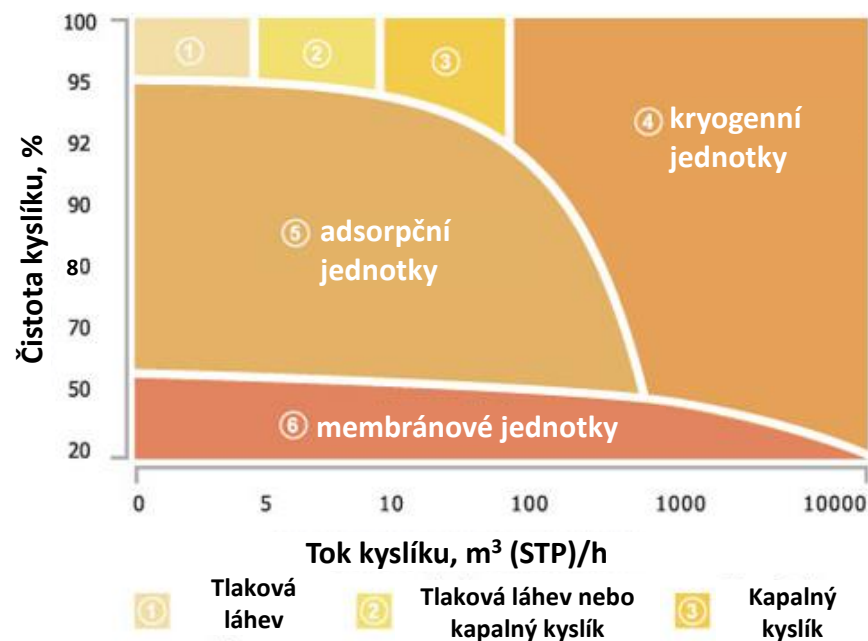
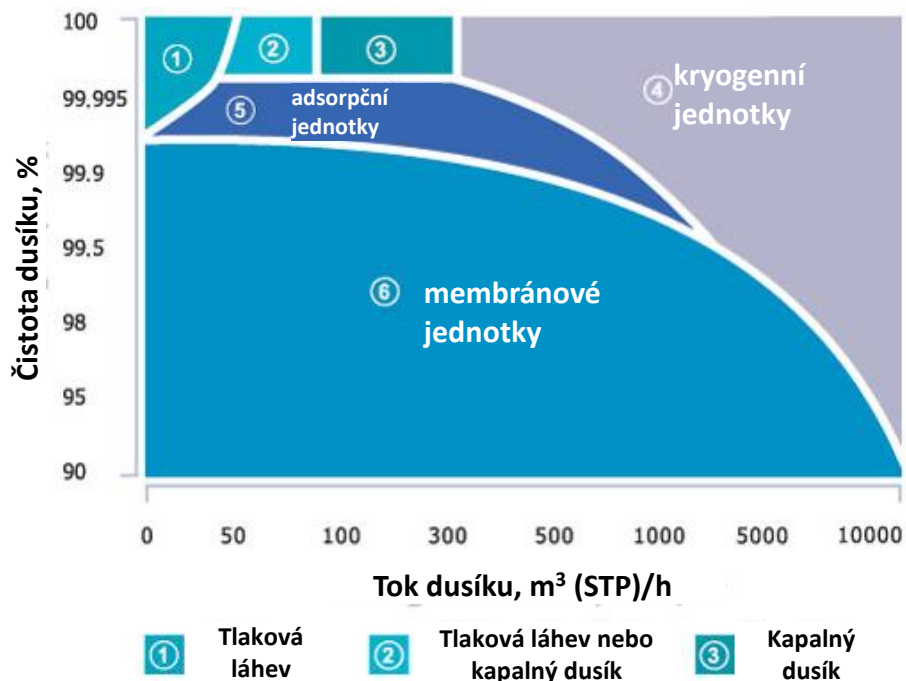


Průmyslová separace plynů



Membránové jednotky:

- Výhody:**
- nízké investiční a provozní náklady
 - nedochází k fázové přeměně složek
 - vysoká spolehlivost
 - kompaktní rozměry, mobilita

