

VYBRANÉ NOVĚJŠÍ POZNATKY O MEMBRÁNÁCH NA BÁZI POLYMERŮ PRO SEPARACI PLYNŮ A PAR

PETR SYSEL

**ÚSTAV POLYMERŮ, VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-
TECHNOLOGICKÁ V PRAZE**

Petr.Sysel@vscht.cz

**SEMINÁŘ „MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY“, PRAHA,
2. ŘÍJNA 2013**

OBSAH PŘEDNÁŠKY

- 1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY**
- 2. VLIV STRUKTURY POLYMERU NA TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI**
- 3. „MIXED MATRIX MEMBRANES“**
- 4. VÝHLED DO DALŠÍHO OBDOBÍ**

1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY

MEMBRÁNOVÉ PROCESY

□ EKONOMICKÝ A EKOLOGICKÝ ASPEKT



SEPARAČNÍ APARATURY (ZAŘÍZENÍ)

□ KLÍČOVÁ ÚLOHA **MEMBRÁNY**

MEMBRÁNY

- ANORGANICKÉ
- ORGANICKÉ (**POLYMERNÍ**)
- KOMBINOVANÉ („MIXED MATRIX MEMBRANES“)

POLYMERNÍ MEMBRÁNY

- PORÉZNÍ
- **NEPORÉZNÍ**

NEPORÉZNÍ POLYMERNÍ MEMBRÁNY

ROZPUSTNOSTNĚ – DIFUZNÍ MECHANIZMUS DĚLENÍ

□ VLIV SORPČNÍHO (S_X) A DIFUZNÍHO (D_X) KOEFICIENTU MÉDIA X ZÁKLADNÍ PARAMETRY



PROPUSTNOST



KOEFICIENT PROPUSTNOSTI P_X
($\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)

▪ $P_X = D_X \cdot S_X$

□ DĚLICÍ SCHOPNOST (IDEÁLNÍ SELEKTIVITA) α

$$\alpha = P_{X1}/P_{X2}$$

KLÍČOVÝ PROBLÉM

□ VZTAH MEZI PROPUSTNOSTÍ A SELEKTIVITOU

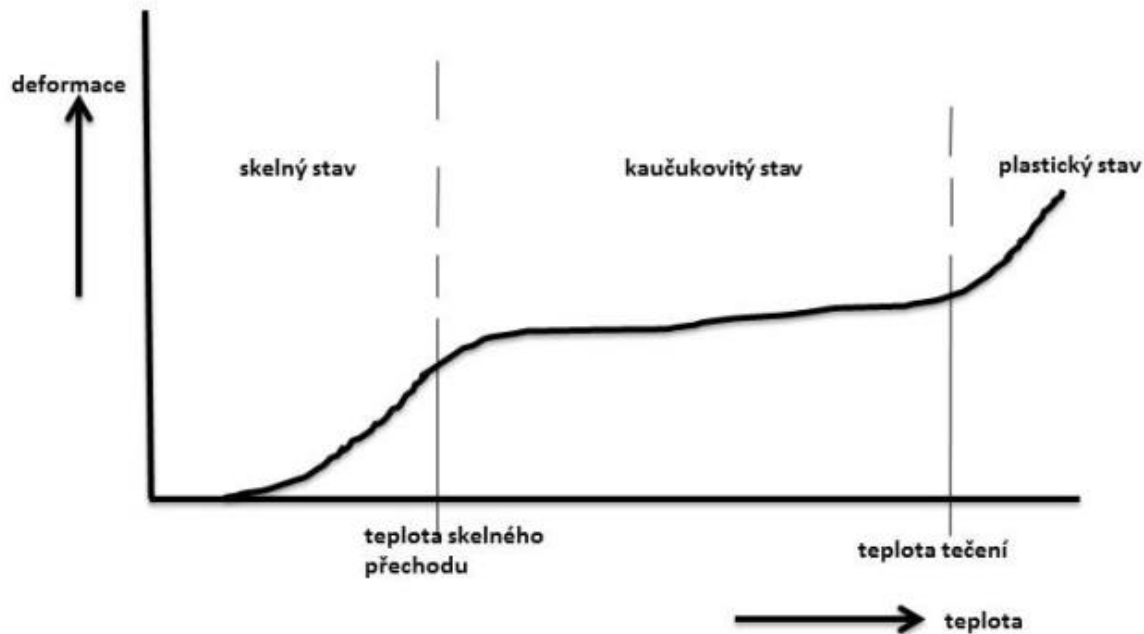
NEPORÉZNÍ POLYMERNÍ MEMBRÁNY

□ CELKOVÁ ODOLNOST

- DLOUHODOBÁ TEPLOTNÍ ODOLNOST VĚTŠINY POLYMERŮ NEPŘEVYŠUJE 150 °C, MODUL V TAHU 3 GPa A PEVNOST V TAHU 200 MPa

□ PROPUSTNOST A SELEKTIVITA vs STRUKTURA

- TERMO-MECHANICKÁ KŘIVKA



POLYMERNÍ MEMBRÁNY V PRAXI

□ VÝCHOZÍ POLYMERY

- ACETÁT CELULOSY
- POLYIMIDY
- POLYSULFONY
- POLYSILOXANY
- ...

