18: Experimentell ermittelte Permeabilitäten (Gleichung 4-5) der unmodifizierten Membranen M1 und M2 sowie der	

modifizierten Membranen M3 und M4 für die Einzelgase in Abhängigkeit von der Temperatur.....	98
Abbildung 4-19: Ideale Selektivitäten $S^{id,transp}$ (Gleichung 2-39) der untersuchten Membranen zwischen a) CO_2/N_2 und b) $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$	100
Abbildung 4-20: Auftragung der ermittelten Permeabilitäten der Einzelgase gemäß Gleichung 4-10 a) Membran M1, b) Membran M2, c) Membran M3 und d) Membran M4	102
Abbildung 4-21: Ermittelte Trennfaktoren (Gleichung 2-40) für die untersuchten Gasgemische CO_2/N_2 (oben) und $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ (unten) der unmodifizierten Membran M2 und der modifizierten Membran M4	107
Abbildung 4-22: Druckkurven und daraus errechnete ideale Selektivitäten $S^{id,transp}$ (Gleichung 2-39) der Membranen M3 und M4 bei 300 K	110
Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Derivatisierung ⁷ und Immobilisierung ⁶ des konischen γ -Cyclodextrin-Rings auf den porösen Glaträgern	119
Abbildung 5-2: Stickstoff-Tieftemperatur-Isothermen der verwendeten Glaspartikel. Geschlossene Symbole markieren die Adsorption, offene Symbole den Desorptionszweig	120
Abbildung 5-3: Partikelgrößenverteilung der porösen Glaspartikel vor (PG) und nach der Immobilisierung des Selektors (PG-CD).....	122
Abbildung 5-4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der porösen Glaspartikel	123
Abbildung 5-5: Porengrößenverteilungen aus den Desorptionszweigen der Isothermen der porösen Glaspartikel a) NLDFT b) BJH	126
Abbildung 5-6: Erhaltene Chromatogramme für die Trennung von racemischen Desfluran: a) 0,3 μl Desfluran, 350 kPa, 30 °C (120 min) $\rightarrow$ 40 °C (30 Kmin^{-1} , 120 min) $\rightarrow$ 90 °C (30 Kmin^{-1} , 20 min), b) 0,3 μl Desfluran, 350 kPa, 35 °C (240 min) $\rightarrow$ 90 °C (30 Kmin^{-1} , 20 min).....	131

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Physikalische Eigenschaften der Stoffe des ersten Modellsystems	56
Tabelle 4-1:	Mikrostrukturelle Daten der verwendeten Membranen	68
Tabelle 4-2:	Mittlere Porendurchmesser der Membranen in nm.....	68
Tabelle 4-3:	Konzentration der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der unmodifizierten Glasmembranen	69
Tabelle 4-4:	Gewichtsverlust der modifizierten Membranen während der Thermogravimetrie zwischen 180 und 800 °C.....	70
Tabelle 4-5:	Elementare Zusammensetzungen der Oberflächen der gemessenen Membranen (%)	72
Tabelle 4-6:	Ergebnisse der Elementaranalyse der verwendeten Glasmembranen.....	72
Tabelle 4-7:	Oberflächenkonzentration der Silane auf den modifizierten Membranen nach Gleichung 4-7	87
Tabelle 4-8:	Langmuir-Parameter (Gleichung 2-1) für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid und Propan	95
Tabelle 4-9:	Adsorptionsenthalpien bei konstanter Beladung (Gleichung 2-3) für Kohlenstoffdioxid und Propan	97
Tabelle 4-10:	Experimentell ermittelte Transportparameter der Membranen nach Gleichung 4-10	103
Tabelle 4-11:	Experimentell ermittelte Oberflächendiffusionsparameter der Membranen nach Gleichung 2-27	105
Tabelle 5-1:	Stukturdaten der verwendeten Glaspartikel	120
Tabelle 5-2:	Mittlere Porendurchmesser der Glaspartikel in nm	121
Tabelle 5-3:	Gewichtsverlust der unmodifizierten und modifizierten Glaspartikel während der Thermogravimetrie zwischen 180 und 800 °C und die daraus errechnete Konzentration der Hydroxylgruppen	121
Tabelle 5-4:	Elementare Zusammensetzung der mesoporösen Glaspartikel (%).....	122
Tabelle 5-5:	Oberflächenkonzentration der Silane und des Cyclodextrins auf den porösen Glaspartikeln.....	128
Tabelle 7-1:	Parameter der Linearisierung nach Brunauer-Emmett-Teller, poröse Glasmembranen	147
Tabelle 7-2:	Parameter der Linearisierung nach Brunauer-Emmett-Teller, poröse Glaspartikel.....	147

Tabelle 7-3:	Rohdaten der Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf Membran M1	148
Tabelle 7-4:	Rohdaten der Adsorption von Propan auf Membran M1	148
Tabelle 7-5:	Rohdaten der Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf Membran M2	149
Tabelle 7-6:	Rohdaten der Adsorption von Propan auf Membran M2	149
Tabelle 7-7:	Rohdaten der Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf Membran M3	150
Tabelle 7-8:	Rohdaten der Adsorption von Propan auf Membran M3	150
Tabelle 7-9:	Rohdaten der Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf Membran M4	151
Tabelle 7-10:	Rohdaten der Adsorption von Propan auf Membran M4	151