Nevýhody: - membránové jednotky nejsou vhodné pro přípravu vysoce čistých plynů

Membrane gas separation

- **Transport mechanism:** solution/diffusion
- **Driving force:** partial pressure difference
- **Selective materials:** cellulose acetate, polysulfone, polyimides, polyaramides, polyphenyleneoxide, polydimethylsiloxane
- **Applications:**
 - hydrogen removal from ammonia purge streams
 - nitrogen production from air
 - removal of CO₂ from natural gas
 - dehydration of gas streams
 - separation of organic vapors from air

 - high selectivity
 - high flux
 - stability to all feed components
 - mechanical stability
 - low manufacturing costs
 - long lifetime



Rozdělení membrán

Dle původu:

▣ Přírodní

organické

anorganické

▣ Syntetické

hybridní (kompozitní materiály)

organické (polymerní)

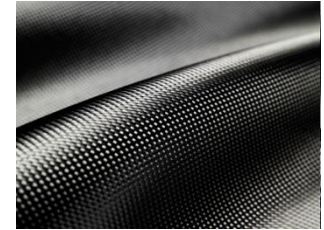
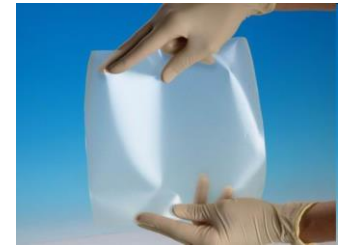
Dle materiálu:

▣ Polymerní

▣ Uhlíkové

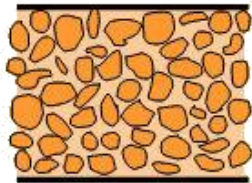
▣ Keramické

▣ Kovové

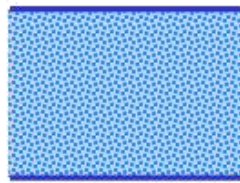


Dle „morfologie“:

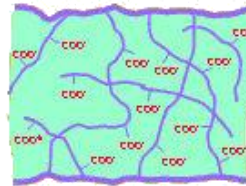
Isotropní membrány



Mikroporézní



Neporézní,
homogenní



S elektrickým
nábojem

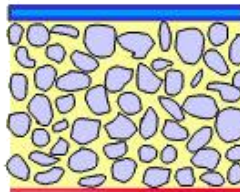


S cylindrickými póry

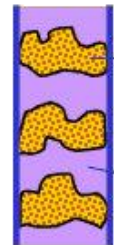
Anisotropní membrány



Integrální
membrána dle
Loeba-Sourirajana



Kompozitní
membrána



kapalina

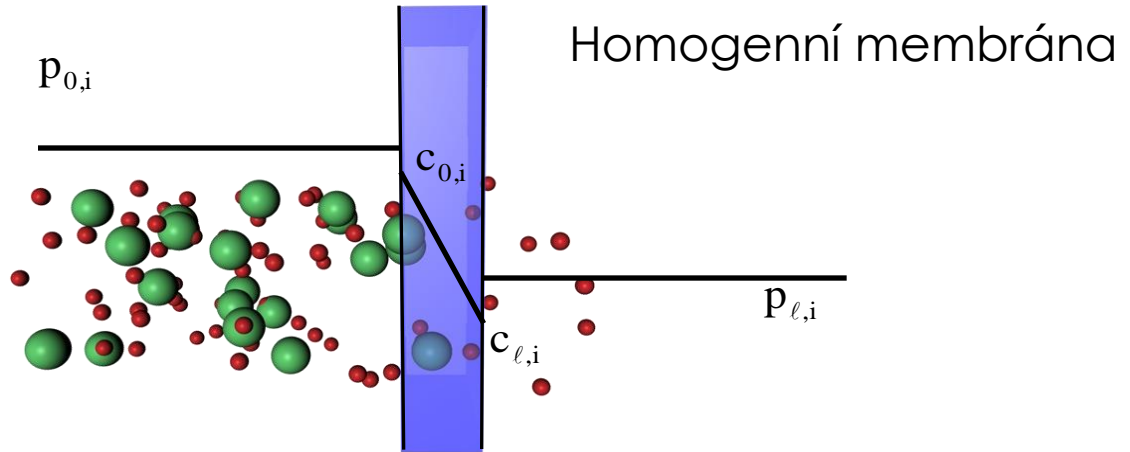
Polymerní
matrice

Ukotvené kapalné
membrány

Transport plynů a par v polymerech

Mechanismus:
rozpuštění-difuze

(předpoklad: ideální plyn)