□ APLIKACE:

- DĚLENÍ VZDUCHU
- ČIŠTĚNÍ ZEMNÍHO PLYNU
- ZISK VODÍKU ZE SMĚSÍ
- RECYKLACE TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK
- ...

BERNARDO P., et al.: IND. ENG. CHEM. RES. 48, 4638 (2009).

CESTY KE ZLEPŠENÍ SOUČASNÉHO STAVU

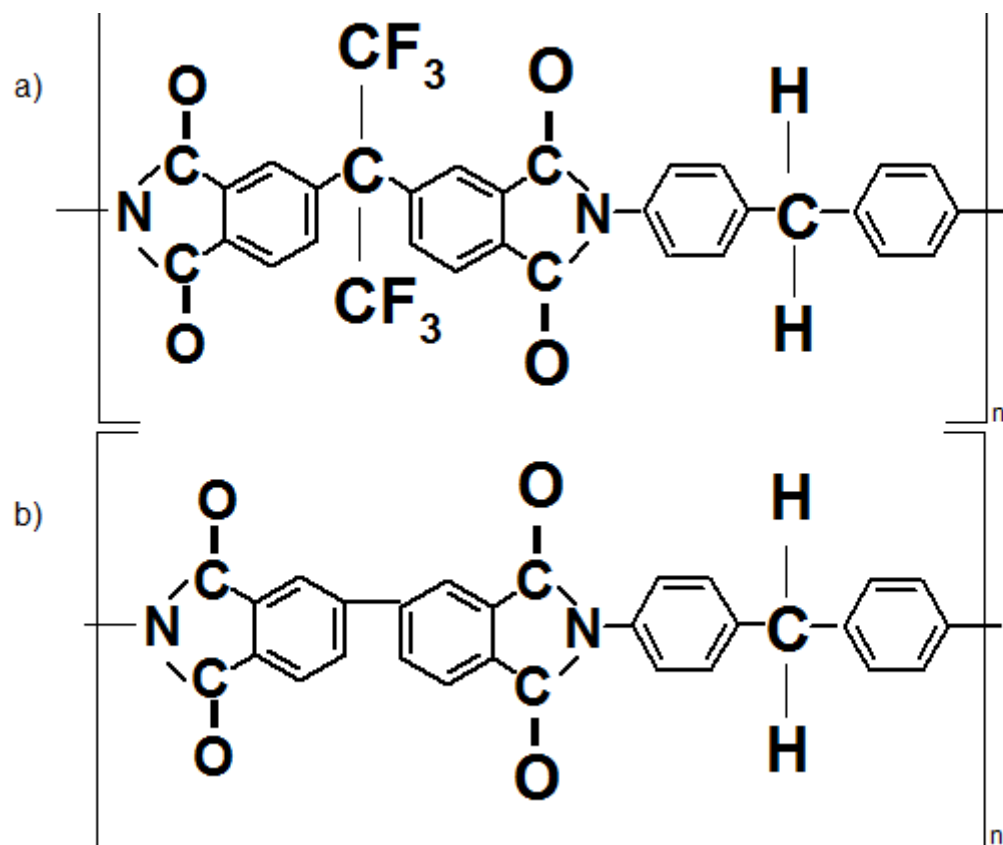
- (VÝRAZNÉ) OVLIVNĚNÍ POLYMERNÍ STRUKTURY
 - PŘÍDAVEK VHODNÝCH PŘÍRAD (ADITIV) DO
POLYMERNÍ MATRICE
 - KOMBINACE OBOU PŘÍSTUPŮ
-
- GEOMETRIE (TLOUŠŤKA, PLOCHA) MEMBRÁNY

2. VLIV STRUKTURY POLYMERU

- ❑ OBMĚNA MONOMERNÍ BÁZE**
- ❑ MONOMERY „ŠITÉ NA MÍRU“**
- ❑ VYSOCE VĚTVENÉ POLYMERY**
- ❑ TERMICKÁ TRANSFORMACE POLYMERNÍHO PREKURZORU**

OBMĚNA MONOMERNÍ BÁZE

□ POLYIMIDY



KOEFICIENT
PROPUSTNOSTI
(Barrer)

