

Bewertung: Organophile Nanofiltration – Größenausschlussbasiertes Membrantrennverfahren für organische Stoffsysteme

Arbeitspapier



Förderkennzeichen: 03ET1630B

Förderbereich: Energieeffizienz in Industrie und Gewerbe,
Handel und Dienstleistungen (GHD)

Verbundpartner

Technische Universität Darmstadt**
**Konsortialführer



Karlsruher Institut für Technologie



Im Unterauftrag

IREES GmbH



ETA-Solutions GmbH



Gefördert durch:



Karlsruhe, den 23.07.2021

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektleitung

Prof. Dr.-Ing. Eberhard Abele

Jessica Walther

Technische Universität Darmstadt

Institut für Produktionsmanagement, Technologie und Werkzeugmaschinen (PTW)

Eugen Kogon Straße 4

D – 64287 Darmstadt

Tel. + 49 (6151) 16 20478

Fax + 49 (6151) 16 20087

info@ptw.tu-darmstadt.de

Verfasser der vorliegenden Untersuchung:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Dr. Bernhard Schäfer

Philipp Haltenort

Prof. Dr.-Ing Jörg Sauer

Kontakt:

Institut für Katalyseforschung & -technologie (IKFT)

Hermann-von-Helmholtz-Platz 1

76344 Eggenstein-Leopoldshafen

+49 721 608-28015

bernhard.schaefer@kit.edu

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 0. | Kurzdarstellung der genutzten Methodik EDUAR&D | 1 |
| 1. | Vorbemerkungen..... | 3 |
| 2. | Beschreibung der untersuchten Technologie | 4 |
| 3. | Marktkontexturierung..... | 7 |
| 4. | Energetische und Energiewirtschaftliche Bewertung | 10 |
| 5. | Technologiezyklusanalyse..... | 12 |
| 6. | Innovationssystemanalyse..... | 17 |
| 7. | Ableitung möglicher Entwicklungsziele (technisch und ökonomisch)..... | 19 |
| 8. | Identifikation von technologischen und ökonomischen Engpässen und Markthemmnissen... | 20 |
| 9. | Empfehlungen und mögliche Policy-Maßnahmen..... | 22 |
| 10. | Literaturverzeichnis | 23 |

0. Kurzdarstellung der genutzten Methodik EDUAR&D

EDUAR&D, kurz für „Energiedaten und -analyse R&D“, ist die im Rahmen des Projekts EE4InG genutzte Methodik zur Bewertung von vielversprechenden Technologien, die potenziell zu einer erheblichen Senkung des Energiebedarfs und/oder der Treibhausgasemissionen in den Forschungsfeldern (und teilweise darüberhinaus) beitragen könnten. EDUAR&D ist ein strukturierter Such- und Analyseprozess, der verschiedene methodische Ansätze zur Darstellung, Analyse und Bewertung der Technologien miteinander verbindet. Dabei muss nicht zwangsläufig jede EDUAR&D-Analyse das gesamte Tableau der zur Verfügung stehenden Werkzeuge nutzen: dies ist abhängig von den zur Verfügung stehenden Informationen. Ziel ist es, Handlungsempfehlungen für thematische Schwerpunktsetzungen und die Intensivierung bestehender Förderungen für die zukünftige Energieforschung des Bundes abzuleiten. Die EDUAR&D-Methodik wurde im Auftrag des BMWi am Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung entwickelt [1]. Abbildung 1 zeigt den typischen Gesamttablauf des EDUAR&D-Prozesses.



Abbildung 1: Typische Struktur von EDUAR&D

Für die durch einen knappen Vorauswahl-Prozess identifizierte Technologie (beispielsweise anhand ihrer potenziellen Relevanz für den Energieverbrauch oder die THG-Emissionen einer Branche oder eines bestimmten Produktionsprozesses) wird zunächst eine Marktkontexturierung durchgeführt. Diese beschreibt die Regionalität der denkbaren Märkte und die derzeitige oder absehbar überwiegende Marktform (Monopol – Polypol) sowie mögliche Konkurrenztechnologien und die hierdurch absehbare Wettbewerbsintensität.

Zentraler und komplexester Teil der EDUAR&D-Analyse ist die dreigliedrige Analyse, welche aus einer energetechnischen und -wirtschaftlichen Bewertung, einer Technologiezyklus-Analyse sowie einer Innovationssystem-Analyse besteht. Die energetechnische/-wirtschaftliche Bewertung kann verschiedene Komponenten beinhalten, wie eine erste Abschätzung des möglichen Einflusses der

Technologie auf den Energiebedarf und die THG-Emissionen (entsprechende Diffusion vorausgesetzt), die Angabe von Kosten-Nutzen-Indikatoren sowie weitere, auch qualitative Bewertungen, z.B. bzgl. möglichem Exportpotenzial. Die Technologiezyklus-Analyse dient dazu, die technologische und ökonomische Marktnähe der Technologie besser verorten zu können. Die sechs Phasen des Technologiezyklus (Entdeckung, Euphorie, Ernüchterung, Reorientierung, Aufstieg und Diffusion, siehe Abbildung 5) können auch dazu dienen, je nach Verortung der Technologie zielgerichtetere Handlungsempfehlungen abzuleiten. Die Verortung im Technologiezyklus kann durch Patent- und Publikationsanalysen unterstützt werden (z.B. über das Verhältnis von Grundlagen/Anwendungspatenten, Zunahme oder Abnahme von Patenten und Publikationen über die Zeit). Auch eine SWOT-Analyse kann Bestandteil der Technologiezyklus-Analyse sein. Gemäß der Definition in [2] generieren, verbreiten und nutzen Innovationssysteme Innovationen. Sie setzen sich zusammen aus Komponenten und Relationen, wobei erstere Akteure, Technologien und den regulatorischen Rahmen (inkl. Förderpolitik) umfassen, und letztere die vielfältigen formellen und informellen Beziehungen zwischen diesen Komponenten.

Die Analyse schließt mit der Identifikation möglicher Entwicklungsziele, von technologischen und ökonomischen Engpässen und Markthemmnissen aus den vorherigen Analyseschritten. Hieraus werden dann wiederum Handlungsempfehlungen abgeleitet.

Im Rahmen des Vorhabens EE4InG dienen die EDUAR&D-Technologieanalysen auch als Input für Expertengespräche und werden in Folge dieser Gespräche nach Bedarf angepasst.

1. Vorbemerkungen

Diese Ausarbeitung dient als eine erste Grundlage für Experteninterviews mit Fachleuten im Bereich der Organophilen Nanofiltration (OSN). Ziel dieser Analysen und Gespräche ist es,

- den heutigen Stand der Technik der OSN,
- ihren heutigen und zukünftigen Stand der Marktdiffusion in Deutschland (und im Ausland) sowie
- ihre heutigen in der deutschen Wirtschaft zu beobachtende Markteintrittsbarrieren und erforderliche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zu besprechen.

Im Energie-Forschungsprogramm der Bundesregierung wurde die OSN-Technik in den letzten 15 Jahren wie folgt gefördert:

Es wurden vier Verbundprojekte zur OSN gefördert, drei davon vom BMBF, das vierte vom BMWi. Die Berichte der BMBF-geförderten Projekt können im Leibnitz-Informationszentrum Technik und Naturwissenschaften TIB eingesehen werden:

- „Organophile Nanofiltration für die nachhaltige Produktion in der Industrie“ (2006-2008, FKZ: 01 RI 05110, beteiligt waren 5 Partnern: Uni Rostock, GKSS, TU DA, Evonik, GMT) [3]
- „OPHINA – Organophile Nanofiltration für energieeffiziente Prozesse“ (05/2010-04/2013, FKZ: 01RC001, 033RC1001, beteiligt waren 4 Partner: Evonik, BASF, Bayer, RWTH Aachen) [4]
- „Nanomembrane - Nanoporöse keramische Membranen zur nachhaltigen Wasser- und Lösemitelein sparung durch Kreislaufschließung.“ (05/2010 – 04/2013, FKZ: 03X0080A-L, beteiligt waren 10 Partner: Merck, IKTS, RKV, Junghans, Benseler, Color Textil, PTS, Koehler, Zellstoff Stendal, LBP) [5, 6]

In der EnArgus-Projektdatenbank (www.enargus.de) wurden ein weiteres abgeschlossenes Verbundprojekt zum Thema OSN ausgewiesen:

- ESIMEM – Energieeffiziente Stofftrennung in der chemischen und pharmazeutischen Industrie durch Membranverfahren (05/2015-10/2018, FKZ: 03ET1279). Fördervolumen von 1498 T€, beteiligt waren 9 Partner/Unterauftragnehmer (TU Berlin, TU Dortmund, RWTH Aachen, FH IKTS, Junghans, Merck, Evonik, Rauschert, HZ Geesthacht) [7]

Der zunehmende Wettbewerbsdruck und die zunehmende Fokussierung auf umweltfreundliche und nachhaltige Produktionsprozesse macht energieeffiziente und ressourcenschonende Prozesse immer wichtiger. Die Nanofiltration (NF) mit organischem Lösungsmittel (organophile Nanofiltration, organic solvent nanofiltration, OSN) ist eine relativ junge membranbasierte Trenntechnologie, die im Vergleich zu herkömmlichen Trennverfahren für Flüssigkeiten ein hohes Potenzial in der **Prozessintensivierung** bietet: OSN ermöglicht bis zu 90 Prozent Energieeinsparung und ist außerdem in der Lage, Mischungen ohne thermische Belastung oder den Einsatz von weiteren Zusätzen zu trennen [8, 9].

Die breite industrielle Anwendung steht ungeachtet dieser Vorteile noch vor vielen Herausforderungen. Die mangelnde Erfahrung über die Trennleistung von Membranpolymeren u.a. wegen sehr unterschiedlichen Quellverhalten in verschiedenen Lösemitteln und bei unterschiedlichen Zusätzen bzw. abzutrennenden Stoffen erfordert derzeit eine zeitaufwändige, experimentelle Prozessentwicklung. Demgegenüber steigt der Bedarf nach einer beschleunigten Prozessentwicklung auf Basis von Erfahrungen oder Simulationen, insbesondere in der Spezialchemie. **Keramische Membranen** versprechen eine höhere Beständigkeit gegen chemische, thermische und mechanische Beanspruchung im Vergleich zu polymeren Membranen.

Leider ist ihre Entwicklung für die OSN deutlich weniger fortgeschritten. Daten und Erfahrungen sind nur in geringem Umfang vorhanden, insbesondere im Bereich niedriger Cut-offs (<600 g/mol) [7].

2. Beschreibung der untersuchten Technologie

Als OSN wird das Membrantrennverfahren bezeichnet, mit dem ein gelöster Stoff im Molmassenbereich von 200-1000 g/mol durch eine Membran zurückgehalten wird, während das organische Lösungsmittel mit einer Molmasse von 32 - ca.100 g/mol diese passiert [10, 11]. Die eingesetzten Membranen arbeiten im Allgemeinen nach dem physikalischen Prinzip der „Siebung nach Größe“ oder „Lösung-Diffusion“ [8].

