



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MATERIÁLOVÁ PROBLEMATIKA PŘI SEPARACI PLYNŮ A PAR

Ing. Miroslav Bleha, CSc.
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.

bleha@imc.cas.cz





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Membrány - separační medium i chemický reaktor

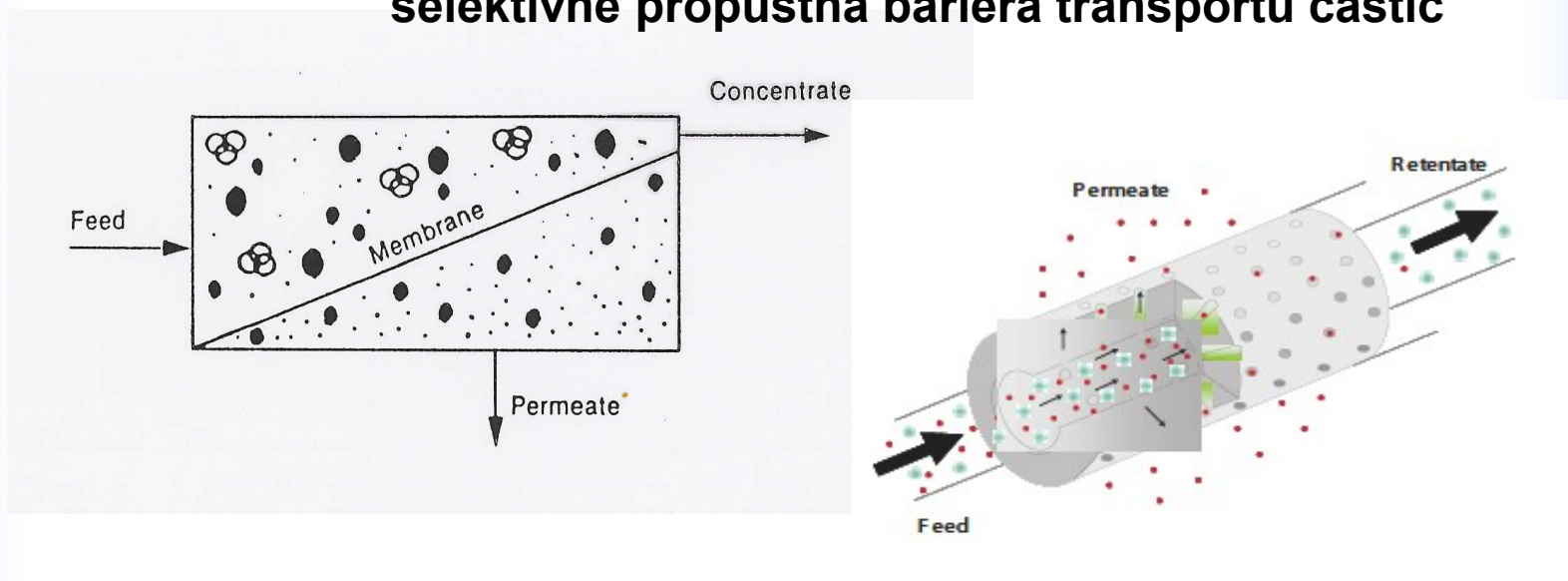
Membránové materiály – příprava, vlastnosti

Polymerní membrány – charakteristika a oblasti využití

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Definice membrány –
selektivně propustná bariéra transportu částic



Funkcionalizovaná membrána – bioreaktor, membránový reaktor
Projekt 7 RP - DEMCAMER

ROZDĚLENÍ MEMBRÁN

podle tvaru

- ploché listy (tabulární moduly)
- trubice (tubulární moduly)
- spirálově vinuté
- dutá vlákna
- kapalné membrány