SELEKTIVITA
 O_2/N_2

O_2

N_2

3,15

0,563

5,6

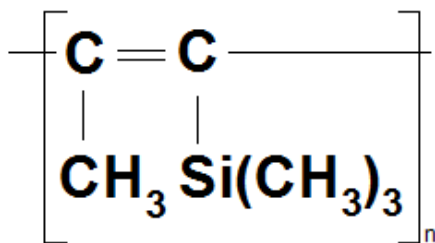
0,208

0,030

6,9

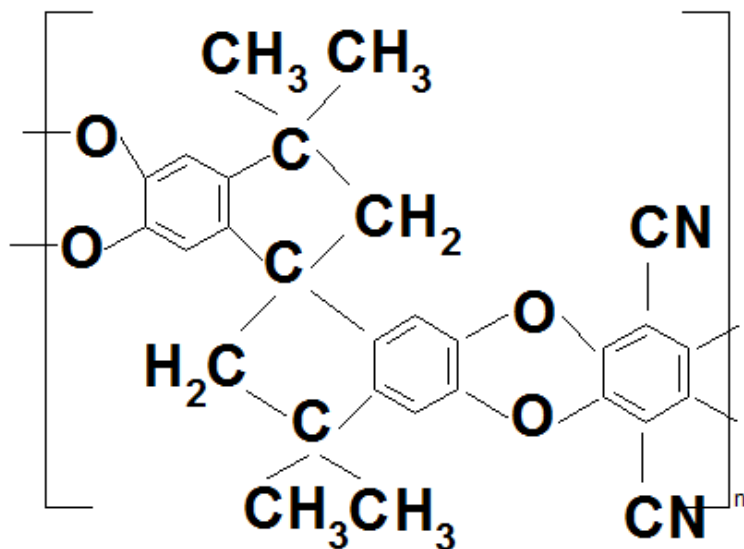
HIRAYAMA Y., et al.: J. MEMBR. SCI. 111, 169 (1996).

MONOMERY „ŠITÉ NA MÍRU“



□ POLY(1-TRIMETHYLSILYL-1-PROPYN)

$P_{\text{O}_2} = 6100$ Barrer, $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 2$



□ PIM-1
(POLYMERS OF INTRINSIC
MICROPOROSITY)

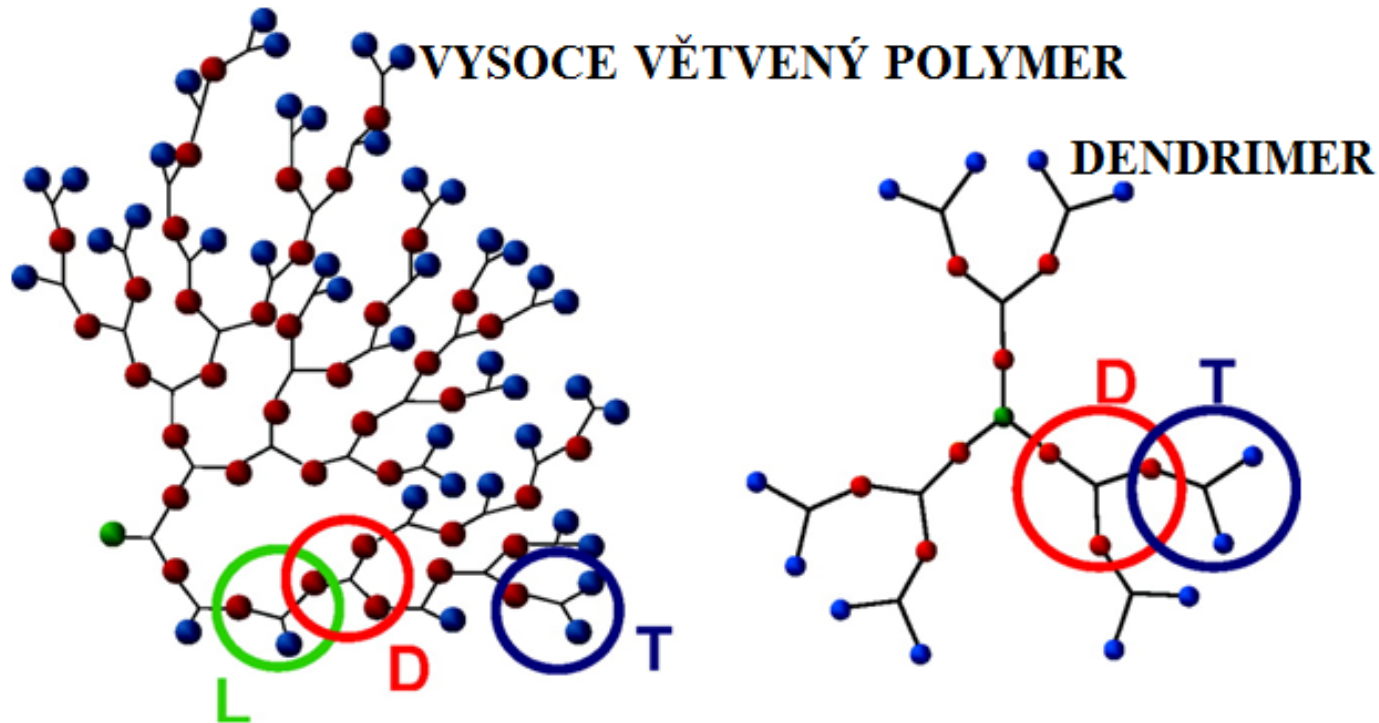
$P_{\text{O}_2} = 350 - 400$ Barrer, $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 4$