Als Triebkraft wirkt die Differenz der chemischen Potentiale, die im realen Prozess als Druckdifferenz über die Membran realisiert wird, die unter industriellen Bedingungen zwischen 2-40 bar betragen kann. Das zu trennende Gemisch wird unter Druck der Membran zugeführt: Sperrige gelöste Moleküle diffundieren langsam durch die Membran. Aus entropischen Gründen neigen diese Moleküle zu einer geringen Sorption durch die Membranmaterialien. Aus diesem Grund werden sie von der Membran zurückgehalten und konzentrieren sich auf der Retentatseite. Die kleineren Lösungsmittelmoleküle durchdringen umgekehrt vorzugsweise die Membran [8]. Während des Prozesses wird die stromabwärts gelegene Seite der Membran auf Atmosphärendruck gehalten, so dass die Druckdifferenz über der Membran die selektive Permeation des Lösungsmittels bezüglich des gelösten Stoffes steuert.

Es gibt mehrere gute Gründe für den Einsatz der OSN in der industriellen Praxis. Zum einen kann die OSN entweder alleine oder in Kombination mit traditionellen Trennverfahren wie z.B. Destillation oder Chromatographie eingesetzt werden. Auf diese Weise können Prozesse intensiviert werden. Verbunden damit wäre ein deutlich sinkender Energieverbrauch der traditionellen Prozesse bei gleichzeitig sehr hoher Trennleistung [8, 12–14]. Andererseits liegt ein weiterer Vorteil der OSN in ihrer Flexibilität. Es sind drei *Betriebsarten* im Einsatz von OSN-Membranen möglich: Konzentration, Lösungsmittelaustausch und Reinigung:

1. In einem Konzentrationsprozess wird ein einzelner gelöster Stoff aus einem Lösungsmittel getrennt. Dabei wird das gelöste Produkt auf der Retentatseite konzentriert und das Lösemittel auf der Permeatseite zurückgewonnen.
2. Der Lösungsmittelaustausch wird verwendet, um eine Lösung im Lösungsmittel A anzureichern, indem man Lösungsmittel B entfernt.
3. Ein Reinigungsprozess liegt vor, wenn zwei oder mehr gelöste Stoffe, z.B. das Hauptprodukt einer chemischen Reaktion vom Ausgangsstoff getrennt werden kann.

Es sind zahlreiche erfolgreiche Machbarkeitsstudien und Anwendungen zu folgenden Themen in der Literatur publiziert:

- Produktkonzentration [15, 16]
- Trennung von homogenen Katalysatoren [17–21]
- Lösungsmittel-Recycling [22–26]
- Produktreinigung z.B. Trennung von Zwischenprodukten, Nebenprodukten oder oligomeren Produkten aus Reaktionsgemischen [27–32]
- Lösungsmittelaustausch [33, 34]

Die Integration von OSN in **Hybridprozesse** wurde z.B. für folgende Kombinationen beschrieben:

- OSN und Kristallisation [35]
- OSN und Destillation [36–38]

Die OSN hat das Potential die chemische, petrochemische, Pharma- und Lebensmittelindustrie zu revolutionieren. Es handelt sich um eine junge Prozesstechnologie mit enormem Wachstumspotential deren Entwicklung erst begonnen hat. Dafür gibt es u. a. zwei Gründe [39]: a) die geringe Stabilität der traditionellen Polymermaterialien in chemisch anspruchsvollen Umgebungen und b) die Schwierigkeit, dass die Transportphänomene in OSN-Membranen nicht leicht quantitativ vorhergesagt werden können. Die Stabilität von Membranen konnte durch neue Materialien teilweise verbessert werden, während beim Verständnis der grundlegenden Transportphänomene an lösungsmittelgequollenen Membranen noch hoher Forschungsbedarf besteht, der mit der Entwicklung und Weiterentwicklung von geeigneten theoretischen Werkzeugen zur Interpretation des Trennsystems einhergeht. Um die Membrancharakterisierung von OSN-Membranen vergleichbar zu machen, ist die Entwicklung standardisierter Messverfahren voranzutreiben.

Die OSN findet heute Anwendung sowohl in Prozessen der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie aber auch in Raffinerien und Anlagen der Petrochemie. Dabei spielen in der Feinchemie die schonende Verarbeitung aktiver pharmazeutischer Inhaltsstoffe (Konzentration, Regenerierung, Reinigung), nicht-thermische Lösungsmittelrückgewinnung oder Lösungsmittelaustausch ohne Destillation bzw. Verdampfung eine Rolle. [8]

Im Bereich Bulk-, Öl- und Petrochemie wird OSN für die Abtrennung und Wiederverwendung von homogenen Katalysatoren oder ionische Flüssigkeiten, aber auch zur Entfärbung und Verfeinerung von Produkten verwendet. Daneben gibt es Anwendungen bei der Abtrennung von Paraffinwachsen aus Schmierölen oder der Aufarbeitung von Erdölfraktionen. Weitere Anwendungsfelder sind die Gewinnung und Verarbeitung natürlicher ätherischer Öle (Entwachsung und Anreicherung) unter sanften Bedingungen, die Fraktionierung von Rohextrakten aus Pflanzen und Früchten sowie die Aufreinigung und Isolation von Reaktionsprodukten und Naturstoffen. [8]

Membranmaterialien und Herstellverfahren

In der OSN können Membranen aus organischen Polymeren oder Keramik verwendet werden. Eine Übersicht über typische Polymere und Molecular-Weight-Cut-Off (MWCO) sind in Übersichtsartikeln zu finden [8, 40].

Polymermembranen

Der Schlüssel zu hohen Leistungswerten einer Polymermembran ist eine dünne aktive Schicht, die den Widerstand gegen den Transport durch das Polymer minimiert. Dies erfordert eine porösere Trägerschicht, um die aktive Schicht gegen den hohen Druck zu stabilisieren.

Aus diesem Grund weisen diese Membranen typischerweise eine asymmetrische Struktur auf. Es wird zwischen asymmetrischen Membranen (*integrally skinned asymmetric, ISA*) und Dünnschicht-Kompositmembranen (*thin film composite, TFC*) unterschieden [40]. Das Konstruktionsprinzip ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die Strukturunterschiede sind durch die unterschiedliche Herstellung bedingt.

Es werden sowohl gummiartige als auch glasartige Polymere zur Membranherstellung eingesetzt. Gummiartige Polymere, die auf Polydimethylsiloxan basieren, verwendet z.B. die Fa. GMT. Glasartige Polymere, die aus Polyimiden bestehen, werden als Duramem von der Fa. Evonik vertrieben.

Asymmetrische Membranen mit integrierter Trennschicht bestehen aus einer sehr dünnen und dichten Schicht, die auf einer dicken und hochporösen Trägerschicht liegt. Sie wird über einen Phasenumkehrprozess hergestellt. Deshalb bestehen beide Schichten aus dem gleichen Material und werden in einem einzigen Arbeitsgang gebildet.

Kompositmembranen bestehen in der Regel aus verschiedenen Materialien. Der Vorteil dieses Typs besteht darin, dass sowohl die aktive als auch die Stützschiicht unabhängig voneinander optimiert werden können, um die ideale Membranleistung zu erreichen. Für das Auftragen der dünnen Schicht auf den Träger wurden mehrere Techniken etabliert [41]:

- Tauchbeschichtung,
- Grenzflächenpolymerisation,
- Sprühbeschichtung,
- Spin-Beschichtung,
- In-situ-Polymerisation,
- Plasmapolymerisation und
- Pfpfung

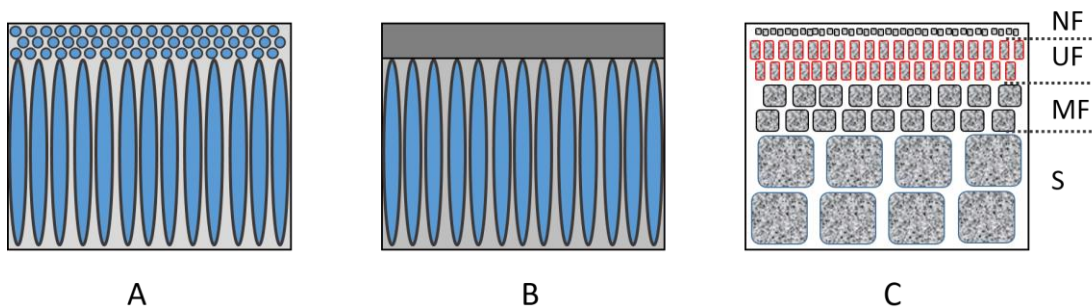


Abbildung 2: Schematischer Aufbau von zwei Arten von polymeren Nanofiltrationsmembranen (A: Asymmetrische Membran, B: Kompositmembran) sowie der Struktur einer keramischen Nanofiltrationsmembran in C (S: Support, MF: Mikrofiltrationsschicht, UF: Ultrafiltrationsschicht, NF: Nanofiltrationsschicht)

Membran-Module

In technischen Anwendungen müssen Membranen in einem Membranmodul untergebracht werden. Die Module stützen die Membran gegen die hohen Drücke und bestimmen die Strömungsverhältnisse über der Membran. Während der Prozessentwicklung und bei Machbarkeitsstudien werden Polymermembranen als flache Membranblätter eingesetzt. Meistens im Format DIN A4 erhältlich, kann die individuelle Form des Labormoduls aus dem Blatt geschnitten werden. In technischen Anwendungen der Nanofiltration werden in der Regel Spiralwickelmodule eingesetzt. Sie bieten eine gute Druckfestigkeit, eine kompakte Bauweise und die Möglichkeit zum problemlosen Scale-up in der Einsatzumgebung. In diesen Modulen werden flache Umschläge um ein Rohr gewickelt, in dem das Permeat gesammelt wird. Der Zulauf strömt gegen das Membranpaket, verteilt sich auf die Schichten der Modulwicklung und fließt zum anderen Ende des Moduls. Das Modul enthält Abstandshalter, um den Durchfluss im Membranpaket zu ermöglichen.

Neben den Standardmodulen (mit Spiralwicklung) bietet die GMT Membrantechnik GmbH Taschenmodule an, die sich durch die klebstofffreie Herstellung, kurze Permeatwege, eine feedspacer-freie Konstruktion und einen einstellbaren Feedfluss auszeichnen [42]. Diese spezielle Konstruktion ermöglicht es, Verunreinigungen durch Klebstoffe auszuschließen und selbst die Filtration von Lösungen mit hohen Viskositäten wird möglich.

Keramische Membranen

Die gebräuchlichsten Materialien für die Herstellung von keramischen NF-Membranen sind die Oxide von Zirkonium, Aluminium, Titan und Silizium oder Mischungen davon [43–49]. Sie haben in der Regel eine asymmetrische Struktur, da sie aus mehreren Schichten mit abnehmender Porengröße bestehen, wie in Abbildung 2C dargestellt.

Die aktive Nanofiltrationsschicht wird meist durch Sol-Gel-Techniken hergestellt, entweder nach dem Kolloidal-Gel- oder nach dem Polymer-Gel-Verfahren. Im ersten Fall werden die Metallalkoholate mit einem Überschuss an Wasser und aufgrund der Vollhydrolyse zu kolloidalen Oxidpartikeln mit einer Partikelgröße im Bereich von 5 - 10 nm vermischt. Nach dem Sintern haften die Partikel aneinander und die Hohlräume zwischen den Partikeln erzeugen die Poren, die durch die Partikelgröße auf mindestens 3 - 5 nm begrenzt sind. Diese Technik wird häufig bei der Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen und den Trägerschichten von dichteren Membranen eingesetzt. Im zweiten Fall wird den Alkoholaten eine definierte geringe Menge Wasser so zugesetzt, dass eine unvollständige Hydrolyse stattfindet und so langkettige Polymere entstehen. Die Zugabe von Komplexbildnern kann die unvollständige Hydrolyse zusätzlich unterstützen. Mit dieser Methode können Nanofiltrationsschichten mit Porengrößen kleiner als 1 nm hergestellt werden [45].