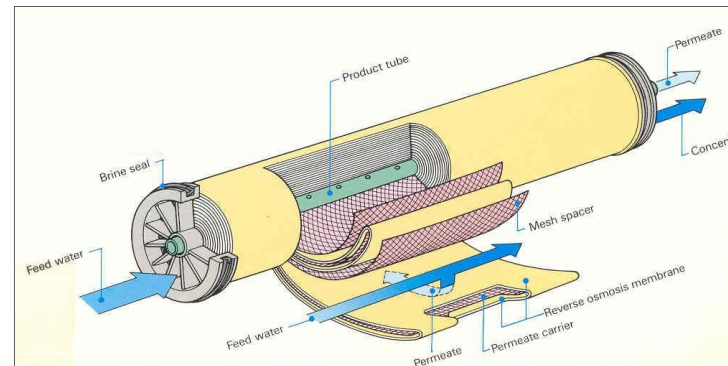
Ploché listy



Dutá vlákna



Tubulární moduly

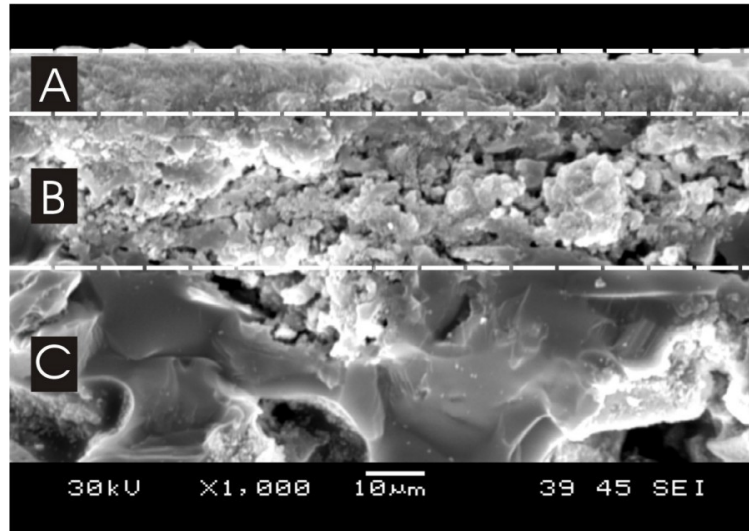
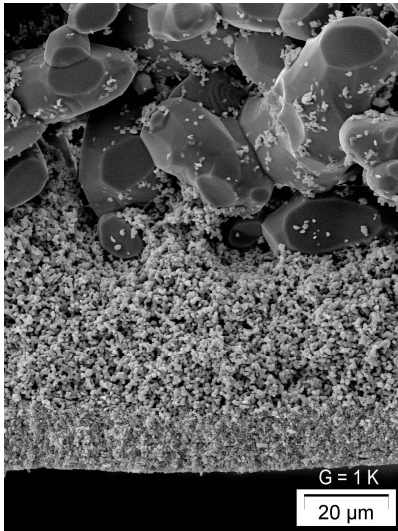


Modul se spirálově vinutou membránou

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

ROZDĚLENÍ MEMBRÁN

- přirozené – umělé
- anorganické – organické – hybridní
- porézní – neporézní
- homogenní - nehomogenní