Tok: $J = -D \frac{dc}{dx}$

I. Fickův zákon

$$J_i = \frac{D_i (c_{0,i} - c_{l,i})}{l} \quad [\text{ustálený stav}], [D_i]$$

$$c_i = S_i \cdot p_i$$

Henryho zákon

Koeficient propustnosti:

$$P_i = D_i \cdot S_i$$

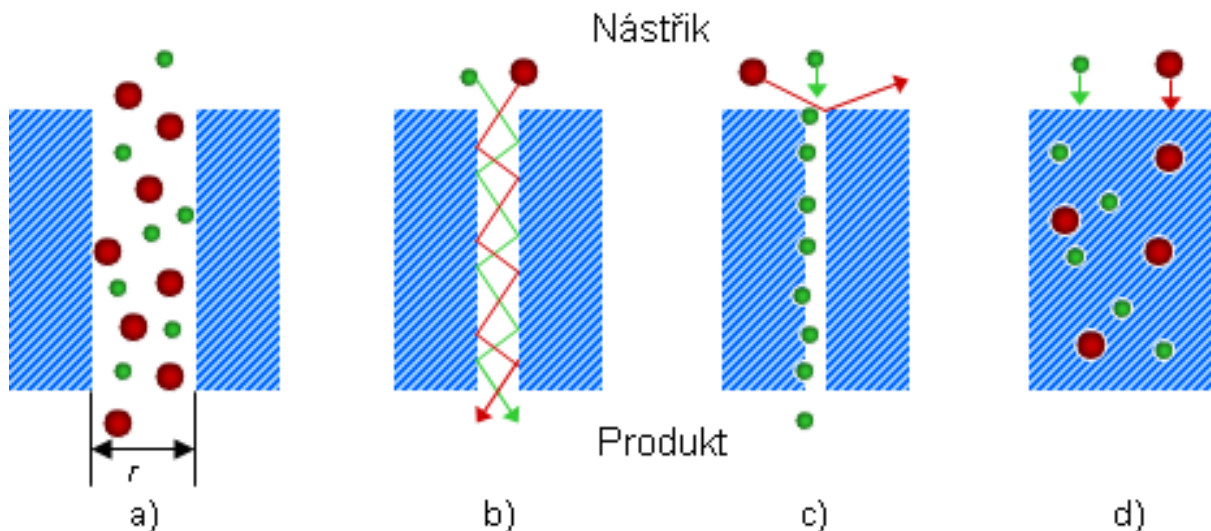
$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{0,i} - p_{l,i})}{l} = \frac{P_i (p_{0,i} - p_{l,i})}{l} = \frac{P_i}{l} \Delta p_i$$

$$\alpha_{i/j \text{ ideal}} = \frac{P_i}{P_j}$$

Ideální selektivita

Fyzikální jednotka: $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2 \text{s cmHg}} \right) = 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3(\text{STP})\text{m}}{\text{m}^2 \text{s Pa}} = 3,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{s Pa}}$

Transport plynu v porézních membránách



viskózní tok

Knudsenův tok

molekul. sítování,
povrchová difuze

sorpce-difuze

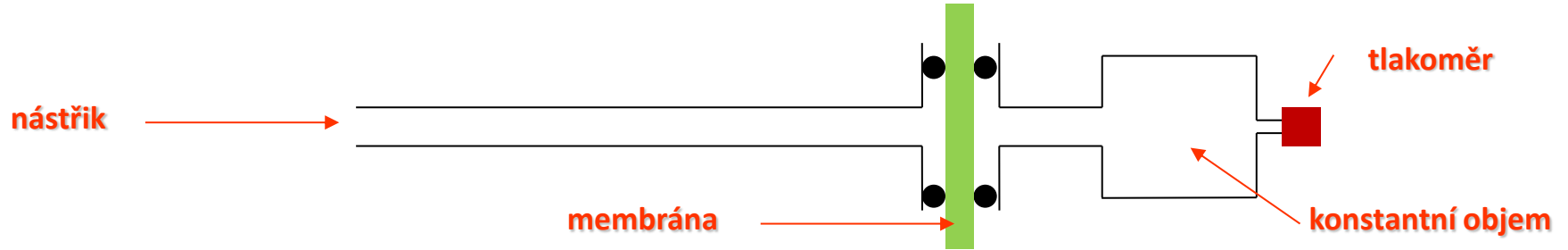
Knudsenův tok – nepřímo úměrný druhé odmocnině molární hmotnosti plynu