Die oben beschriebenen Membranen werden als Ein- oder Mehrkanalröhre mit einer Länge von bis zu 1200 mm angeboten. Die aktive Membranschicht befindet sich immer innerhalb der Kanäle und somit wird Permeat an der Außenseite der Membranen gesammelt. Um hohe Packungsdichten zu realisieren, werden in der Regel mehrere Mehrkanalmembranen in einem Modul für technische Anwendungen angeordnet. Inopor bietet Module für 1, 3, 7, 14, 19 und 37 Membranen an [50].

Vergleich von polymeren und keramischen Membranmaterialien

Jedes Membranmaterial hat seine Vorteile bezogen auf die spezifische Anwendung. Derzeit besitzen Polymermembranen eine deutlich geringere Trenngrenze (MWCO), während Keramikmembranen eine höhere chemische, mechanische (Abriebfestigkeit) und thermische Stabilität versprechen. Die Lagerung und Reinigung von Keramikmembranen gestaltet sich einfacher, da u.a. Dampfsterilisation und Rückspülung angewendet werden können. Darüber hinaus ist eine trockene Lagerung der Membranen möglich. Aus diesen Gründen haben die Membranen meist eine höhere Langlebigkeit als Polymermembranen. Keramische Membranen weisen im Vergleich zu polymeren Membranen deutlich geringere Packungsdichten auf, die durch höhere Permeabilitäten kompensiert werden können [8].

3. Marktkontexturierung

Grundsätzlich werden Verfahren unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln weltweit in der Chemie- und Pharmaindustrie betrieben. Der Markt für Membrantrennverfahren der Nanofiltration mit organischen Lösungsmitteln ist dementsprechend groß.

Heute machen nichtwässrige Membranfiltrationsanwendungen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie mehr als 25 Prozent des globalen Gesamtmembranmarktes aus [51]. Zwei erfolgreiche Anwendungsindustrien sind die Petrochemie und die Speiseölindustrie [8]. Die potenzielle Bedeutung der Membranfiltration für nichtwässrige Lösungen kann anhand Kostenstrukturen der Chemie- und Pharmaindustrie verdeutlicht werden. Dabei entfallen auf konventionelle Trennprozesse bis zu 70 Prozent der Investitions- (CAPEX) und Betriebskosten (OPEX) [51, 52]. Die Entwicklung von Membranverfahren, die effizienter und kostengünstiger sein

können als herkömmliche Trennverfahren ist für die Prozessindustrie ein wichtiges wachsendes Forschungsfeld von großem Interesse, um CAPEX und OPEX zu reduzieren. Natürlich müssen sich neue Membranverfahren in einem konservativen Produktionsumfeld daher erst gegen optimierte etablierte Konkurrenztechnologien durchsetzen.

Vor dem Hintergrund schnell wechselnder Rahmenbedingungen, die die beschleunigte globale Innovation hervorrufen [53], ist aber bisher nicht endgültig klar, wie schnell Unternehmen bereit sind, traditionelle thermische Trenntechnologien durch energiesparende Membrantechnologien zur Abtrennung von organischen Lösungsmitteln einzusetzen.

Kommerziell verfügbare Polymermembranen

Trotz einer großen Anzahl von Veröffentlichungen über die Entwicklung neuer Polymermembranen für OSN ist die Anzahl der kommerzialisierten Membranen eher begrenzt. Das erste Unternehmen, das Membranen für organische Lösungsmittel in den späten 1990er Jahren anbot, war **Koch Membrane Systems**, Inc. (Wilmington, Massachusetts, USA). Heute werden Membranen dieses Typs nicht mehr angeboten [8, 54].

Die **Starmem®-Membranen**, die aus unvernetztem Polyimid P84® oder Matrimid bestehen, wurden häufig zur Untersuchung von Lösungsmittelflüssen, des Rückhalts gelöster Stoffe sowie der OSN-Trennprinzipien eingesetzt [55–59]. Die Starmem®-Membranen wurden ursprünglich von W. R. Grace & Co. (Columbia, Maryland, USA) hergestellt, der dieses Geschäft später an UOP (Des Plaines, Illinois, USA) verkaufte.

Membrane Extraction Technology Inc. (MET, London, UK) war der Wiederverkaufspartner für W. R. Grace und UOP in Europa. Darüber hinaus wurde mit diesem Spin-off des Imperial College of London die Membranen der DuraMem®-Serie kommerzialisiert. Dabei handelt es sich um vernetzte Polyimid-(PI)-Membranen, die auch polaren Lösungsmitteln wie DMF oder NMP standhalten. Im Jahr 2010 wurde MET von der Evonik Industries AG (Essen, Deutschland) übernommen, die die Membranen der PuraMem®-Serie als Ersatz für StarMem entwickelt hat, beide Membrantypen bestehen aus P84-Polyimid [60].

SolSep BV (Apeldoorn, Niederlande) bietet sechs NF-Membranen an. Diese sind für verschiedene organische Lösungsmittel geeignet und weisen MWCOs zwischen 300 und 750 g/mol auf [8, 61, 62]. Es wird angenommen, dass es sich bei diesen Membranen um TFC-Membranen handelt und einige von ihnen eine Silikon-Deckschicht besitzen [63].

Die **GMT Membrantechnik GmbH** (Rheinfelden, Deutschland) ist ein Tochterunternehmen der BORSIG-Gruppe (Berlin, Deutschland) und bietet drei verschiedene Membranen für Anwendungen in organischen Lösungsmitteln an. Es handelt sich um Verbundmembranen aus Polydimethylsiloxan (PDMS) auf einem Träger aus Polyacrylnitril (PAN). Die Silikonschicht wird als Coating aufgebracht und anschließend durch Bestrahlung vernetzt, um eine Quellung in organischen Lösungsmitteln zu vermeiden.

PoroGen stellt PEEK-Hohlfasermembranen (PEEK-Sep™) mit maßgeschneiderter Porengröße und Oberflächenchemie her. Die PoroGen Corporation (Woburn, Massachusetts, USA) wurde 2015 durch **Air Liquide Advanced Technologies U.S. LLC** ("Air Liquide") übernommen. PEEK-SEP-Hohlfasermembranen sind so konzipiert, dass sie bei hohen Temperaturen in aggressiven Umgebungen betrieben werden und dort Moleküle im Nanometerbereich zurückweisen können. Diese Separationen werden durch die außergewöhnliche chemische und thermische Beständigkeit von PEEK ermöglicht. Für diese Membranen liegen keine Betriebsdaten vor [64].

AMS Technologies (Yehuda, Israel) bietet eine umfangreiche Palette innovativer säurebeständiger, alkalibeständiger und lösungsmittelstabiler Nano- und Ultrafiltrationsmembranen mit Elementen für

den Einsatz in sauren, alkalischen und organischen Lösungsmitteln. Sie produzieren chemisch und thermisch stabile NanoPro- und UltraPro-Membranen, die für eine Vielzahl von industriellen Trennungen geeignet sind. Datenblätter sind auf der Webseite erhältlich [65].

Kommerziell verfügbare keramische Membranen

Bisher stehen nur zwei keramische Membranen im Nanofiltrationsbereich ($MWCO < 1000 \text{ g/mol}$) zur Verfügung. Diese Membranen basieren wahrscheinlich auf Siliziumdioxid, das mit Zirkonoxid und Titanoxid dotiert ist. Diese NF-Keramikmembran auf TiO_2 -Basis mit einer Porengröße von 0,9 nm und einem $MWCO$ von 450 g mol^{-1} wurde von der Inopor GmbH (Veilsdorf, Deutschland) einem Spin-off des Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik (HITK, Hermsdorf, Deutschland) vorgestellt. Das HITK ging später im Fraunhofer IKTS auf. Während die Inopor GmbH heute einer Tochtergesellschaft der Rauschert Gruppe (Scheßlitz, Deutschland) ist [5, 6, 50].

Die Membranen werden als hydrophile Version angeboten, können aber auf Kundenwunsch hydrophob gemacht werden. Obwohl es keine spezifischen Informationen über die hydrophoben Membranen im Internet gibt, wird angenommen, dass es sich bei dem in der Literatur zitierten HITK-T1 um eine silylierte Version der hydrophilen Membranen auf TiO_2 -Basis handelt [41]. Die hydrophoben Membranen zeigten ein nominales $MWCO$ von 220 g/mol und Methanol- und Aceton-Performances von etwa $0.4 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$, mit einer 99 prozentigen Rückhalt von Victoria Blue (506 g/mol) in Methanol und einer 97 prozentigen Rückhalt von Erythrosin B (880 g/mol) in Aceton [66]. Sie zeigten auch eine effiziente Katalysatorrückgewinnung für BINAP (849 g mol^{-1}) mit Rückhalt um 94,5 Prozent [40].

Die vorgestellten Hersteller für polymerbasierte OSN-Membranen und Module bilden ein Oligopol. Dabei ist zu beachten, dass unterschiedliche Polymere zu Membranen verarbeitet werden. Es sich also um OSN-Produkte mit Best-Performance-Eigenschaften für spezifische Trennsysteme handelt. Dadurch werden unterschiedliche Marktsegmente abgedeckt und Trennprobleme gelöst.

Konkurrenztechnologien

Lösungsmittelrückgewinnung und Lösungsmittelaustausch

Die Konkurrenztechnologie im Bereich der Lösungsmittelrückgewinnung und des Lösungsmittelaustauschs ist die Destillation. Neben der Lösungsmittelrückgewinnung wurde OSN auch wiederholt von akademischen und industriellen Forschungsgruppen für die pharmazeutische/kosmetische Wirkstoffreinigung vorgeschlagen [30, 67–70].

Aufarbeitung pharmazeutischer Wirkstoffe

Traditionelle thermische Trennverfahren wie z.B. die Destillation können in Pharma- oder Lebensmittelindustrie oft nur eingeschränkt genutzt werden, wenn die Einwirkung hoher Temperaturen auf thermisch empfindliche Moleküle, wie z.B. pharmazeutische Wirkstoffe, Naturstoffe und Aromen, diese dauerhaft beschädigen würden [71, 72]. Besonders im kleinen Maßstab stellt die Flüssigkeitschromatographie als Konkurrenztechnologie eine Alternative zur Destillation dar. Sie erfordert jedoch die Verarbeitung großer Mengen an Lösungsmitteln [73].

Die konventionellen Reinigungsschritte im Downstream Processing von pharmazeutischen Wirkstoffen und Feinchemikalien umfassen:

- Kristallisation,
- Fällung,
- Extraktion,
- Destillation,
- Flüssigkeitschromatographie und
- Adsorption.