NAGAI K., et al.: PROG. POLYM. SCI. 26,721 (2001).

McKEOWN N.B., et al.: CHEM. EUR. J. 11, 2610 (2005).

ARCHITEKTURA POLYMERNÍCH ŘETĚZCŮ

- LINEÁRNÍ, VĚTVENÉ, SÍŤOVANÉ
- **VYSOCE VĚTVENÉ** (HYPERVĚTVENÉ, S VYSOKÝM STUPNĚM VĚTVENÍ (DB))

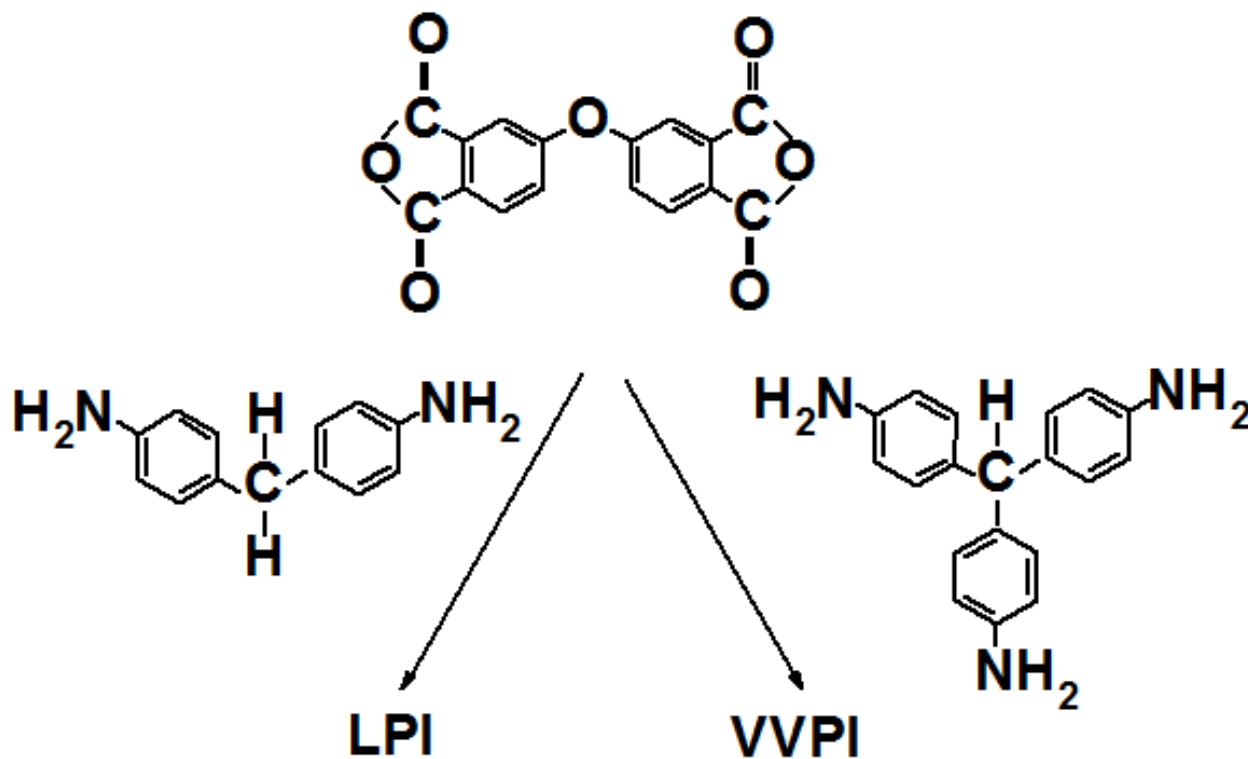


○ **DENDRITICKÁ (D), LINEÁRNÍ (L), TERMINAČNÍ (T) JEDNOTKA**

VOIT B. I., et al.: CHEM. REV. 109, 5924 (2009).