$$J_{\text{knud}} = \frac{8r(p_1 - p_2)}{3L\sqrt{2\pi MRT}}$$

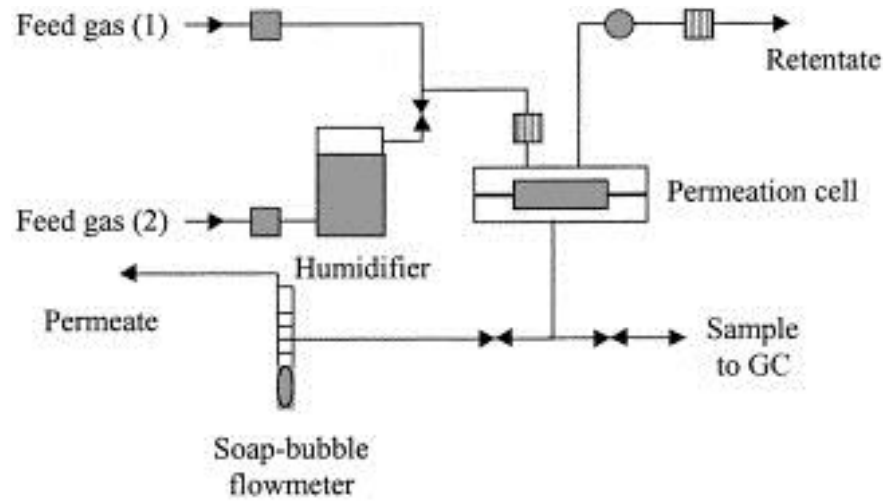
Dvojice plynů	Ideál. Selektivita
H ₂ /N ₂	3,73
H ₂ /CO	3,73
H ₂ /H ₂ S	4,11
H ₂ /CO ₂	4,67
H ₂ /SO ₂	5,64
N ₂ /O ₂	1,07
O ₂ /CO ₂	1,17

Měření transportních vlastností pro plyny

Statická cela s konstantním objemem: - měří se nárůst tlaku v konstantním objemu



Dynamická cela: - měří se objemový průtok a složení plynů ve směsi



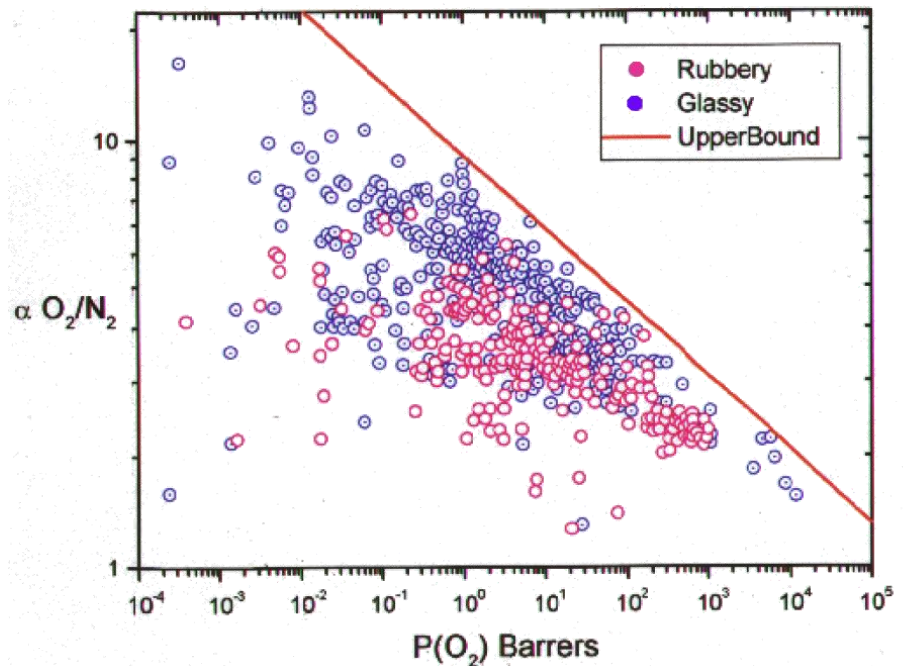
■ : Mass flow controller, ▤ : Mass flow meter