In einer vergleichenden Fallstudie von OSN, Chromatographie und Kristallisation wurde die Leistungseffizienz und Nachhaltigkeit dieser Downstream-Prozesse am Beispiel einer Wirkstoffreinigung untersucht [74]. Die Wirkstoffverluste während der Entfernung von Verunreinigungen betragen 5-6 Prozent für OSN, 6-12 Prozent für die Chromatographie und 15-16 Prozent für die Kristallisation. Hinsichtlich des Anfalls von festen Abfällen können die Prozesse in Chromatographie (330 kg Kieselgel pro Batch), Rekristallisation (6 kg Holzkohle pro Batch) und OSN (<1 kg Membran pro Batch) geordnet werden. Die Studie zeigt, dass OSN - unter Berücksichtigung der Prozessleistung, des Abfallaufkommens, des Energieverbrauchs und der Batchzeit - gegenüber der konventionellen Chromatographie und Rekristallisation wettbewerbsfähig ist [74].

Darüber hinaus wurde in einer Fallstudie der Vorteil der größenausschlussbasierten OSN gegenüber affinitätsbasierten Trenntechniken (z.B. Adsorbentien) durch die gleichzeitige Entfernung von zwei unterschiedliche chemische Klassen repräsentierende Verunreinigungen, demonstriert [75]. Die Entfernung dieser Verunreinigungen allein durch Adsorption würde zwei chemisch unterschiedliche Adsorbentien erfordern [76].

Trotz der von Szekely et al. nachgewiesenen hohen Wettbewerbsfähigkeit der OSN im Downstream Processing von pharmazeutischen Wirkstoffen [30], wurden in vielen Berichten zwei Hauptnachteile identifiziert: ein hoher Lösungsmittelverbrauch sowie eine zu geringe Produktausbeute. Dieser zweite, aber nicht sekundäre, limitierende Faktor der OSN, nämlich die geringe Produktausbeute bzw. die unzureichende Trennung, kann mit Hilfe von prozess- und verfahrenstechnischen Strategien verbessert/ gelöst werden.

4. Energietechnische und Energiewirtschaftliche Bewertung

Der weitaus größte Teil der industriellen Produktsynthesen im Bereich der organischen Chemie erfolgt durch die Reaktion von Stoffen in Lösung. Nachgeschaltete Prozesse, wie Lösungsmittelkonzentration und Lösungsmittelrückgewinnung, spielen eine entscheidende Rolle. Sie sind wichtige Problemstellungen der Prozessindustrie und ihre Relevanz ist vergleichbar mit dem Syntheseprozess selbst [8].

Der Energieaufwand für die Trennung von Chemikalien ist enorm, dabei werden heute ca. 10-15 Prozent der weltweit produzierten Energie verbraucht. Spezifisch gesehen werden 80 Prozent der Energie, die zur Trennung von Chemikalien benötigt wird, für die Destillation aufgewendet. [77]

Der Vorteil der Membranverfahren liegt in den relativ milden Anwendungsbedingungen begründet. Da kein Phasenübergang des Lösungsmittels beim Trennverfahren erforderlich ist, verringert sich der Energiebedarf im Vergleich zu thermischen Prozessen dementsprechend. [78]

Die Destillation erfordert sehr große Anlagen und Infrastrukturen, die mit hohen Investitionskosten verbunden sind. Im Gegensatz dazu sind Membranmodule kompakter und viel einfacher in Montage und Betrieb.

Membranen können die Energie-, Kohlenstoff- und Raumintensität herkömmlicher Trennprozesse für organische Lösungsmittel durch Wettbewerbsvorteile reduzieren, die mit der Vermeidung von Phasenänderungen der zu trennenden Flüssigkeiten verbunden sind. Die direkte Trennung von organischen Flüssigkeitsgemischen über Membranen hat somit das Potenzial, den Energie- und CO₂-Ausstoß bei Trenn- und Reinigungsprozessen drastisch zu reduzieren, da diese Prozesse einen Phasenwechsel von Flüssigkeit zu Dampf möglicherweise vollständig vermeiden können.

Boam und Nozari berichten von Energieeinsparungen von über 90 Prozent bei der Produktkonzentration mittels OSN im Vergleich zur Destillation allerdings ist ein Strombedarf zur Erzeugung des Druckunterschiedes in Höhe von etwa 10 Prozent der eingesparten thermischen Energie erforderlich [9].

Die verschiedenen Anwendungsgebiete und Betriebsarten (Konzentration, Lösungsmittelaustausch und Reinigung, siehe auch Beschreibung der untersuchten Technologie) der OSN sind divers. Die konkreten Energieverbräuche und die damit einhergehenden CO₂-Emissionen in den verschiedenen Anwendungsfällen der Prozessindustrie sind stark abhängig von der konkreten Systemkonfiguration und den Parametern des spezifischen Trennsystems. Sie können nur in umfassenden Fallbeispielen betrachtet werden.

Weitere Verbesserungen sind bei den Membranmaterialien, der Modulherstellung und der Verfahrenstechnik erforderlich, um diese Membranen in noch anspruchsvolleren Trennungen erfolgreich einzusetzen

Fallbeispiel Max-Dewax Prozess am Beispiel einer Raffinerie in Beaumont großtechnische OSN-Anwendung für die Lösungsmittel-Entparaffinierung [79]:

Die installierte OSN-Membrananlage in der Raffinerie Beaumont von ExxonMobil transportierte täglich ca. 11.500 m³ Schmieröl und half bei der Beseitigung von Engpässen bei bestehenden thermischen Entwachsungsanlagen.

Das führte zu einer Reduzierung [79]:

- der Prozessenergieintensität um 20 Prozent,
- der Treibhausgasemissionen um 20.000 Tonnen pro Jahr,
- des Wasserverbrauchs von 15.000 m³ pro Tag und
- der Emission flüchtiger organischer Verbindungen von 125 Tonnen pro Jahr

Darüber hinaus waren die Investitionskosten der Membrananlage nur ein Drittel der Investitionskosten, die für konventioneller Technologie angefallen wären. Sie wurden in weniger als einem Betriebsjahr amortisiert [79, 80]. Dieses Beispiel verdeutlicht die potenziellen Vorteile von Membrantrennverfahren.

Fallbeispiel Lösungsmittelkonzentration bei der Herstellung von Wirkstoffen:

Als Fallstudie betrachten wir eine Lösung eines Wirkstoffs in Methanol als Lösungsmittel. Das Gesamtvolumen soll 1 m³ betragen. Soll der Wirkstoff im Methanol um den Faktor 10 aufkonzentriert werden, beträgt der Energiebedarf für die Rektifikation 1750 MJ. Wird die gleiche Trennung bei Raumtemperatur und 30 bar mit einem Membranmodul durchgeführt, beträgt der Energieverbrauch nur 3 MJ [8, 14, 15]. Greens et al. betrachtet diesen Prozess für die Rückgewinnung von 451 Tonnen Methanol [15].

Abschätzung der Energieeffizienzpotenziale OSN

Um die Einsparpotenziale abzuschätzen und damit Aussagen zur energiewirtschaftlichen Bedeutung der OSN-Membranverfahren machen zu können, muss aus den Prozessenergieverbräuchen der Branchen abgeleitet werden, wie groß der Anteil der thermischen Trennverfahren ist:

Lively et al. beziffern den Energiebedarf zur Trennung von Chemikalien auf ca. 10-15 % der weltweit produzierten Energie [77]. Humphrey et al. beziffern den Energieverbrauch thermischer Trennverfahren in den USA auf etwa 3 % des gesamten Endenergieverbrauchs [81]. Wird vereinfachend unterstellt, dass der Anteil in Deutschland 2 % des Endenergieverbrauchs beträgt, wären dies im Jahr 2017 bei einem Endenergieverbrauch von 9.320 PJ etwa 180 PJ [82]. Dieser große Wert scheint plausibel, wenn der Brennstoffbedarf für Wärme in der Chemischen Industrie 300 PJ in diesem Kontext betrachtet wird. Bei der Berücksichtigung der deutschen Raffinerien, mit einem Bedarf von 250 PJ, ergibt sich damit ein Gesamtverbrauch von 550 PJ. Weitere große Wärmeverbraucher in der chemischen Industrie stellen Synthese- und Trocknungsprozesse dar. Deshalb erscheint der Energiebedarf für thermische Trennverfahren mit 180 PJ durchaus plausibel und als konservative Schätzung. Unter der weiteren Annahme, dass die Membrantrennverfahren im Bereich der Trennung organischer Lösungsmittel in den nächsten 10 Jahren (bis 2030) einen Anteil von 10 bis 20 % einnehmen, würde das Verbrauchspotential 20 bis 35 PJ/a betragen. Mit einer Verbesserung des Wirkungsgrads durch den Einsatz der OSN von 80 % würde das Einsparpotential in den nächsten 10 Jahren ca. 16 bis 30 PJ/a betragen. Diese Abschätzungen sind natürlich nur grob, da die tatsächlichen Energieverbräuche nur ungefähr abgeschätzt werden können. Auf diese Weise können Größenordnungen von Einsparpotentialen ermittelt werden

5. Technologiezyklusanalyse

Wie bereits im Kapitel Marktkontexturierung bemerkt wurde, steht eine große Anzahl von Veröffentlichungen über die Entwicklung neuer Polymermembranen für OSN einer geringen Anzahl der kommerzialisierten Membranen gegenüber.

Zur besseren Einordnung der OSN-Technologie in den Technikzyklus (Meyer-Krahmer 2004; vgl. Abbildung 5) wurde eine Publikations- und eine Patentanalyse durchgeführt.

Patentanalyse

Die Patentanalyse wurde mit der englischsprachigen Datenbank World Patents Index (WPI), die weltweit etwa 50 Patentämter abdeckt und der kostenfreien Datenbank ESPACENET durchgeführt. Die einfache Recherche ohne weitere Spezifikationen führt dazu, dass die Suchmengen von Inlandsanmeldungen dominiert werden. Als probates Mittel hat sich die Analyse transnationaler Patentanmeldungen erwiesen, bei denen Anmeldungen am Europäischen Patentamt oder aber bei der internationalen Patentorganisation WIPO betrachtet werden. Aufgrund der anfallenden hohen Anmeldekosten für die Patentanmeldung in mehreren Ländern ist davon auszugehen, dass transnationale Patente besonders wertvoll sind und einen besonders hohen finanziellen Ertrag erwarten lassen.

Für die Analyse zur Organophilen Nanofiltration wurden zunächst Stichwortkombinationen recherchiert, die mit dieser Form der Nanofiltration verbunden sind. Für diese wurde die Vereinigungsmenge (Oder-Verknüpfung, Suchschritt L1-L3) ermittelt.

Zur Patentanalyse für die Periode 2008 bis 2017 wurde nachfolgende Suchstrategie mit Bezug zu OSN genutzt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Suchalgorithmus Patentanalyse [83]

| Suchlauf | Suchalgorithmus | Anzahl der gefundenen Patente |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| L1 | organic solvent nanofiltration or organic solvent nano filtration | 59 |
| L2 | organophilic nanofiltration or organophilic nano filtration | |
| L3 | solvent resistant nanofiltration or solvent resistant nano filtration | |

Bei der Beschränkung auf transnationale Patente ergibt sich eine Treffermenge von 29 Patente. Diese wurden in Grund- und Anwendungspatente eingeteilt. Dabei bezogen sich drei der 12 Grundpatente lediglich auf die Trennung von Gasen. In Tabelle 2 sind die neun verbleibenden transnationalen Grundpatente zur OSN aufgelistet und in Tabelle 3 werden die 17 transnationalen Anwendungspatente aufgeführt.