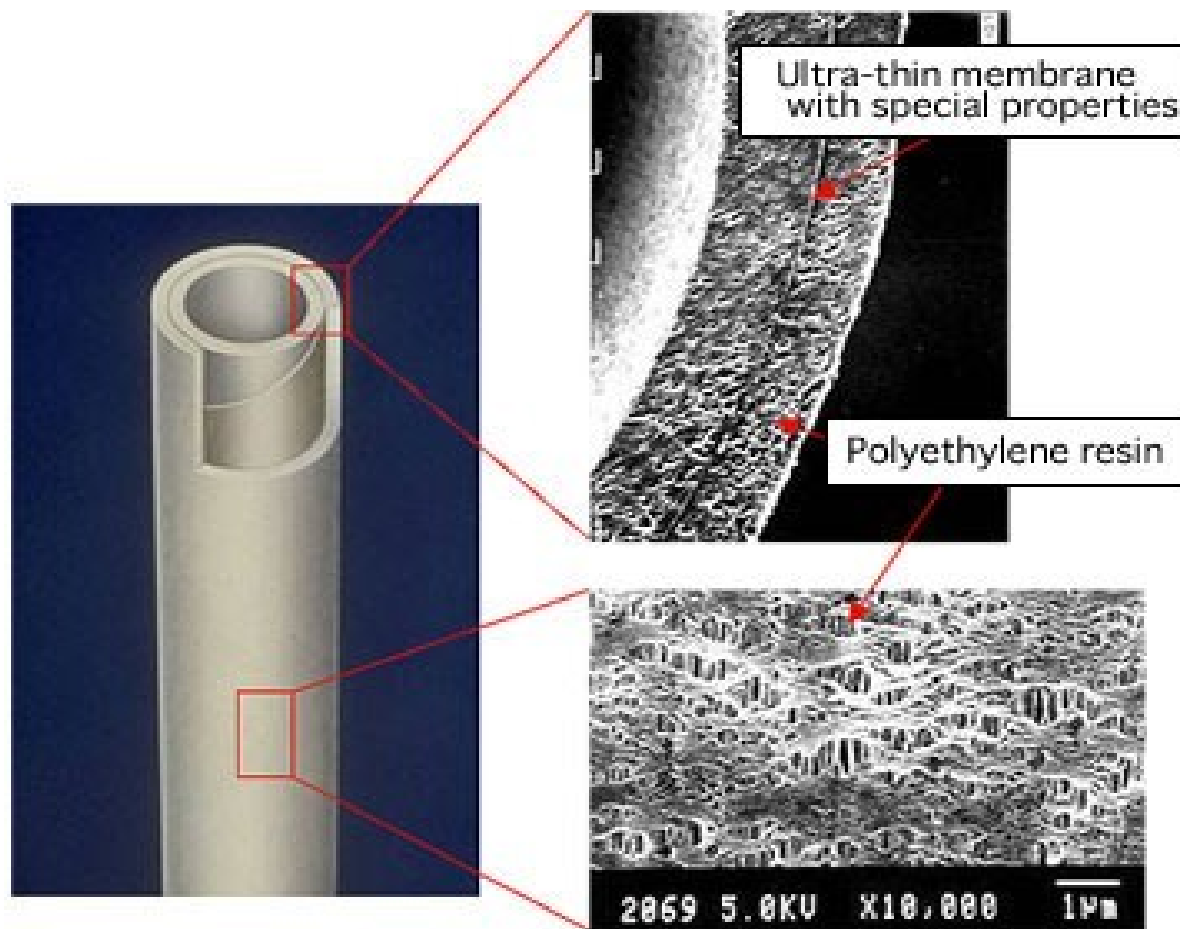
mikroporézní vrstva

mezoporézní mezivrstva

makroporézní nosič

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY



MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

„MEMBRANE SCIENCE“

membrány:

výběr materiálu – polymery,
keramika, kovy

příprava, charakterizace
transportní vlastnosti
moduly, technická výbava

dělené systémy:

kapalina – pevná fáze

kapalina – kapalina

kapalina – plyn

plyn – plyn



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Materiály pro přípravu – výrobu membrán

polymery - organické sloučeniny, přírodní materiály

anorganické látky

***kysličníky Si, Al, Zr, Ti; zeolity, perovskity,
kovy Fe, Pd***

kapalné sloučeniny

oximy, aminy v poresní matrici=SLM

biologické preparáty

lipidové dvojvrstvy, protein=transportní medium



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymery:

fluoropolymery

polyimidy

substituované polyacetyleny

Přírodní materiály:

celulóza a deriváty, chitosan



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vlastnosti polymerů

základní strukturní jednotka a jejich počet v řetězci

složení polymerů – homopolymer, kopolymer

stereoisomerie - isotaktický, ataktický, syndiotaktický řetězec

- isomerie funkčních skupin

uspořádání polymerních řetězců

- lineární polymer, kopolymer

- rozvětvený polymer, kopolymer

- síťovaný polymer, kopolymer

- blokový kopolymer

- roubovaný kopolymer

interakce mezi polymerními řetězci

flexibilita (pohyblivost) polymerního řetězce



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



CZEMP

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymery

Polymerní řetězec strukturních jednotek – monomerů

stupeň polymerizace, molekulová hmotnost,

určuje vlastnosti, nC₂H₄ – plyn, kapalina, vosk, plast

polymer – kopolymer

SBR, NBR, ABS, EPDM, EVA, SIS (blok kopolymer)

kopolymery

AAAAABBBBBBAAABBBBBBBBAAAAAAAAA

block

AABABBABABABAAABABBABABABAABB

„random“

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

graft

B

B

B

B

B

B

B

B

B

B

B

B



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

polymery, kopolymery

lineární, větvené, síťované

stereoizomerie

vinyllderiváty $CH_2=CHR$

polypropylen, polybutylen, polystyren,

polyvinylchlorid, polyakrylonitril,

polyvinylalkohol,

polymetakrylát, polyvinylpyrolidon

ataktický, isotaktický, syndiotaktický polymer

souvislosti: krystalinita, permeabilita

cis – trans isomerie na dvojně vazbě

isopren = poly-2-methylbutadien



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymery

Interakce řetězců - vzájemné vlivy

dipól efekty polárních substituentů (OH,CO,J,Br,Cl,F)

disperzní síly (fluktuace elektronové hustoty na řetězci)

vodíkové vazby – nejsilnější sekundární efekt (-N...H...N-)