● : Back pressure regulator

Transportní vlastnosti polymerů pro plyny využívaných v průmyslu

Polymer	Permeability 30°C (Barrer)*				Selectivity		
	H2	N2	O2	CO2	H2/N2	O2/N2	CO2/N2
Acetát celulosy	2.63	0.21	0.59	6.3	12.52	2.81	30.00
Polydimethylsiloxan	550	250	500	2700	2.20	2.00	10.80
Polymid (Matrimid)	28.1	0.32	2.13	10.7	87.81	6.66	33.44
Polymethylpenten	125	6.7	27	84.6	18.66	4.03	12.63
Polyfenyleneoxid	113	3.81	16.8	75.8	29.66	4.41	19.90
Polysulfon	14	0.25	1.4	5.6	56.00	5.60	22.40

* 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ s cmHg}$



Faktory ovlivňující transport plynů v polymerních membránách

- ▣ **Vliv vlastností penetrantu (plynu) na rozpustnost a difuzi v polymerech**
- ▣ Vliv polaritu (jak penetrantu tak polymeru)
- ▣ Vliv teploty (obecně s teplotou permeabilita roste)
- ▣ Vliv tlaku (permeability většiny inertních plynů s rostoucím tlakem klesá)
- ▣ **Vliv velikosti volného objemu polymeru** (s rostoucím volným objemem se propustnost plynů zvyšuje)
- ▣ **Vliv pohyblivosti polymerních řetězců** (s rostoucí pohyblivostí polymerních řetězců se propustnost plynů zvyšuje)
- ▣ Vliv krystalinity (krystalická fáze se separace plynů neúčastní, je nežádoucí)
- ▣ Vliv síťování (se zvyšující se síťovou hustotou propustnost plynů klesá)
- ▣ Vlivy způsobu zpracování, tepelné historie a stárnutí polymeru
- ▣ Vliv molární hmotnosti (se snižujícím se průměrem molárních hmotností propustnost pro plyny roste)

Moderní polymerní materiály pro separaci plynů

- **Polymery s velmi vysokým volným objemem**

Polymer	PVO (%)	P_{O_2} (Barrer)	$\alpha(O_2/N_2)$
PTMSP	32-34	6100	1,8
PMP	28	2700	2,0
Teflon AF 2400	33	1600	2,0
PIM-1	22-24	370	4,0
PIM-7		190	4,5

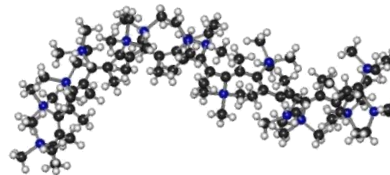
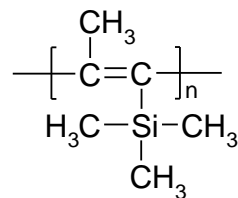
PTMSP poly(trimethylsilyl-1-propyn)

(PMP) poly(4-methyl-2-pentyn)

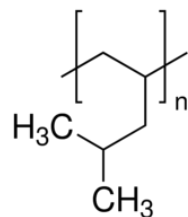
AF 2400 rozpustný perfluorovaný polymer na bázi Teflonu)

PIM – Polymery s vnitřní mikroporozitou

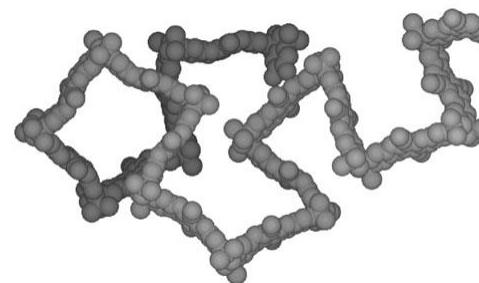
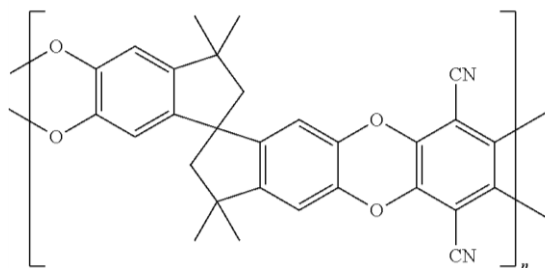
PTMSP