Tabelle 2: Transnationale Grundpatente

| | Grundpatente | Jahr | Anmelder | Erfinder |
|---|--------------|------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 1 | EP1356856 | 2002 | KOREA RES INST CHEM TECH [KR] | LEE KEW-HO [KR] |
| 2 | EP2481475 | 2007 | EVONIK FIBRES GMBH [AT] | VANKELECOM [BE] |
| 3 | EP2164615 | 2007 | EVONIK FIBRES GMBH [AT] | VANKELECOM [BE] |
| 4 | EP2060315 | 2007 | DSM IP ASSETS BV [NL] | QIU JUN [NL] |
| 5 | EP2432578 | 2009 | VITO NV (Flemish institute for technological research) [BE] | VANDEZANDE [BE] |
| 6 | WO2011113117 | 2010 | UNIV LEUVEN KATH. [BE] | VANKELECOM IVO [BE] et al. |
| 7 | WO2016020708 | 2014 | IMP INNOVATIONS LTD [GB] | LIVINGSTON [GB] |
| 8 | WO2017030450 | 2015 | AUCKLAND UNISERVICES LTD [NZ] | JIN J. [NZ] et al. |
| 9 | WO2017146457 | 2016 | INDUSTRY-UNIVERSITY COOP FOUND HANYANG UNIVERSITY [KR] | LEE YOUNG MOO [KR] |

Tabelle 3: Transnationale Anwendungspatente

| Anmelder | Zahl | Jahr | Thema | Land | Erfinder | Nummer |
|--------------------------------|------|------|---------------------------------------------------|------|--------------------------------------------|--------------|
| Evonik | 5 | 2008 | Reinigung Hydridosilane | [DE] | Brausch N. [DE] et al. | EP2342163 |
| | | 2012 | Verfahren zur Reinigung & Fraktionierung | [GB] | Wu Xiaoping [GB] | EP2846900 |
| | | 2015 | Abtrennung Katalysatoren | [DE] | Geilen F. [DE]; Hamers B. [NL] et al. | EP3059005 |
| | | 2016 | Reduzierung von Verunreinigungen ... | [DE] | Hwymann J. [DE]; Kruse D. [DE] et al. | EP3251737 |
| | | 2017 | Entfärben eines pflanzlichen Wachses | [CN] | Xie Jianchao [CN]; Zhang Hongxi [CN] | WO2019096080 |
| Dutch State Mines IP ASSETS BV | 3 | 2011 | Abtrennung von biobasierten Produkten | [NL] | Hoving H. D. [NL] et al. | WO2013034763 |
| | | 2012 | Abtrennen von Lävulinsäure | [NL] | Hoving H. D. [NL] et al. | WO2014037560 |
| | | 2012 | Abtrennung eines gelösten Katalysators | [NL] | Vries De J. G. [NL] et al. | WO2013107902 |
| BP Exploration Operations | 1 | 2000 | Trennung Lösemittel von organischer Säure / Salz | [GB] | Livingston A. G. [GB] et al. | WO0250212 |
| DUE MILJOE AS | 1 | 2009 | Fettsäureabtrennung | [NO] | Miranda A. [NO], Livingston A. [GB] et al. | EP2440670 |
| San Technology Holding PTE LTD | 1 | 2010 | Verfahren zur Reinigung von gebrauchtem Öl. | [SG] | Heng Hee Kwong G. [SG] | WO2011105966 |
| GLAXO GROUP LTD | 1 | 2011 | Verfahren zum Abtrennen einer Verbindung | [GB] | PinkC.[GB]; et al. | EP2782652 |
| Synexus PTY LTD | 1 | 2011 | Metall-Extraktionsprozess | [ZA] | Van Der Westhuy-sen J. P. W. [ZA] | WO2012156894 |
| IMP Innovations LTD | 1 | 2014 | Produkttrennung von organischen Verunreinigungen | [GB] | Livingston A. G. [GB] et al. | WO2016024105 |
| Univ Iowa Res Found | 1 | 2014 | Verfahren zum Trennen von Fettsäuregemischen | [US] | Bowden N. B. [US] et al. | WO2015106211 |
| Lonza AG | 1 | 2015 | Membranverstärkte Peptidsynthese. | [CH] | Noti C. [CH]; Livingston A. G. [GB] et al. | WO2016188835 |
| Archer Daniels Midland CO | 1 | 2017 | Verfahren Behandlung u. Herstellung von Biodiesel | [US] | Bloom P. D. [US] et al. | WO2019032521 |

Publikationsanalyse

Als zweiter Teil der bibliometrischen Untersuchung wurde eine Publikationsanalyse zum Thema OSN mit Hilfe der Scopus-Datenbank durchgeführt. Dabei wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Suchwortkombinationen genutzt. Um die Anzahl der Treffer einzuschränken wurde die Suche auf das Gebiet „Chemical Engineering“ beschränkt.

Tabelle 4: Parameter für die Suche in der Datenbank Scopus

| | |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Suchwort, Suche nach: | „Organic solvent nanofiltration“, „Organophilic nanofiltration“, „Solvent resistant nanofiltration“ |
| Anzahl der Dokumente: | 484 |
| Jahre: | 1990-2020 (All years) |
| Datum: | 12.05.2020 |
| Sucheinstellungen: | Subarea → Chemical Engineering |
| Suchpfad: | (TITLE-ABS-KEY ("organic solvent nanofiltration")) OR (TITLE-ABS-KEY ("organophilic nanofiltration")) OR (TITLE-ABS-KEY ("solvent resistant nanofiltration")) AND (LIMIT-TO (SUBJAREA , "CENG")) |

Documents by year

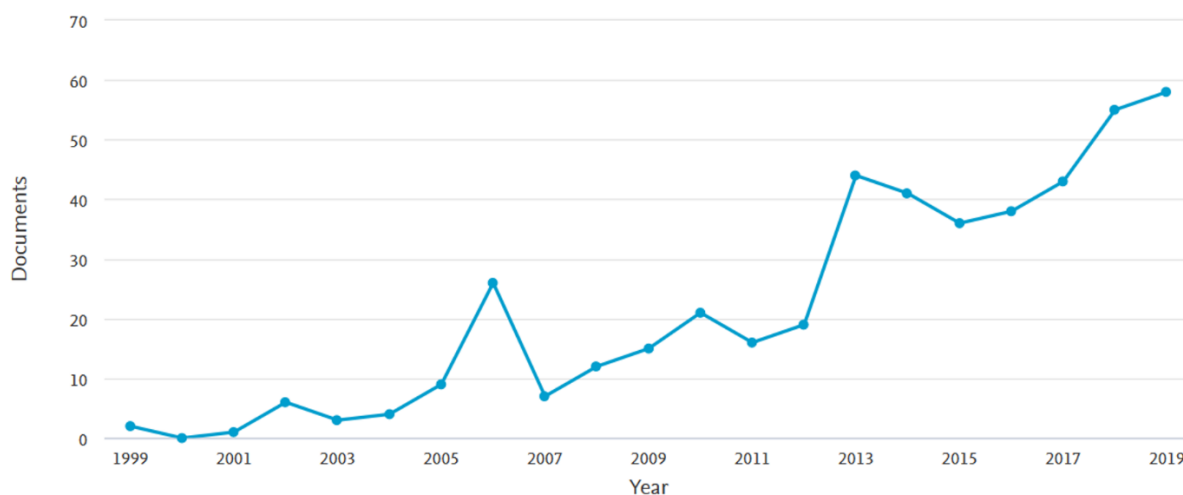


Abbildung 3: Publikationen zum Thema OSN mit den Suchparametern aus Tabelle 4 (Quelle: www.scopus.com)

Die Länderanalyse der Publikationszahlen ist in Abbildung 4 dargestellt. Deutschland ist hinter Großbritannien, Belgien und China auf Platz vier mit 14 Prozent der Publikationen. Die hohe Anzahl von 114 Publikationen aus Großbritannien ist u.a. mit den Aktivitäten des Imperial Colleges London und der Gruppe von Prof. Livingston verbunden. Die Livingston Group vom Department of Chemical Engineering am Imperial College London forscht an der Herstellung und Anwendung von molekularen Trennmembranen mit dem übergeordneten Ziel, Energiekosten zu senken und die Effizienz chemischer Trennungen in der Industrie zu erhöhen. Die Gruppe ist ein wichtiger Teil des Barrer Centre, einem im Oktober 2016 eröffneten Exzellenzforschungszentrum für Membran- und Adsorptionswissenschaften und -technologie, das sich mit der Herstellung und Anwendung von

Membranen beschäftigt. Andrew Livingston ist Direktor des Barrer Centre und taucht mehrfach als Erfinder und Anmelder bei den Grund- oder Anwendungspatenten zur OSN auf (siehe Tabelle 2 und Tabelle 3).

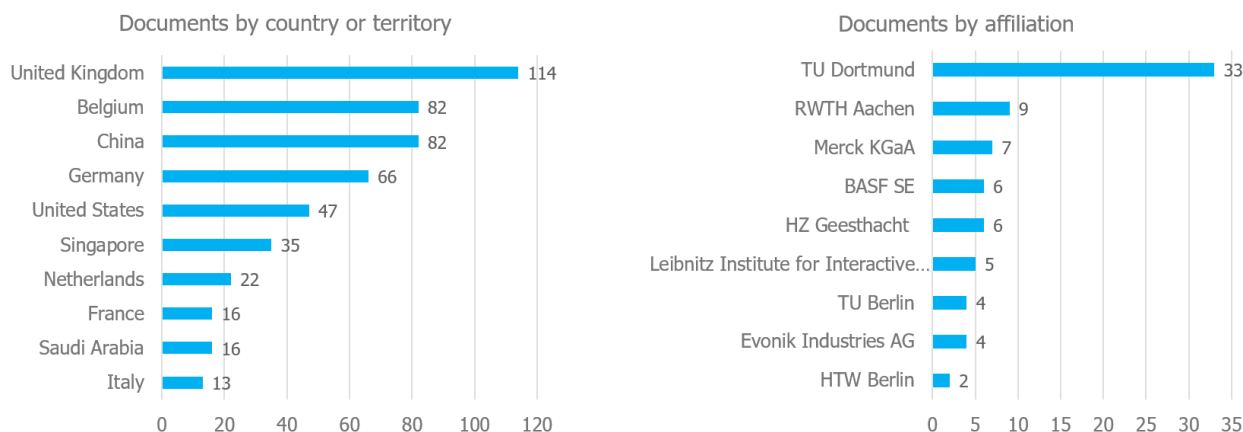


Abbildung 4: Anzahl der Publikationen nach Ländern (links) und nach Standort in Deutschland (nur aus dem Bereich Chemieingenieurwesen, siehe Tabelle 4)