Strukturální faktory ovlivňují charakter polymeru

T_g – teplota skelného přechodu (změna skelného stavu na kaučukovitý) a krystalinita

změny volného objemu v makromolekule

vliv na mechanické, tepelné, chemické a permeační vlastnosti



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymery

Tepelná a chemická stabilita

charakteristické konstanty - T_g a T_m

zvýšení stability je dáno faktory které zvyšují T_g , T_m a krystalinitu

složení kopolymeru –

rezonanční struktura aromatických kopolymerů

isomerie - pohyblivost řetězců

Elastomery

teplota použití je v porovnání s T_g vyšší

PDMS (-123°C), přírodní kaučuk (-72°C),

butylkaučuk (-65°C), polyisopren (-73°C)



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymerní blendy

Směs dvou nebo více polymerů či kopolymerů

homogenní blendy

*složky mísitelné na molekulární úrovni
(jedno T_g , aplikační vlastnosti mezi
hodnotami složek)*

heterogenní blendy

*složky omezeně mísitelné
dvě nebo více hodnot T_g , neurčené aplikační
vlastnosti, kompatibilizátor*



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Anorganické materiály

Keramické poresní materiály

kysličníky Al, Ti, Zr, Si

*keramický prášek – suspense roztoku pojiva –
sušení – vypálení (sintering 1000 – 1800 °C)*

perovskity – BSCFO (Ba, Sr, Co, Fe, O)

La, Sr, Co, Fe

*suspense, prášek, sušení 400°C,
pražení 800°C, vypálení 1300°C,*

zeolity – přírodní, syntetické

*mřížkové struktury s centrálním atomem
Si, Al*

Kovové materiály

sintrované prášky, homogenní Pd



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vliv složení a struktury materiálu na jeho separační charakteristiku

porozita při separaci plynů

Knudsenova difuze

neporézní membránové typy

struktura materiálu – skelný/kaučukovitý stav

afinita plynu k materiálu membrány

$$P = D \cdot S$$

selektivita dělení inertních a „kondenzovatelných“ plynů



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vliv složení a struktury materiálu na jeho separační charakteristiku

selektivní vlastnosti vybraných

polymerů

anorganických materiálů



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vliv složení a struktury materiálu:

Polyimidy, polyestery, polyamidy

*rigidní dvojvalentní strukturní jednotky
stericky nemožná úplná rotace (360°)
více než 50% řetězce má strukturu aromátu*

*skelný stav polymeru
polyimidy – diaminy + dianhydridy kyselin
zvýšení sorpční selektivity - modifikace PEO
zvýšení difuzní selektivity - modifikace síťováním*



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vliv složení a struktury materiálu:

Polyacetyleny

*polydiarylacetyleny a jejich deriváty
substituované polyarylacetyleny
poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyn]*

*skelný stav polymerů = selektivita dle velikosti
molekul plynů*

polymery selektivní pro velké molekuly

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vliv složení a struktury materiálu:

Zeolity

*variace krystalické struktury
separace CO₂-CH₄ , CH₄ a uhlovodíky*

Polymerní elektrolyty

*komplexní polymerní soli Ag, Cu, Co, Fe
s PEO, PA12-PTMO, PVP, PVMK, Pebax, CA*



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Perspektivy rozvoje membrán

**chemie polymerů,
anorganických kompozitů
kovů
hybridních struktur**

**inovace technologií výroby membrán
nanotechnologie
modifikované materiály
optimalizace kvality**



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Závěry

Membrána - základní součást membránového procesu

Struktura a složení membrány určuje její efektivitu

**Rozhodující parametry - selektivita a propustnost
pro vybranou látku, částici**

Literatura:

Membránové procesy, VŠCHT 2012

**Materials Science of Membranes for Gas and Vapor
Separation, Wiley 2006**



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Děkuji za Vaši pozornost