PMP

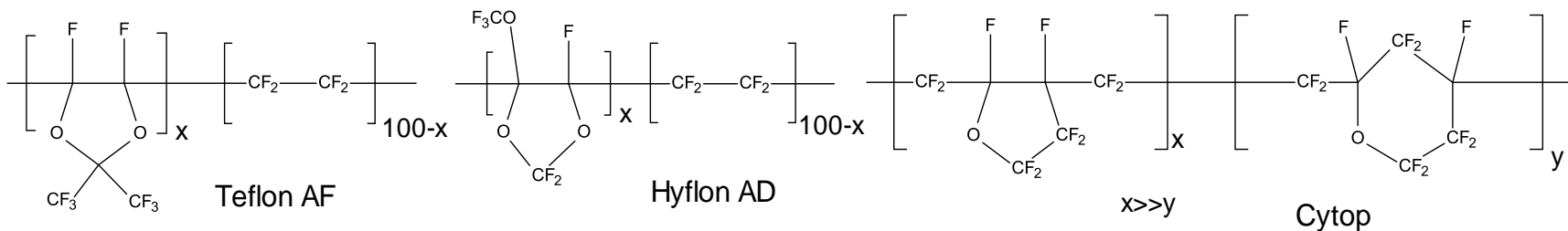


PIM-1



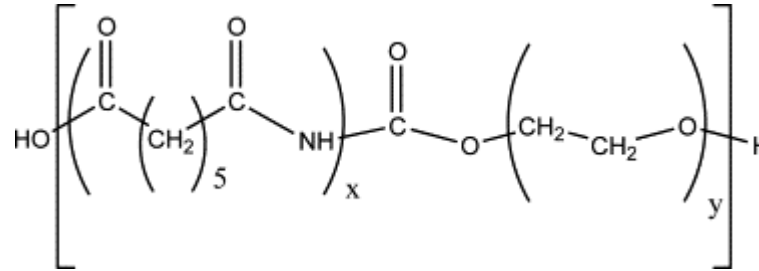
Perfluorované polymery:

- dobrá filmotvornost, chemická a termická odolnost, nízká botnavost



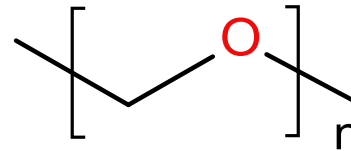
Membrány s vysokými rozpustnostními selektivitami

PEBAX



Polyether block amide

poly(ethylenoxid) (PEO)



Membrány s usnadněným transportem

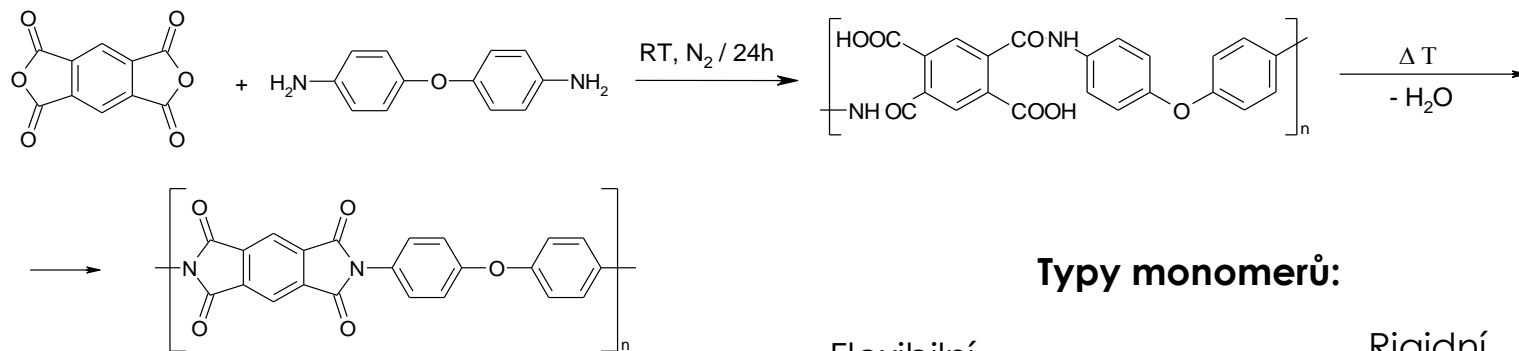
- (1) imobilizované kapalně membrány
- (2) iontově výměnné membrány
- (3) disperze polymer/kov
- (4) modifikované polymerní membrány.