VYSOCE VĚTVENÉ POLYIMIDY

MONOMERY PRO PŘÍPRAVU VYSOCE VĚTVENÉHO (VVPI) A „SROVNÁVACÍHO“ LINEÁRNÍHO (LPI) POLYIMIDU



SYSEL P, et al.: E-POLYMERS, no. 081, 10 pp. (2009).

VYSOCE VĚTVENÉ POLYIMIDY

TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI PRO PLYNY

KOEFICIENT PROPUSTNOSTI P_x
(Barrer)

SELEKTIVITA

H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
8,93	2,37	0,49	0,079	6,2	113	30

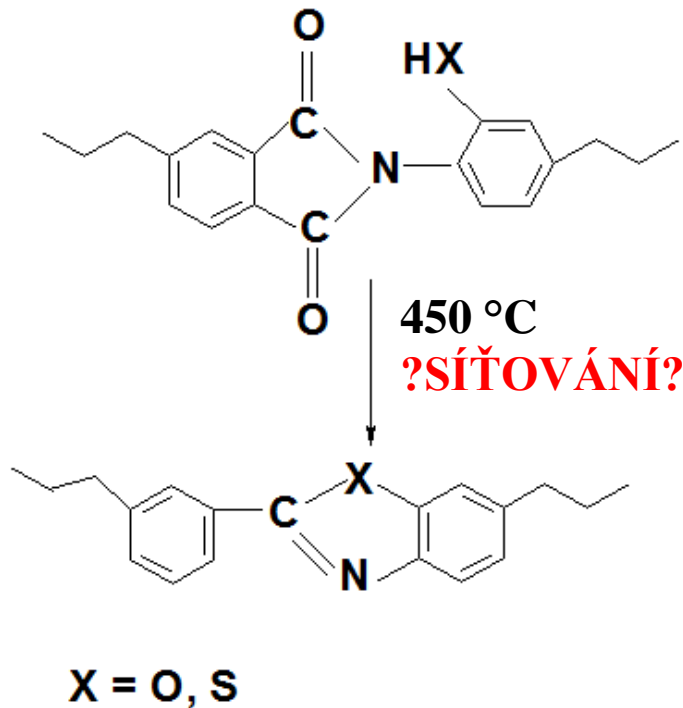
□ POROVNÁNÍ S LINEÁRNÍM POLYIMIDEM

4,03	0,57	0,20	0,033	6,0	123	17
------	------	------	-------	-----	-----	----

FRIESS K., SYSEL P., et al.: DESAL.&WATER TREAT. 14, 165 (2010).

TERMICKÁ TRANSFORMACE POLYMERNÍHO PREKURZORU

□ TRANSFORMACE POLYIMIDŮ NA POLYBENZOXAZOLY (POLYBENZTHIAZOLY)



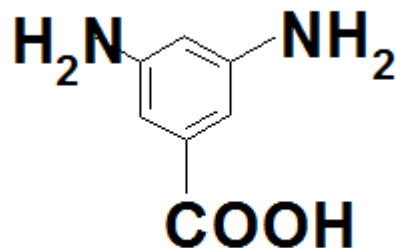
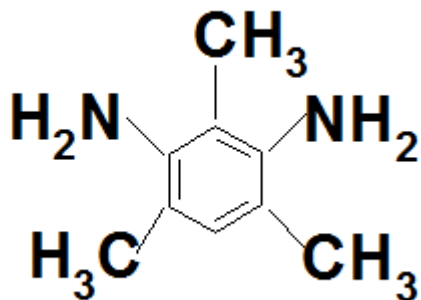
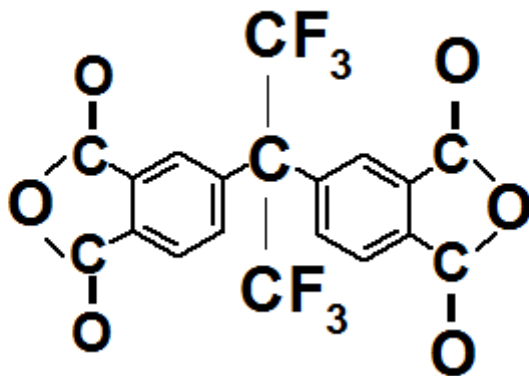
$$P_{\text{O}_2} = 2 \text{ Barrer}, \alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 7$$

$$P_{\text{CO}_2} = 10, \alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 100$$

$$P_{\text{O}_2} = 200 \text{ Barrer}, \alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 4$$

$$P_{\text{CO}_2} = 800, \alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 80$$

PLASTIFIKACE MEMBRÁN



3,5-DIAMINO BENZOOVÁ KYSELINA UMOŽŇUJE ZESÍŤOVÁNÍ KOPOLYMERU

PŮSOBENÍ 20 h/5MPa CO₂

NEZESÍŤOVANÝ: NÁRŮST KOEFICIENTU PROPUSTNOSTI CO₂ O 120%;

ZESÍŤOVANÝ: 8%

Qiu W., et al.: MACROMOLECULES 44, 6046 (2011).

