



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



Teorie transportu plynů a par polymerními membránami

Doc. Ing. Milan Šípek, CSc.

Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



Úvod

Teorie transportu

Difuze v polymerních membránách

Propustnost polymerních membrán

Sorpce v polymerních membránách

Selektivita membrán

Závěr



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



TEORIE TRANSPORTU

Mechanismus transportu plynů a par polymerní membránou závisí na

- ***charakteru membrány***
- ***charakteru pronikající látky***

***Hnací síla procesu: gradient chemického potenciálu
(gradient teploty, tlaku nebo koncentrace)***



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



TEORIE TRANSPORTU

Teorie transportu plynů a par neporézní polymerní membránou

- *rozpustnostně – difuzní model*
- *teorie volného objemu*
- *teorie Maxwell – Stefanova*



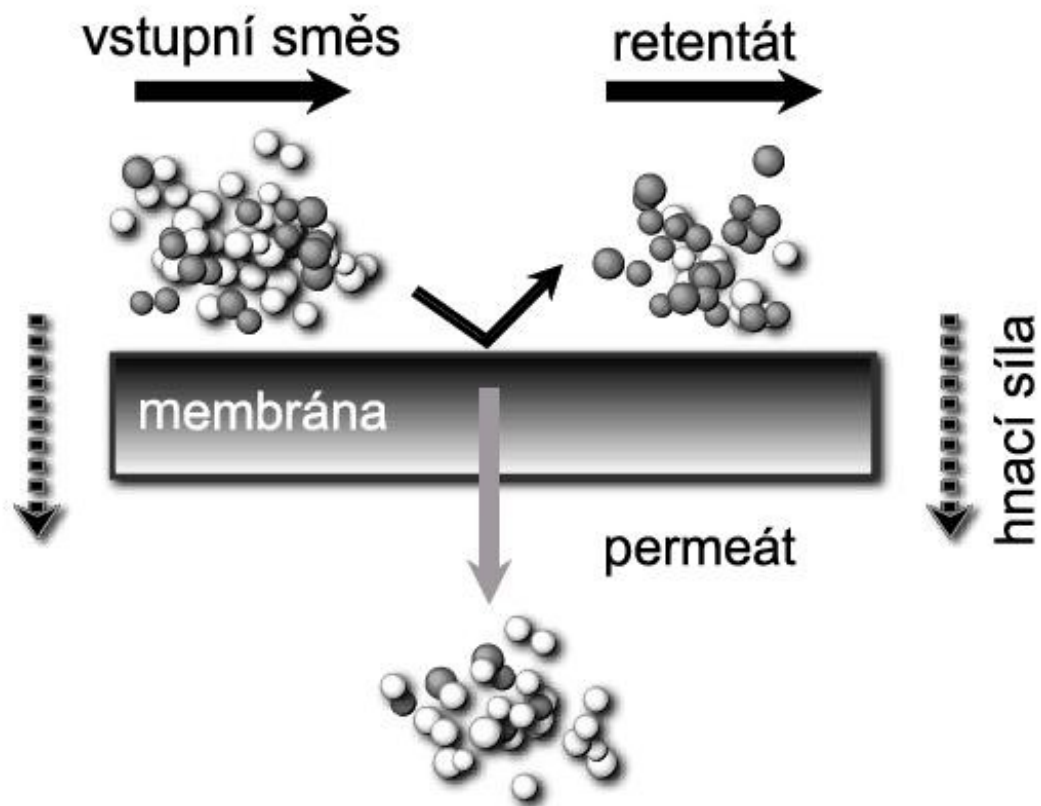
TEORIE TRANSPORTU

Rozpustnostně – difuzní model transportu jako suma těchto následných kroků

- 1. Sorpce látky na povrchu membrány***
- 2. Rozpouštění látky v membráně***
- 3. Aktivovaná difuze látky membránou***
- 4. Desorpce látky z povrchu na druhé straně membrány***



Schema membránové separace





DIFUZE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Bude-li při difuzi látek polymerními materiály považován polymer za rozpouštědlo a difundující látka za rozpuštěnou látku, lze tento difuzní proces popsat jediným parametrem a to

difuzním koeficientem difundující látky.

V případě jednorozměrné (ve směru osy x) jednosložkové stacionární difuze lze pak podle 1. Fickova zákona za konstantní teploty a tlaku psát

$$J = -D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \quad [T, p] \quad (1)$$

kde J je hustota molárního difuzního toku, $D(c)$ je koncentračně závislý difuzní koeficient, $\partial c / \partial x$ je gradient molární koncentrace látky v membráně (mol m^{-4}).



DIFUZE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Tento zákon říká, že hustota difuzního toku je přímo úměrná gradientu koncentrace difundující látky a difuze probíhá ve směru snižující se její koncentrace.