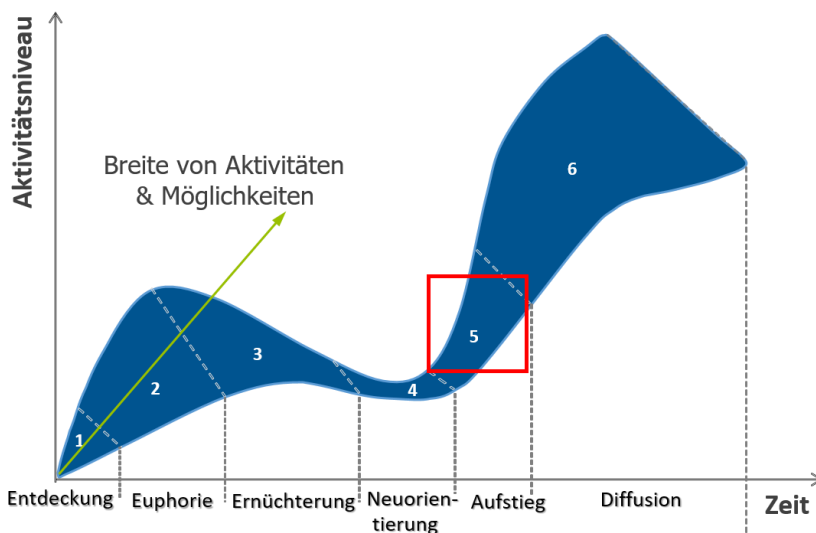


Abbildung 5: Der Technikzyklus und seine sechs verschiedenen Phasen

Die OSN-Technologie, d.h. Membranen und Membrantrennverfahren im Zusammenhang mit organischen Lösungsmitteln befinden sich in vielen Anwendungsgebieten noch in einem frühen Stadium der Markterschließung. Eine Einordnung in den Technikzyklus kann in Phase 5 erfolgen, d.h. die Technik befindet sich in der Phase des Aufstiegs, siehe Abbildung 5. Es gibt erfolgreiche (Erst-)Anwendungen in (Nischen)märkten ohne Subventionen, z.B. in der Petrochemie und der Speiseölindustrie [8, 79, 80].

6. Innovationssystemanalyse

Zentrale Akteure des Innovationssystems sind neben den Membran-, Modul und Anlagenbauern, Forschungsinstitute sowie die industriellen Anwender, siehe

Tabelle 5. Die Politik kann durch ihren Einfluss auf die regulierenden Rahmenbedingungen und die Vergabe von Fördermitteln für Forschungsprojekte, Pilot- und Demonstrationsvorhaben ebenfalls einen bedeutenden Einfluss auf das Innovationssystem ausüben.

Das Innovationssystem hat in den vergangenen 15 Jahren in einer guten und stetigen Entwicklung die OSN-Technologie im Technikzyklus vorgebracht.

Die erfolgreiche Implementierung der OSN-Technologie in einem Prozess bei Evonik (homogen katalysierte Hydroformylierung) war verbunden mit einer Prozessoptimierung [3]. Neben den Energiekosten wurde ein zweiter „Zusatznutzen“ erzielt. Im bisherigen Verfahren kam es während der thermischen Aufarbeitung zur verstärkten Zersetzung der sensitiven Liganden des Katalysators bzw. zur Clusterbildung des Katalysatormetalls. Weitere Verluste an Katalysator traten bei der Abtrennung hochsiedender Nebenprodukte auf. Die in einer Beispielrechnung auf ca. 16 Mio €/ Jahr bezifferten Kosten waren sicherlich ein entscheidender Grund, das laufende Verfahren umzustellen.

Weitere Betrachtungen bezüglich der Hemmnisse bei der Umstellung von etablierten thermischen Trennverfahren auf Membranverfahren werden in Kapitel 7 diskutiert.

Die Evonik Industries AG ist als industrieller Anwender, Membran- und Modulhersteller in viele Forschungsprojekte involviert. Die Übernahme des Londoner Startup-Unternehmens Membrane Extraction Technology (MET) Ltd. im Jahr 2010, einem Spin-off des Imperial College of London, sichern dem verbundenen Unternehmen eine Spitzenposition auf dem Gebiet der organophilen Nanofiltration [84]. Einer der Direktoren der Evonik MET Ltd. ist Andrew Livingston (siehe Kapitel Publikationsanalyse) [60]. Im OPHINA-Projekt (2010-13) wurde die Grundlage für eine neue Generation von Membranmodulen auf Basis von Kompositmembranen mit verbesserten Eigenschaften gelegt. 2015 wurden PuraMem-Kompositmembranen an den Markt gebracht. Die Membranproduktion findet bei Evonik in Marl statt. Die Produktion der Spiralwickelmodule wird von Evonik MET in London ausgeführt. Das OPHINA-Projekt hat dazu beigetragen, die OSN (bei Evonik) als energie- und ressourcenschonendes Verfahren bekannt zu machen. Evonik hat anschließend in Fertigungstechnologien zur Produktion von Kompositmembranen investiert. Diese Membranen wurden erfolgreich in den Markt für OSN-Spezialmembranen eingeführt [85].

Neben der Evonik Industries AG ist die GMT Membrantechnik GmbH, eine Tochter der Borsig Membrane Technology GmbH der Borsig-Gruppe auf dem Gebiet der Herstellung von Membranen und Modulen für die OSN aktiv.

Langjährige Forschungsarbeiten am Helmholtz-Zentrum Hereon in Geesthacht (früher GKSS) auf dem Gebiet der Membrantrennung von Flüssigkeitsgemischen (und Gasen) haben zu Kooperationen in Forschungsprojekten zur OSN („Organophile Nanofiltration für die nachhaltige Produktion in der Industrie“) geführt. Im Bereich der Gas- und Flüssigkeitentrennung fertigt die GMT Membrantechnik GmbH Membranen und Module mit erworbenen HZG-Lizenzen. Enge Kontakte bestehen ebenfalls im Bereich der OSN-Technologie.

Tabelle 5: Wichtige Akteure des Innovationssystems der OSN und wichtige Forschungsprojekte

| Industrielle Anwender | Membran-/Modulhersteller & Anlagenbauer |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> • Evonik Industries AG • Merck KGaA • Bayer AG • BASF SE • Exxon Mobil • Royal Dutch Shell • Unternehmen der Pharma- und Chemieindustrie | <p><i>Membran-/Modulhersteller</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Evonik Industries AG • GMT Membrantechnik GmbH (D) • Solsep (NL) • Rauschert Gruppe (D) • Inopor GmbH (D) <p><i>Anlagenbauer</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • BORSIG MEMBRANE TECHNOLOGY GMBH (D) • Andreas Junghans Anlagenbau (D) |
| F&E-Politik | Intermediäre |
| <ul style="list-style-type: none"> • BMWi, BMBF, BMU, DFG, AiF, EU-Kommission | <ul style="list-style-type: none"> • DIN, VDI, VCI, Venture Capital, Contracting-Unternehmen |
| Forschungsprojekte | Forschungsinstitute & Universitäten |
| <ul style="list-style-type: none"> • „Organophile Nanofiltration für die nachhaltige Produktion in der Industrie“ (2006-2008) • Verbundprojekt OPHINA (2010-13) • Verbundprojekt Nanomembrane (2010-13) • Verbundprojekt ESIMEM (2015-18) • Thema eines TP des Exzellenzclusters „Tailor Made Fuels from Biomass“ (2007-18) • 2 Teilprojekte des SFB/Transregio 63 InPROMT (2010-2021) | <ul style="list-style-type: none"> • TU Dortmund • FH IKTS (Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme) • Helmholtz-Zentrum Hereon • RWTH Aachen • TU Berlin • HTW Berlin <p>International:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Imperial College London • Nat. University Singapore • KU Leuven |

7. Ableitung möglicher Entwicklungsziele (technisch und ökonomisch)

Die Nanofiltration von organischen Lösungsmitteln ist ein neues Paradigma in der chemischen Industrie. Obwohl es sicher, energieeffizient und skalierbar ist, bleibt die OSN heute auf grundlegender Ebene eines der am wenigsten verstandenen Trennverfahren. Der Einfluss von Veränderungen einzelner Parameter des Trennsystems auf den MWCO von lösungsmittelgequollenen Membranen ist (noch) schwierig vorauszusagen.

Einschränkende Faktoren für die Nutzung in der Industrie sind:

- Der Mangel an grundlegendem Wissen über den Transportmechanismus von gelösten Stoffen und Lösungsmitteln. Eine vereinfachte Interpretation von Transportdaten kann dabei zu irreführenden Schlussfolgerungen führen.
- Fehlende Materialien, die in der Lage sind, chemisch anspruchsvolle Umgebungen über die gesamte Bandbreite möglicher Trennungen zu meistern.

Wichtige aktuelle Fortschritte in der OSN-Materialentwicklung sind die Einführung von Polymeren und Hybridmaterialien mit verbesserter Permeabilität, Selektivität und Langzeitstabilität.

Die besten Kandidaten für zukünftige Entwicklungen scheinen Polybenzimidazole, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs), Blockcopolymere mit Hart- und Weichsegmenten, Hybridmaterialien mit MOFs und ZIFs sowie Membranen auf der Basis von vorstrukturierten Nanopartikeln zu sein [39].

Die technischen FuE-Ziele der OSN-Technologie sind derzeit:

- Neue verbesserte Membranmaterialien, siehe oben, für neue Anwendungen und ihre Überführung aus dem Labor- in den industriellen Maßstab unter Beteiligung aller Akteursgruppen des Innovationssystems
- Verbesserung der Prozessentwicklungswerkzeuge, z.B. durch systematische Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Membran, gelöster Substanz und Lösungsmittel und der Ableitung von Heuristika, um Trennprobleme schneller dem besten OSN-Trennsystem zuzuordnen
- Bereitstellung von Modulmodellen für die Einbindung in kommerzielle Prozesssimulatoren
- Entwicklung von großskaligen Demonstrationsprozessen, um das Vertrauen in die Technologie zu erhöhen und die Marktdiffusion zu beschleunigen
- Erschließung neuer Anwendungsfelder und Überführung neuer Membranen in den industriellen Maßstab, um die Lücke zwischen Entwicklung und Anwendung zu schließen

Eine der anspruchsvollsten zukünftigen Anwendungen in den nächsten Jahrzehnten liegt wohlmöglich im Bereich der Isomerentrennung. Die Lösung dieses Problems würde eine Revolutionierung in der chemischen, petrochemischen, Lebensmittel- und Pharmaindustrie einläuten. Gemeinsame Anstrengungen von Polymerchemie (zur Synthese und Modifizierung von Materialien), der physikalischen Chemie (zum Verständnis und zur Definition optimaler Transporteigenschaften) und der Verfahrenstechnik (zur Entwicklung von Simulationstools, Membranmodulen und optimierten Prozessen) sind notwendig, um dieses interessante Anwendungsfeld zukünftig erfolgreich zu erschließen.

8. Identifikation von technologischen und ökonomischen Engpässen und Markthemmnissen

OSN ist keine Technologie, die im Sinne von „plug-and-play“ in bestehende Verfahren integriert werden kann. Eine neue Prozessführung ist erforderlich und muss entwickelt werden. Dabei stellt die Umstellung eines funktionierenden Produktionsprozesses immer ein Risiko dar. Da Produktqualität und Liefersicherheit entscheidende Kriterien in der industriellen Produktion sind. Das gilt besonders in Zeiten von sich schnell ändernden Rahmenbedingungen, die den Trend der beschleunigten globalen Innovation hervorrufen [53]. Damit nimmt die Bedeutung von Schnelligkeit bzw. Flexibilität im Produktionssystem zu.