3. „MIXED MATRIX MEMBRANES“

- PROBLÉMY SPOJENÉ S PŘÍPRAVOU**
- INTERPRETACE VÝSLEDKŮ**
- VYSOCE VĚTVENÉ POLYIMIDY OBSAHUJÍCÍ
MESOPORÉZNÍ OXID KŘEMIČITÝ**

VYSOCE VĚTVENÉ POLYIMIDY (VVPI) OBSAHUJÍCÍ MESOPORÉZNÍ OXID KŘEMIČITÝ (M-SiO₂)

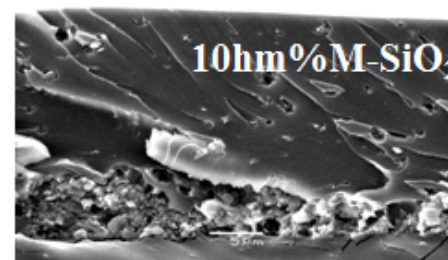
M-SiO₂ (MCM-41)

VELIKOST ČÁSTIC 1 μm, **PRŮMĚR PÓRŮ 2,5 nm**

MATERIÁL	KOEFIČIENT PROPUSTNOSTI (Barrer)		SELEKTIVITA	DIFUZNÍ KOEFIČIENT 10 ¹⁴ .(m ² .s ⁻¹)	
	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	O ₂	N ₂
VVPI	0,49	0,079	6,2	38	46
VVPI+10 hm%M-SiO ₂	0,28	0,03	9,3	21	16

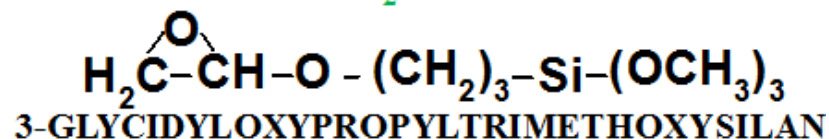
$$P_c = P_{PI}[(1-\phi_{SiO_2})/(1+0,5\phi_{SiO_2})]$$

*SYSEL P., et al. DESAL. & WATER TREAT.
34, 211 (2011)*



VVPI OBSAHUJÍCÍ M-SiO₂

SPOJOVACÍ ČINIDLO (SČ)



MATERIÁL	KOEFIČIENT PROPUSTNOSTI (Barrer)		SELEKTIVITA	DIFUZNÍ KOEFIČIENT 10 ¹⁴ .(m ² .s ⁻¹)	
	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	O ₂	N ₂
VVPI	0,49	0,079	6,2	38	46
VVPI+16 hm%M-SiO ₂	0,47	0,054	8,7	41	33
VVPI+20 hm%M-SiO ₂ +SČ	0,99	0,108	9,2	374	162

$$D_{KN,X} \sim 1/(M_X^{0,5})$$

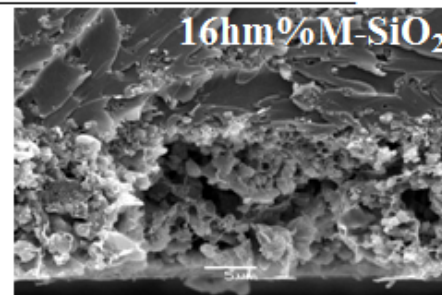
M_X ... MOLÁRNÍ HMOTNOST

$$D_X = (f.\lambda^2)/6$$

f...FREKVENCE PŘESKOKU, λ...DÉLKA

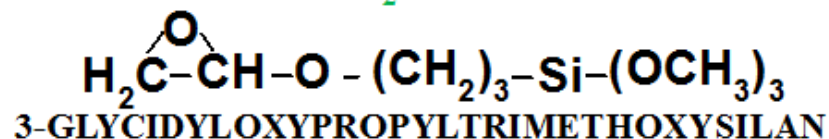
PŘESKOKU

SYSEL P, et al.: DESAL.& WATER TREAT. 34, 211 (2011).