Klíčovým faktorem pro využití usnadněného transportu je nalezení vhodného nosiče s dostatečnou afinitou k dané penetrující složce, který je možné technologicky zabudovat do funkční membrány

Polyimidy (PI)

- ▣ Nejčastěji se připravují polyreakcí aromatických dianhydridů a aromatických diaminů
- ▣ Polyimidy vykazují velmi dobrou chemickou, termickou a mechanickou odolnost
- ▣ Polyimidy nacházejí uplatnění zejména v elektrotechnice, mikroelektronice, leteckém průmyslu a kosmonautice
- ▣ Polyimidy vykazují velmi zajímavé transportní vlastnosti pro plyny, proto se používají jako materiály pro přípravu separačních membrán

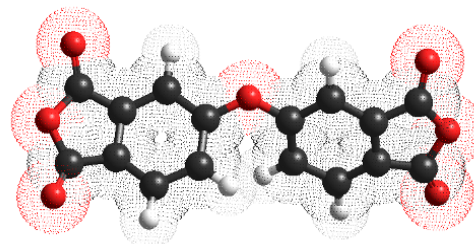
Příklad přípravy lineárních polyimidů:



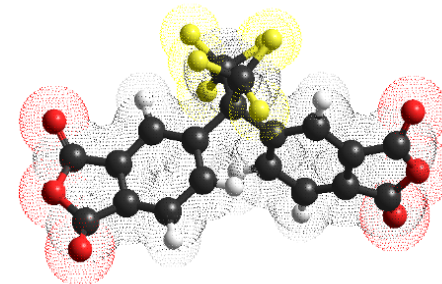
Typy monomerů:

Flexibilní

Rigidní

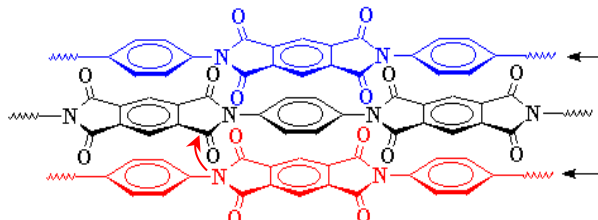


(ODPA)

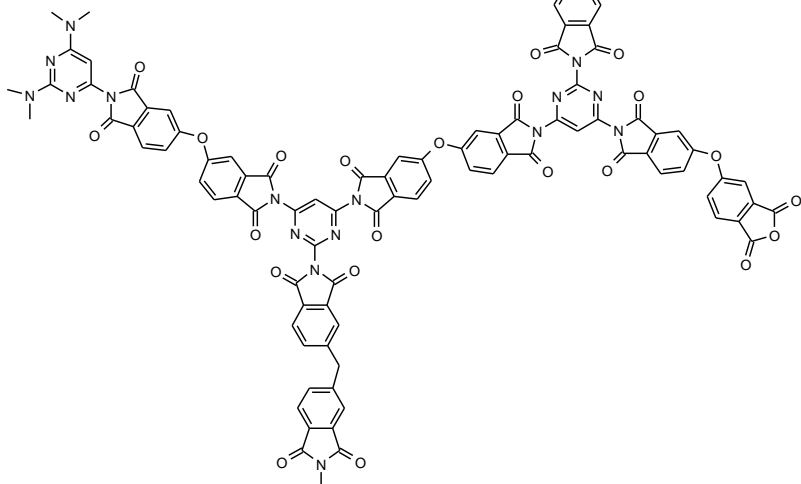


(6FDA)