Geringe Änderungen am chemischen Parametersatz des Trennsystems, z.B. geringfügige Änderungen der Lösungsmittelzusammensetzung oder eines Hilfsstoffes, dürfen nicht zwangsläufig mit einem langwierigen Optimierungsprozess verbunden sein.

Am erfolgreichsten erfolgt die Implementierung sicherlich in Prozessen, bei denen z.B. durch Prozessintensivierung / -optimierung ein weiteres prozessintrinsisches Problem gelöst werden kann, wie z.B. der Katalysatorverlust bei der Abtrennung hochsiedender Nebenprodukte im Fall der Hydroformylierung [3]. Dieser Zusatznutzen kann ein Türöffner sein, der die Bereitschaft für weitere Anwendungen der OSN in Unternehmen fördert.

Im Romeo-Projekt (Reactor Optimization by Membrane Enhanced Operation) wurde ein prozessintensivierter Reaktortyp für die Hydroformylierung von Olefinen entwickelt. Reaktion und Trennung finden in einem Apparat statt, so konnte die Anzahl der Prozessschritte auf eins verringert werden. Der Membranreaktor im Pilotmaßstab ist 70 Prozent energie- sowie ressourceneffizienter und reduziert Treibhausgasemissionen um 45 Prozent verglichen mit dem bisher angewandten Verfahren [86].

Eine SWOT-Analyse zur OSN ist in Abbildung 6 dargestellt und charakterisiert die technologiespezifischen Stärken und Schwächen bzw. Vor- und Nachteile.

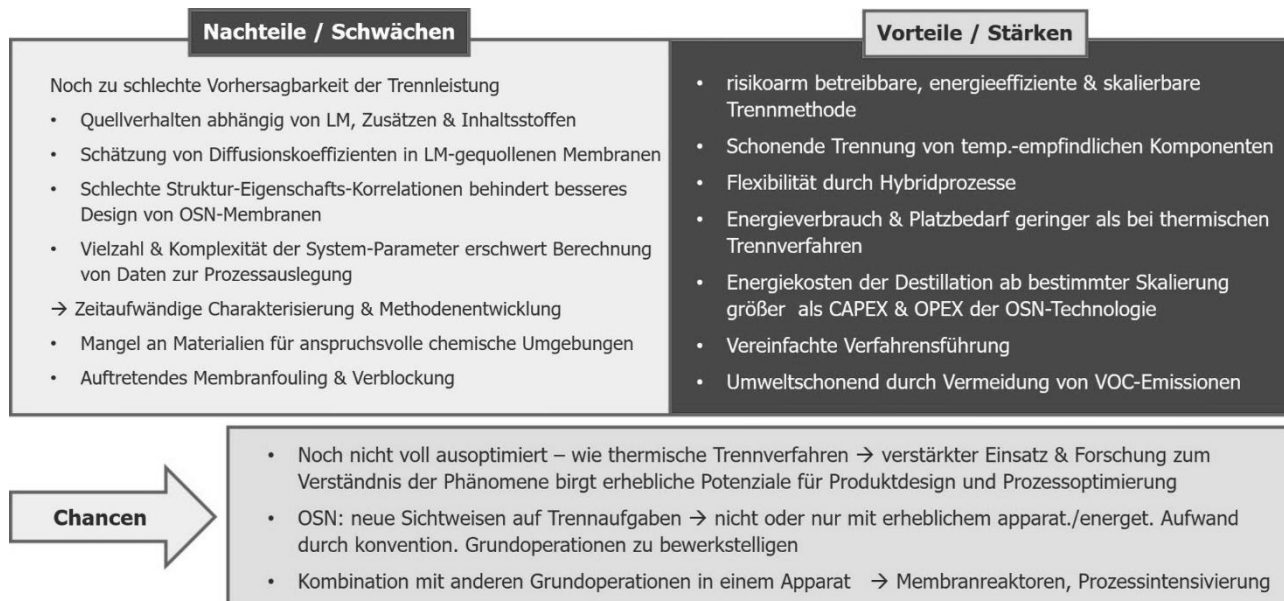


Abbildung 6: SWOT-Analyse OSN

Ein weiteres Hemmnis für die Implementierung neuer Trenntechniken, ist die konservative Haltung der chemischen Industrie bei der Verfahrensauswahl. Die OSN muss gleichberechtigt in die Standardtoolbox der Grundoperationen neben den etablierten Konkurrenztechnologien (siehe Abschnitt Marktkontexturierung) aufgenommen werden, um bei der Lösung eines Trennproblems,

schon während des Prozessdesigns (Idee, Machbarkeit, Konzeptstudie, Basisplanung) berücksichtigt werden zu können. Zur Prozessabbildung sind bessere experimentelle Messstandards, Vorhersagemethoden und angepasste Simulationsmodelle nötig. Auch das Technologie-Wissen ist im Vergleich zu den langjährigen Erfahrungen mit Konkurrenztechnologien noch verhältnismäßig gering, muss ausgebaut und stärker im methodischen Prozessdesigns verankert werden. Diese Problematik wurde im Verbundvorhaben ESIMEM thematisiert und bearbeitet [7].

Die noch geringe bzw. unvollständige Einbindung der OSN-Technologie in die Ausbildung von Ingenieuren stellt eine weitere Eintrittsbarriere dar, die typisch für neue Technologien am Markt ist. Fehlende Erfahrungen und geringe Kenntnisse bei beratenden Ingenieuren und den Anwendern müssen durch geeignete Maßnahmen überwunden werden.

9. Empfehlungen und mögliche Policy-Maßnahmen

Aufgrund der dargelegten Potentiale, Chancen, aber auch Hemmnisse braucht die OSN:

1. Eine gezielte grundlagenorientierte Förderpolitik auf nationaler und europäischer Ebene, zur
 - Entwicklung von neuartigen verbesserten Membranmaterialien
 - Förderung von systematischen Untersuchungen zu Wechselwirkungen im Trennsystem (Membran, Lösemittel, gelöster Stoff) und die Ableitung von Heuristika und mathematischen Modellen, die eine erfolgreiche und schnellere Prozessentwicklung und Prozessauslegung ermöglicht

2. Eine verstärkte marktorientierte Technologieförderung und Investitionen, für die
 - Erschließung neuer Anwendungsfelder und Überführung neuer OSN-Membrantypen in den industriellen Maßstab, um die Lücke zwischen Entwicklung und Anwendung zu überbrücken
 - Entwicklung von Pilotanwendungen für groß-skalige Prozesse, die als Erfolgsbeispiele das Vertrauen in die Technologie erhöhen und zur Marktdiffusion beitragen
 - Entwicklung neuer Membranmodul-Technologie und Verfahrensführung
 - Weitere Anwender und Anlagenbauer für die Technologie zu interessieren

3. Spezifisch zugeschnittene Qualifizierungskonzepte um
 - KMU über OSN-Anwendungen zu informieren und zu beraten, hier kommen als Geschäftsmodelle neben der Rolle als Anwender, die Entwicklung und Herstellung innovativer Membranen, die Entwicklung von Verfahren und die Planung sowie der Bau von Anlagen in Frage
 - Membrantechnologien einen prominenten Platz in der universitären Ausbildung von Ingenieuren sowie in der beruflichen Weiterbildung einzuräumen

10. Literaturverzeichnis

- [1] E. Jochem, H. Bradke, F. Marscheider-Weidemann, O. Som, W. Mannsbart, C. Cremer, C. Dreher, J. Edler, B. Ebersberger, P. Radgen, S. Ruhland, A. Krebs, *Improving the Efficiency of R&D and the Market Diffusion of Energy Technologies*, Physica-Verlag, Heidelberg **2009**.
- [2] B. Carlsson, S. Jacobsson, M. Holmen, A. Rickne, *Research Policy* **2002** (31), 233–245.
- [3] Bericht, *Organophile Nanofiltration für die nachhaltige Produktion in der Industrie*. FKZ: 01 RI 05110 **2009**.
- [4] D. Kruse, *Organophile Nanofiltration für energieeffiziente Prozesse (OPHINA) Verbundvorhaben; Bewilligungszeitraum: 01.05.2010 - 30.04.2013*, Techn. Informationsbibl. und Univ.-Bibl **2013**.
- [5] Bericht, *Nanomembrane - Nanoporöse keramische Membranen zur nachhaltigen Wasser- und Lösemittleinsparung durch Kreislaufschließung Abschlussbericht; [Beginn: 01.05.2010, Ende: 30.04.2013]*, Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek **2013**.
- [6] I. G. FH IKTS, *Projektsteckbrief Nanomembrane - Nanoporöse keramische Membranen zur nachhaltigen Wasser- und Lösemittleinsparung durch Kreislaufschließung*, "https://inopor.com/images/documents/downloads/de/publications/lc-flyer_projekt-nanomembrane.pdf.
- [7] Bericht, *Energieeffiziente Stofftrennung in der chemischen und pharmazeutischen Industrie durch Membranverfahren - ESIMEM; FKZ: 03ET1279A* **2019**.
- [8] P. Marchetti, M. F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A. G. Livingston, *Chemical reviews* **2014**, 114 (21), 10735–10806. DOI: 10.1021/cr500006j.
- [9] A. Boam, A. Nozari, *Filtration & Separation* **2006**, 43 (3), 46–48. DOI: 10.1016/S0015-1882(06)70819-9.
- [10] D.-Y. Koh, B. A. McCool, H. W. Deckman, R. P. Lively, *Science (New York, N. Y.)* **2016**, 353 (6301), 804–807. DOI: 10.1126/science.aaf1343.
- [11] W. J. Koros, C. Zhang, *Nature materials* **2017**, 16 (3), 289–297. DOI: 10.1038/nmat4805.
- [12] L. S. White, *Journal of Membrane Science* **2006**, 286 (1-2), 26–35. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.09.006.
- [13] B. van der Bruggen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (31), 10335–10341. DOI: 10.1021/ie302880a.
- [14] G. Szekely, M. F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J. F. Kim, A. G. Livingston, *Green Chem* **2014**, 16 (10), 4440–4473. DOI: 10.1039/C4GC00701H.
- [15] J. Geens, B. de Witte, B. van der Bruggen, *Separation Science and Technology* **2007**, 42 (11), 2435–2449. DOI: 10.1080/01496390701477063.
- [16] D. Peshev, L. G. Peeva, G. Peev, I.I.R. Baptista, A. T. Boam, *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, 89 (3), 318–327. DOI: 10.1016/j.cherd.2010.07.002.
- [17] D. Nair, J. T. Scarpello, L. S. White, L. M. Freitas dos Santos, I. F.J. Vankelecom, A. G. Livingston, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42 (46), 8219–8222. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01734-8.
- [18] D. Nair, S. S. Luthra, J. T. Scarpello, L. S. White, L. M. Freitas dos Santos, A. G. Livingston, *Desalination* **2002**, 147 (1-3), 301–306. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00556-8.
- [19] J. Scarpello, *Journal of Membrane Science* **2002**, 203 (1-2), 71–85. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00751-7.
- [20] M. Priske, K.-D. Wiese, A. Drews, M. Kraume, G. Baumgarten, *Journal of Membrane Science* **2010**, 360 (1-2), 77–83. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.05.002.

- [21] J. M. Dreimann, M. Skiborowski, A. Behr, A. J. Vorholt, *ChemCatChem* **2016**, *8* (21), 3330–3333. DOI: 10.1002/cctc.201601018.
- [22] L. S. White, C. R. Wildemuth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (26), 9136–9143. DOI: 10.1021/ie060450l.
- [23] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degreève, B. van der Bruggen, *Green Chem* **2011**, *13* (12), 3476. DOI: 10.1039/c1gc15462a.
- [24] E. Rundquist, C. Pink, E. Vilminot, A. Livingston, *Journal of chromatography. A* **2012**, *1229*, 156–163. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.01.021.
- [25] E. M. Rundquist, C. J. Pink, A. G. Livingston, *Green Chem* **2012**, *14* (8), 2197.
- [26] K. Werth, P. Kaupenjohann, M. Knierbein, M. Skiborowski, *Journal of Membrane Science* **2017**, *528*, 369–380. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.01.021.
- [27] S. Han, H.-T. Wong, A. G. Livingston, *Chemical Engineering Research and Design* **2005**, *83* (3), 309–316. DOI: 10.1205/cherd.04247.
- [28] A. Cano-Odena, P. Vandezande, D. Fournier, W. van Camp, F. E. Du Prez, I. F. J. Vankelecom, *Chemistry* **2010**, *16* (3), 1061–1067. DOI: 10.1002/chem.200901659.
- [29] R. Othman, A. W. Mohammad, M. Ismail, J. Salimon, *Journal of Membrane Science* **2010**, *348* (1-2), 287–297. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.012.
- [30] G. Székely, J. Bandarra, W. Heggie, B. Sellergren, F. C. Ferreira, *Journal of Membrane Science* **2011**, *381* (1-2), 21–33. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.07.007.
- [31] H. Werhan, A. Farshori, P. Rudolf von Rohr, *Journal of Membrane Science* **2012**, *423-424*, 404–412. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.08.037.
- [32] A.R.S. Teixeira, J.L.C. Santos, J. G. Crespo, *Separation and Purification Technology* **2014**, *135*, 243–251. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.08.007.
- [33] A. Livingston, L. Peeva, S. Han, D. Nair, S. S. Luthra, L. S. White, L. M. Freitas dos Santos, *Annals of the New York Academy of Sciences* **2003**, *984*, 123–141. DOI: 10.1111/j.1749-6632.2003.tb05996.x.
- [34] J. C.-T. Lin, A. G. Livingston, *Chemical Engineering Science* **2007**, *62* (10), 2728–2736. DOI: 10.1016/j.ces.2006.08.004.
- [35] S. Ferguson, F. Ortner, J. Quon, L. Peeva, A. Livingston, B. L. Trout, A. S. Myerson, *Crystal Growth & Design* **2014**, *14* (2), 617–627. DOI: 10.1021/cg401491y.
- [36] J. Micovic, K. Werth, P. Lutze, *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92* (11), 2131–2147. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.02.012.
- [37] J. Mićović, *Hybrid separations combining distillation with organic solvent nanofiltration and melt crystallisation*, Verfahrenstechnik, Dr. Hut, München **2015**.
- [38] K. Werth, K. Neumann, M. Skiborowski, in *12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Vol. 37, Computer Aided Chemical Engineering, Volume 37 (Eds: K. V. Gernaey, J. K. Huusom, R. Gani), Elsevier. Amsterdam, Netherlands, Kiddingington, Oxford **2015**.
- [39] M. Galizia, K. P. Bye, *Frontiers in chemistry* **2018**, *6*, 511. DOI: 10.3389/fchem.2018.00511.
- [40] P. Vandezande, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (2), 365–405. DOI: 10.1039/b610848m.
- [41] L. G. Peeva, M. Sairam, A. G. Livingston, in *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Elsevier **2010**.
- [42] GMT Membrantechnik, <https://www.gmtmem.com/produkte/module> **2019**.
- [43] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Netherlands, Dordrecht **1996**.

- [44] T. Tsuru, S.-i. Wada, S. Izumi, M. Asaeda, *Journal of Membrane Science* **1998**, 149 (1), 127–135. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00163-X.
- [45] P. Puhlfürß, A. Voigt, R. Weber, M. Morbé, *Journal of Membrane Science* **2000**, 174 (1), 123–133. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00380-X.
- [46] S. Benfer, *Separation and Purification Technology* **2001**, 22-23 (1-2), 231–237. DOI: 10.1016/S1383-5866(00)00133-7.
- [47] T. Tsuru, *Journal of Membrane Science* **2001**, 185 (2), 253–261. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00651-7.
- [48] T. van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. van der Bruggen, G. Maes, *Journal of Membrane Science* **2002**, 207 (1), 73–89. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00053-4.
- [49] T. van Gestel, H. Kruidhof, D. H.A. Blank, H. J.M. Bouwmeester, *Journal of Membrane Science* **2006**, 284 (1-2), 128–136. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.07.020.
- [50] Inopor GmbH, <https://www.inopor.com/de> **2019**.
- [51] *Membranes Market by Type (Polymeric membranes, Ceramic membranes, and others), by Technology (MF, RO, UF, Pervaporation, Gas Separation, Dialysis, NF, and Others), by Region (North America, Europe, Asia-Pacific, the Middle East & Africa, and Latin America), and by Application - Global Forecast to 2020, Market and Market, Report Code: CH 2635 2015*.
- [52] Global Water Intelligence, *Global Water Market 2017* **2016**.
- [53] B. Schäfer, J. Sauer, *Analyse von Trends und Megatrends in der Industrie*. In: Frensch, A. - C., Weyand, A., Walther, J., Sauer, J., Schäfer, B. Jochem, E et al. (2019).: *Whitepaper: Arbeitsstand*. Unveröffentlicht. **2019**.
- [54] Koch, www.kochmembrane.com **2019**.
- [55] P. Silva, S. Han, A. G. Livingston, *Journal of Membrane Science* **2005**, 262 (1-2), 49–59. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.03.052.
- [56] S. Darvishmanesh, J. Degrève, B. van der Bruggen, *Chemical Engineering Science* **2009**, 64 (17), 3914–3927. DOI: 10.1016/j.ces.2009.05.032.
- [57] S. Darvishmanesh, J. Degrève, B. van der Bruggen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (19), 9330–9338. DOI: 10.1021/ie101050k.
- [58] P. Schmidt, T. Köse, P. Lutze, *Journal of Membrane Science* **2013**, 429, 103–120. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.11.031.
- [59] L. Hesse, J. Mićović, P. Schmidt, A. Górak, G. Sadowski, *Journal of Membrane Science* **2013**, 428, 554–561. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.10.052.
- [60] Evonik Resource Efficiency, <https://duramem.evonik.com/product/duramem-puramem/en/> **2019**.
- [61] F. P. Cuperus, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77 (8), 1000–1001. DOI: 10.1002/cite.200590068.
- [62] SolSep BV - Robust Membrane Technologies, www.solsep.com/OSN.htm **2019**.
- [63] B. van der Bruggen, J. C. Jansen, A. Figoli, J. Geens, K. Boussu, E. Drioli, *The journal of physical chemistry. B* **2006**, 110 (28), 13799–13803. DOI: 10.1021/jp0608933.
- [64] Air Liquide Advanced Separations, <https://www.airliquideadvancedseparations.com/about/membrane-technology> **2019**.
- [65] AMS Technologies, http://www.amsmembrane.com/index.php/en/products/ams_membranes **2019**.
- [66] J. GEENS, K. BOUSSU, C. VANDECASTEELE, B. VANDERBRUGGEN, *Journal of Membrane Science* **2006**, 281 (1-2), 139–148. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.03.028.

- [67] C. J. Pink, H.-t. Wong, F. C. Ferreira, A. G. Livingston, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12* (4), 589–595. DOI: 10.1021/op800039g.
- [68] G. Székely, J. Bandarra, W. Heggie, B. Sellergren, F. C. Ferreira, *Separation and Purification Technology* **2012**, *86*, 79–87. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.10.023.
- [69] I. Sereewatthanawut, F. W. Lim, Y. S. Bhole, D. Ormerod, A. Horvath, A. T. Boam, A. G. Livingston, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14* (3), 600–611. DOI: 10.1021/op100028p.
- [70] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. van Gool, B. van Camp, S. Darvishmanesh, B. van der Bruggen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88* (1), 98–108. DOI: 10.1002/jctb.3848.
- [71] J. F. Kim, P. R. J. Gaffney, I. B. Valtcheva, G. Williams, A. M. Buswell, M. S. Anson, A. G. Livingston, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (8), 1439–1452. DOI: 10.1021/acs.oprd.6b00139.
- [72] M. Priske, M. Lazar, C. Schnitzer, G. Baumgarten, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88* (1-2), 39–49. DOI: 10.1002/cite.201500084.
- [73] P. Liang, J. Xu, Q. Li, *Analytica chimica acta* **2008**, *609* (1), 53–58. DOI: 10.1016/j.aca.2007.12.025.
- [74] G. Székely, M. Gil, B. Sellergren, W. Heggie, F. C. Ferreira, *Green Chem* **2013**, *15* (1), 210–225. DOI: 10.1039/C2GC36239B.
- [75] J. F. Kim, G. Székely, I. B. Valtcheva, A. G. Livingston, *Green Chem* **2014**, *16* (1), 133–145. DOI: 10.1039/C3GC41402G.
- [76] C. Lee, R. Helmy, C. Strulson, J. Plewa, E. Kolodziej, V. Antonucci, B. Mao, C. J. Welch, Z. Ge, M. A. Al-Sayah, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14* (4), 1021–1026. DOI: 10.1021/op1000397.
- [77] R. P. Lively, D. S. Sholl, *Nature materials* **2017**, *16* (3), 276–279. DOI: 10.1038/nmat4860.
- [78] M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, B. D. Freeman, *Macromolecules* **2017**, *50* (20), 7809–7843. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01718.
- [79] R. M. Gould, L. S. White, C. R. Wildemuth, *Environ. Prog.* **2001**, *20* (1), 12–16. DOI: 10.1002/ep.670200110.
- [80] *Membrane technology in the chemical industry*, 2nd ed. (Eds: S. P. Nunes, K.-V. Peinemann), Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [81] J. L. Humphrey, A. F. Seibert, *Chemical Engineering Progress* **1992**, *88* (3), 32–41.
- [82] AGEB, *Energie in Zahlen: Arbeit und Leistungen der AG Energiebilanzen*, AG Energiebilanzen e. V, Berlin **2019**.
- [83] U. Schmoch, *Bericht zur Patentanalyse "Organophile Nanofiltration (OSN)" in der Datenbank "World Patent Index (WPI)"*, Karlsruhe **2019**.
- [84] Evonik Industries AG, *Evonik übernimmt Membrane Extraction Technology Ltd.* **2010**.
- [85] *Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz - chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂: Ergebnisse der BMBF-Fördermaßnahme* (Eds: A. Bazzanella, D. Krämer), DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V, Frankfurt am Main **2017**.
- [86] *Pressemitteilung, 7.11.2019: Evonik gelingt mit Entwicklung eines neuartigen Reaktors eine kleine Revolution.*