Hustota difúzního toku udává látkové množství látky prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{d\tau}$$

(2)

kde J je hustota molárního difuzního toku, n je látkové množství, A je plocha membrány a τ je čas.



DIFUZE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Dosazením 1. Fickova zákona do rovnice kontinuity

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

(3)

Ize získat **2. Fickův zákon** pro nestacionární jednosměrnou difuzi bez chemické reakce

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad [T, p]$$

(4)



DIFUZE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Pro konstantní difuzní koeficient platí

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [T, p] \quad (5)$$

Je-li difuzní koeficient závislý na koncentraci, která je při nestacionární difuzi funkcí polohy, pak rovnice (4) přechází na tvar

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial D(c)}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D(c) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [T, p] \quad (6)$$

Závislost difuzního koeficientu na poloze lze vyjádřit rovnicí

$$\frac{\partial D}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$



DIFUZE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Kombinací předchozích dvou rovnic se získá konečný tvar 2. Fickova zákona pro koncentračně závislý difuzní koeficient

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial D(c)}{\partial c} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + D(c) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [T, p] \quad (8)$$

V polymerních systémech jsou difuzní koeficienty plynů obvykle konstantní na rozdíl od difuzních koeficientů kapalných organických látek nebo jejich par.



DIFUZE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Při difúzi membránou tloušťky l o stálých povrchových koncentracích difundující látky c_1 a c_2 , ($c_1 > c_2$), pak po dosažení **stacionárního stavu**, kdy se koncentrace látky v membráně s časem nemění [$\partial c / \partial \tau = 0$], musí podle rovnice (4) platit

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] = 0 \quad [T, p]$$

(9)



DIFUZE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Dvojitou integrací rovnice této rovnice pro počáteční a okrajové podmínky ($c = c_1$ pro $x = 0$ a $c = c_2$ pro $x = l$, $\tau \geq 0$) a kombinací s 1. Fickovým zákonem lze pro hustotu stacionárního difúzního toku J_S získat rovnici

$$J_S = -\frac{1}{l} \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc = \bar{D} \left(\frac{c_1 - c_2}{l} \right) \quad [T, p] \quad (10)$$

kde je **integrální difúzní koeficient** je definován rovnicí

$$\bar{D} = \frac{1}{c_1 - c_2} \int_{c_2}^{c_1} D(c) dc \quad (11)$$

a představuje střední hodnotu difúzního koeficientu.



DIFUZE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Při konstantním difuzním koeficientu je koncentrace difundující látky v membráně lineární funkcí x

$$c = c_1 + \left(\frac{c_2 - c_1}{l} \right) x \quad (12)$$

a analogicky jako v rovnici (10) platí, že

$$J_S = D \left(\frac{c_1 - c_2}{l} \right) \quad [T, p] \quad (13)$$

Pokud je difuzní koeficient funkcí nejen koncentrace, ale i času, pak se difuze neřídí Fickovými zákony a jedná se o tzv. nefickovskou difuzi [11].



PROPUSTNOST POLYMERNÍCH MEMBRÁN

Jestliže se plyn (páry) v polymerní membráně sorbují za vzniku velmi zředěného roztoku, lze tento systém považovat za ideální a podle **Henryova zákona** vyjádřit koncentraci plynu (p) v membráně (c) jako lineární funkci vnějšího rovnovážného tlaku (p) rovnicí

$$c = S p \quad [T]$$

(14)

Konstanta úměrnosti S je tzv. koeficient rozpustnosti.



PROPUSTNOST POLYMERNÍCH MEMBRÁN

Diferenciací této rovnice při konstantním S a dosazením do 1. Fickova zákona se získá pro hustotu difuzního toku rovnice

$$J = -P \frac{\partial p}{\partial x} \quad (15)$$

kde P je koeficient propustnosti (permeability) definovaný vztahem

$$P = D S \quad (16)$$

Koeficient propustnosti je tedy součinem difuzního koeficientu D a koeficientu rozpustnosti (sorpce) S . Obecně je koeficient propustnosti i koeficient rozpustnosti funkcí teploty a tlaku.

Jak je patrné z rovnice (15), hnací silou procesu propustnosti je gradient tlaku.



PROPUSTNOST POLYMERNÍCH MEMBRÁN

Integrací rovnice (15) pro počáteční a okrajové podmínky
($p = p_1$ při $x = 0$ a $p = p_2$ při $x = l$) v čase $\tau \geq 0$
a po úpravě platí pro koeficient propustnosti P

$$P = \frac{J_S l}{p_1 - p_2} \quad (17)$$

kde J_S je stacionární hustota difuzního toku plynu,

l je tloušťka membrány,

p_1, p_2 jsou stálé, rovnovážné tlaky plynu (nebo par) po obou stranách membrány

($p_1 > p_2$).