VVPI OBSAHUJÍCÍ M-SiO₂

SPOJOVACÍ ČINIDLO (SČ)



MATERIÁL	KOEFIČIENT PROPUSTNOSTI (Barrer)		SELEKTIVITA	DIFUZNÍ KOEFIČIENT 10 ¹⁴ .(m ² .s ⁻¹)	
	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	O ₂	N ₂
VVPI	0,49	0,079	6,2	38	46
VVPI+16 hm%M-SiO ₂	0,47	0,054	8,7	41	33
VVPI+20 hm%M-SiO₂+SČ	0,99	0,108	9,2	374	162

$$D_{KN,X} \sim 1/(M_X^{0,5})$$

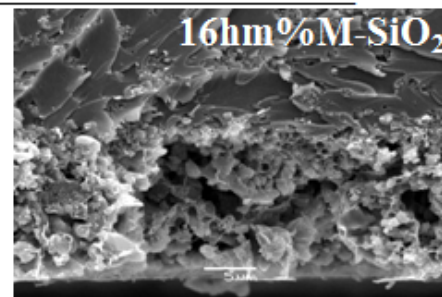
M_X ... MOLÁRNÍ HMOTNOST

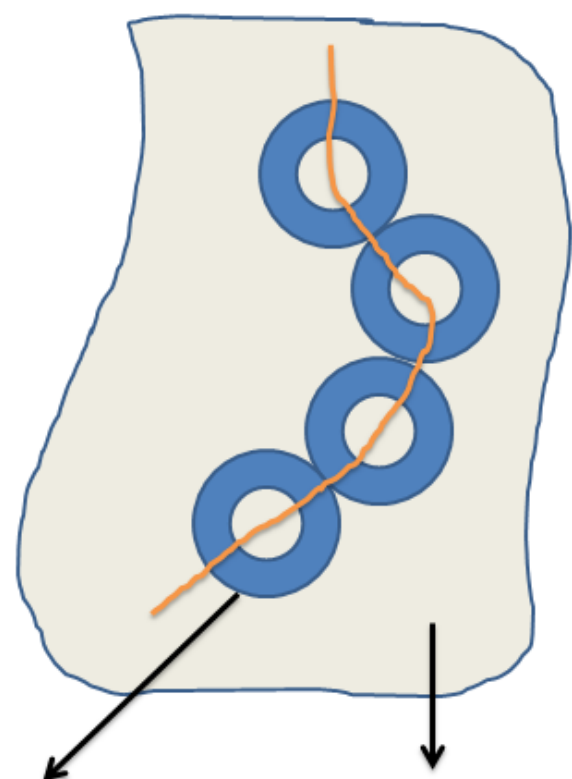
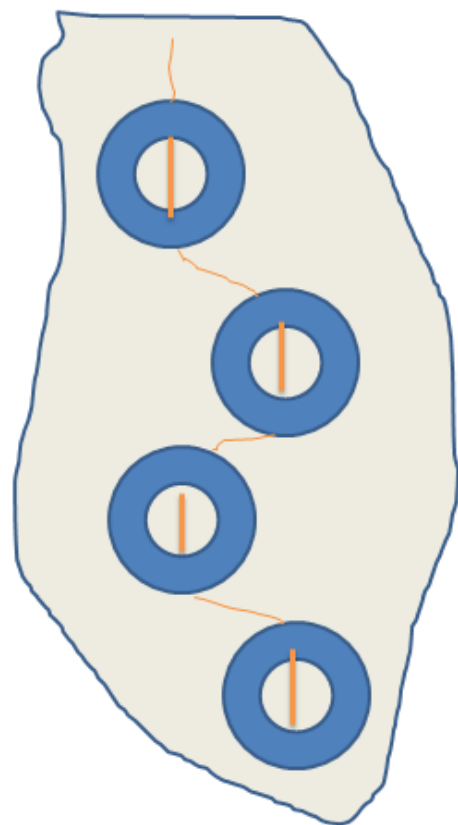
$$D_X = (f \cdot \lambda^2) / 6$$

f...FREKVENCE PŘESKOKU, λ...DÉLKA

PŘESKOKU

SÝSEL P, et al.: DESAL.& WATER TREAT. 34, 211 (2011).