PROPUSTNOST POLYMERNÍCH MEMBRÁN

Koeficient propustnosti P udává množství látky v molech nebo m^3 za standardních podmínek (STP),
tj. při teplotě $273,15 \text{ K}$ a tlaku $101,325 \text{ kPa}$, prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času při jednotkovém gradientu tlaku
a má rozměr $(\text{mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$
nebo $(\text{m}^3 (\text{STP}) \text{ m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ resp. $(\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s} (\text{cm Hg})} = 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3 (\text{STP}) \text{ m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} = 3.346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}$$



PROPUSTNOST POLYMERNÍCH MEMBRÁN

Koeficient rozpustnosti (sorpce) S se obvykle vyjadřuje jako množství plynu (par) v m^3 (měřeno za standardních podmínek) rozpuštěné v 1 m^3 rozpouštědla (polymeru) za parciálního tlaku 1 Pa a při dané teplotě, proto má rozměr Pa^{-1} .

Lze jej také vyjádřit jako hmotnost plynu (par) v gramech rozpuštěné v 1 gramu polymeru za parciálního tlaku 1 Pa , případně jako látkové množství rozpuštěné v 1 m^3 polymeru za tlaku 1 Pa s rozměrem $(\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1})$.



PROPUSTNOST POLYMERNÍCH MEMBRÁN

Obdobně jako byla rovnicí (11) definována střední hodnota difúzního koeficientu, lze pro střední hodnoty koeficientů propustnosti psát

$$\bar{P} = \frac{1}{p_1 - p_2} \int_{p_2}^{p_1} P(p) dp \quad (18)$$

Pro koeficienty rozpustnosti, které jsou rovněž funkcí tlaku nebo koncentrace lze psát

$$\bar{S} = \frac{1}{p_1 - p_2} \int_{p_2}^{p_1} S(p) dp \quad (19)$$

Obdobně jako v rovnici (16), střední hodnoty vzájemně souvisí vztahem

$$\bar{P} = \bar{D} \bar{S} \quad (20)$$



ZÁVISLOST TRANSPORTNÍCH PARAMETRŮ NA TEPLITĚ

Koeficient propustnosti P , difuzní koeficient D i koeficient rozpustnosti (sorpce) S **jsou závislé na teplotě**.

Teplotní závislost se nejčastěji vyjadřuje **Arrheniovou rovnicí**, takže závislost koeficientu propustnosti P na teplotě je dána rovnicí

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (21)$$

kde P_0 je konstantní předexponenciální faktor,

E_p je aktivační energie propustnosti,

R je univerzální plynová konstanta

a T je absolutní teplota (K)



ZÁVISLOST TRANSPORTNÍCH PARAMETRŮ NA TEPLOTĚ

Zcela analogicky lze psát pro závislost difuzního koeficientu na teplotě rovnici

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (22)$$

kde D_0 je konstantní předexponenciální faktor
a E_d je aktivační energie difuze.

Rovněž závislost koeficientu rozpustnosti S (sorpce) na teplotě lze vyjádřit rovnicí

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (23)$$

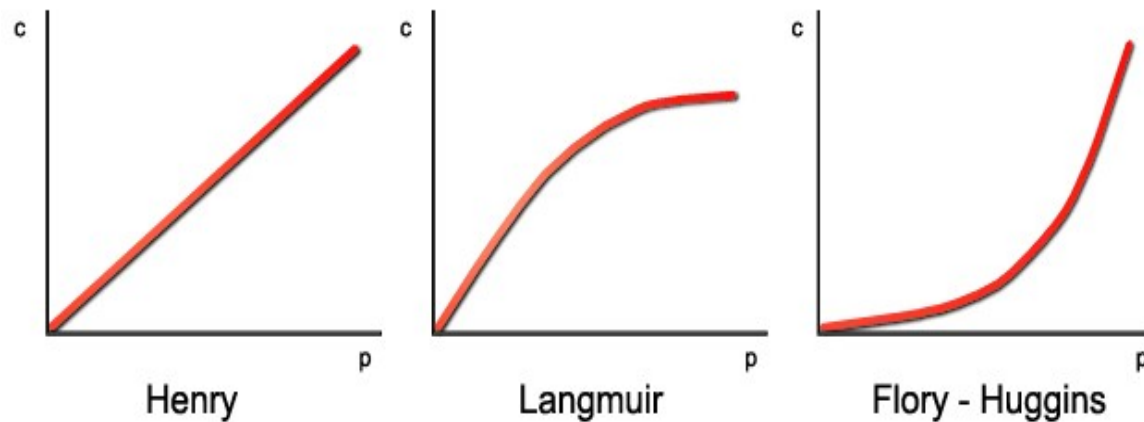
kde S_0 je rovněž konstantní předexponenciální faktor,
a ΔH_s je rozpouštěcí entalpie, která může mít kladnou i zápornou hodnotu.



SORPCE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Při transportu v polymerech se sorpce plynu nebo par organických látek neřídí jen [Henryovým zákonem](#) [rovnice (14)], ale i [Langmuirovou](#) nebo [Flory–Hugginsovou izotermou](#).

[Sorpční izotermy](#) vyjadřují závislost rovnovážného sorbovaného množství látky c v polymeru na tlaku p při dané konstantní teplotě.





SORPCE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

U polymerů ve sklovitém stavu dochází k tzv. **duální sorpci**, kdy celková koncentrace plynu (par) v membráně je sumou dvou příspěvků

$$c = c_1 + c_2 \quad (24)$$

První člen v této rovnici je totožný s rovnicí (14) a představuje rozpouštění (sorpci) látky v membráně podle **Henryova zákona**, druhý člen, odpovídající **Langmuirově izotermě**, vyjadřuje sorpci látky v mikropórech nebo defektech membrány

$$c_2 = a \frac{b p}{1 + b p} \quad (25)$$

kde p je tlak plynu (par) a a, b jsou konstanty.



SORPCE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Souhrnně tedy platí

$$c = S p + a \frac{b p}{1 + b p}$$

(26)

Lze dokázat, že i při dvojí sorpci za vysokých tlaků ($bp \gg 1$) je hustota difuzního toku plynu (p) dána také rovnicí (14).



SORPCE V POLYMERNÍCH MEMBRÁNÁCH

Při nízkých tlacích ($bp \ll 1$) je hustota difuzního toku plynu (par) ve stacionárním stavu

$$J = -D_{\text{ef}} S \frac{\partial p}{\partial x} = -P \frac{\partial p}{\partial x} \quad (27)$$

kde koeficient propustnosti P je tentokrát součinem efektivního difuzního koeficientu D_{ef} a koeficientu rozpustnosti S .

Efektivní difuzní koeficient je definován rovnicí

$$D_{\text{ef}} = \left(\frac{DS}{S + ab} \right) \quad (28)$$



SELEKTIVITA MEMBRÁN

Dělicí schopnost (tzv. selektivita) membrány se kvantitativně vyjadřuje pomocí retenčního koeficientu R definovaného rovnicí

$$R = \frac{c_i^{(1)} - c_i^{(2)}}{c_i^{(1)}} = 1 - \frac{c_i^{(2)}}{c_i^{(1)}} \quad (29)$$

kde $c_i^{(1)}$ je molární koncentrace rozpuštěné látky ve vstupní směsi (fáze 1), $c_i^{(2)}$ je molární koncentrace rozpuštěné látky v permeátu (fáze 2)

nebo častěji pomocí separačního faktoru α_{ij} definovaného v systému polymer–plynná nebo parní fáze rovnicí

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{y_i^{(2)} / y_j^{(2)}}{y_i^{(1)} / y_j^{(1)}} \right) \quad i \neq j \quad (30)$$

kde y_i a y_j jsou molární zlomky složek i a j v permeátu (plynná fáze 2) a ve vstupní směsi (plynná fáze 1).



SELEKTIVITA MEMBRÁN

Vzhledem k platnosti Daltonova zákona $p_i = y_i p$,
kde p je celkový tlak, p_i je parciální tlak složky i ,

a skutečnosti, že poměr hustot molárních difuzních toků složek je roven
poměru molárních zlomků těchto složek v permeátu

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{y_i^{(2)}}{y_j^{(2)}} \quad (31)$$

Ize rovnici (31) pro separační faktor upravit na výraz

$$\alpha_{ij} = \frac{J_i}{J_j} \frac{p_j^{(1)}}{p_i^{(1)}} \quad (32)$$



SELEKTIVITA MEMBRÁN

Na základě rovnic (30), (31) a (32) je možné pro poměr J_i / J_j psát

$$\frac{J_i}{J_j} = \Gamma_{ij} \left[\frac{1 - (p_i^{(2)} / p_i^{(1)})}{1 - (p_j^{(2)} / p_j^{(1)})} \right] \quad (33)$$

kde

$$\Gamma_{ij} = \frac{D_i}{D_j} \frac{S_i}{S_j} \quad (34)$$

Jestliže tlaky plyných složek ve vstupní směsi jsou podstatně vyšší než v permeátu ($p_i^{(1)}, p_j^{(1)} \gg p_i^{(2)}, p_j^{(2)}$), což v praxi téměř vždy platí, pak tzv. **ideální separační faktor** je dán poměrem koeficientů propustnosti jednotlivých plyných složek

$$\alpha_{ij} = \Gamma_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad i \neq j \quad (35)$$



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI