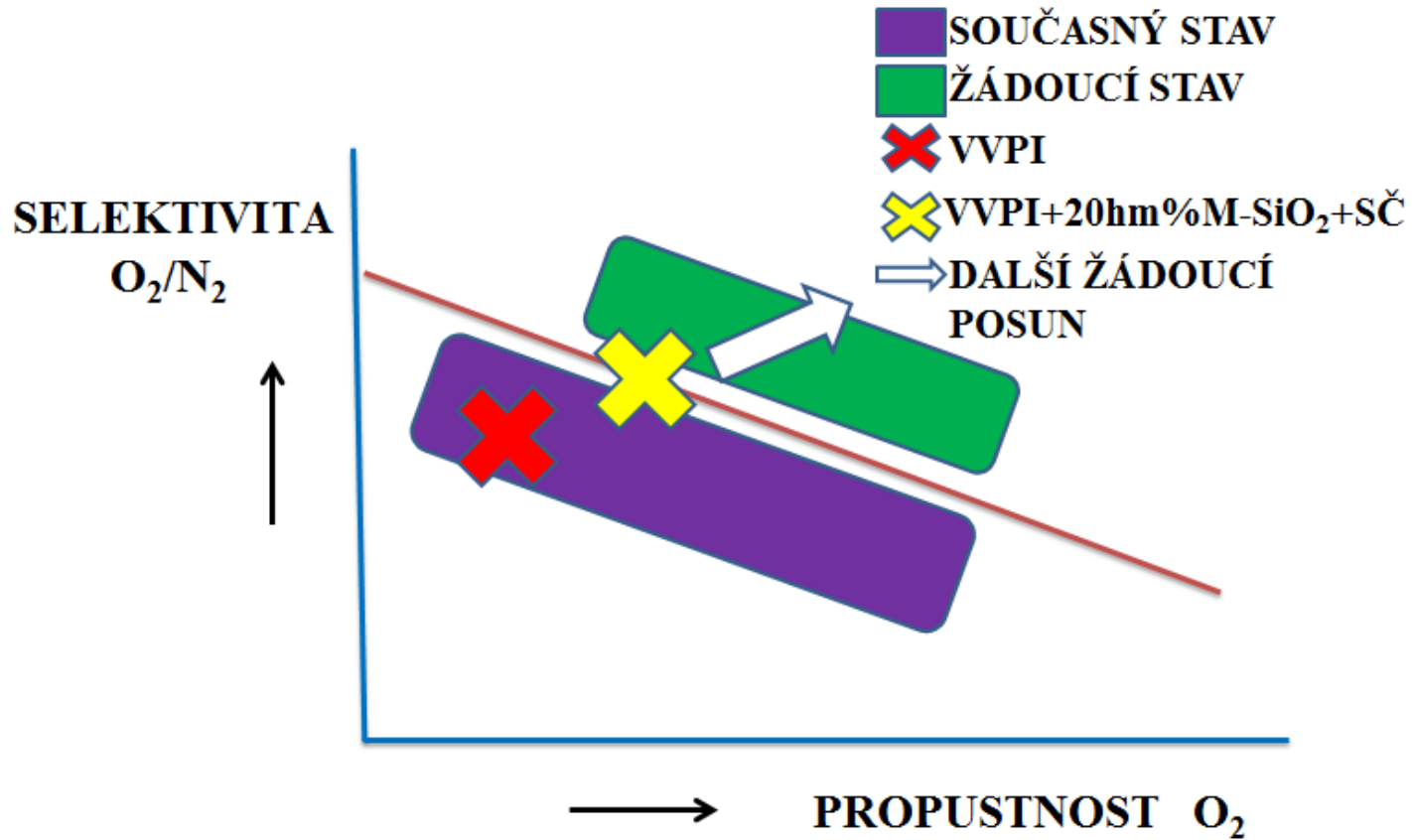




**MCM-41
(PROPUSTNĚJŠÍ FÁZE)**

**POLYIMID (MÉNĚ
PROPUSTNÁ FÁZE)**

KONFRONTACE S LITERÁRNÍMI DATY



ROBESON L. M.: J. MEMBR. SCI. 320, 390 (2008).

4. VÝHLED DO DALŠÍHO OBDOBÍ

□ STRUKTURNÍ ASPEKTY

- **CO NEJEDNODUŠŠÍ STRUKTURA MATERIÁLU PŘI ZAJIŠTĚNÍ JEHO POTŘEBNÉ STABILITY A TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ**
 - **USNADNĚNÝ TRANSPORT MÉDIA (INTERAKCE MEZI AMINOSKUPINAMI NA POLYMERU A OXIDEM UHLIČITÝM)**
ZHANG Y., et al.: INTERNATIONAL JOURNAL OF GREENHOUSE CONTROL 12, 84 (2013)

□ „MIXED MATRIX MEMBRANES“

Například hlubší studium:

- **MMM NA BÁZI MOF („METAL-ORGANIC FRAMEWORK“)**
CARO J.: CURRENT OPINION IN CHEMICAL ENGINEERING 1, 77 (2011).
- **POLYMERNÍ MATRICE OBSAHUJÍCÍ MAGNETIZOVATELNÁ ADITIVA (KYSLÍK/DUSÍK)**
MURALI R. S., et al.: SEPARATION AND PURIFICATION REVIEWS 42, 130 (2013).

PODĚKOVÁNÍ

□ **STUDENTI A SPOLUPRACOVNÍCI Z ÚSTAVŮ VŠCHT
PRAHA**

□ **SPOLUPRACOVNÍCI Z ÚSTAVŮ AV ČR, v.v.i.**

□ **ZAHRANIČNÍ SPOLUPRACOVNÍCI**

□ **GA ČR P106/12/0569**