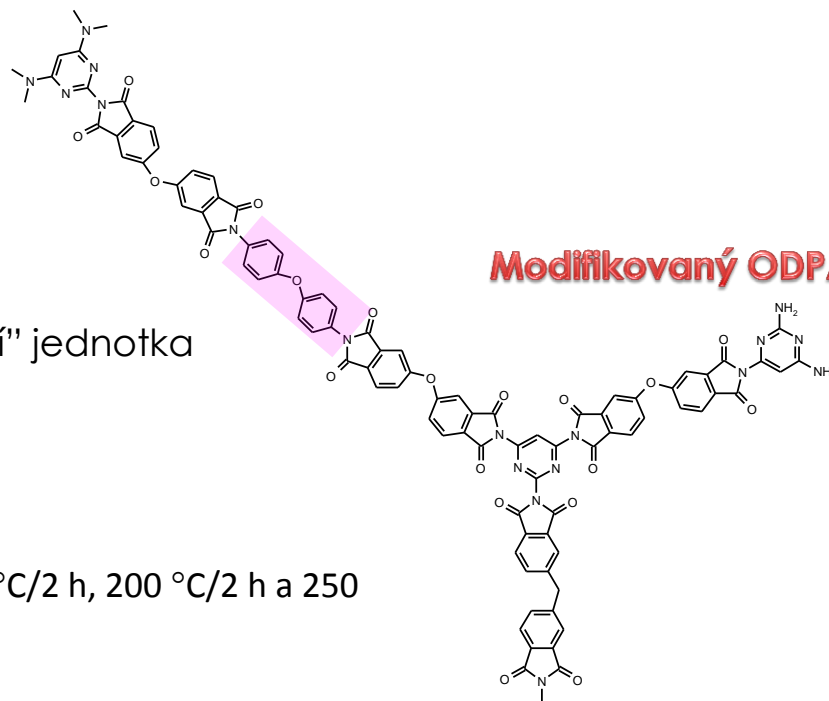
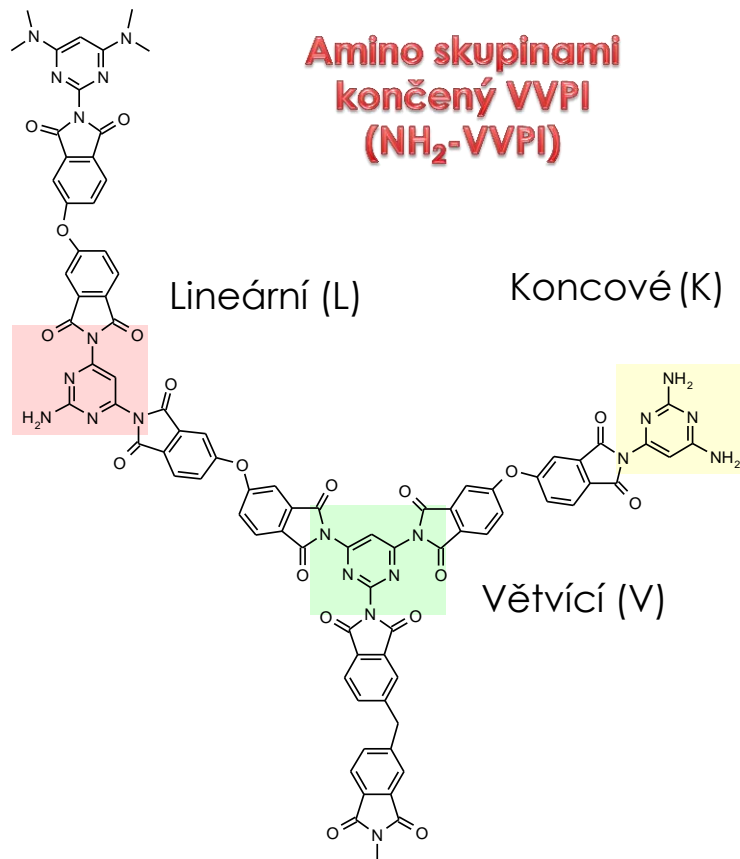
Akceptor-donor komplex



Anhydridovými skupinami končený VVPI (ANH-VVPI)



Amino skupinami končený VVPI (NH₂-VVPI)



ODA "lineární" jednotka

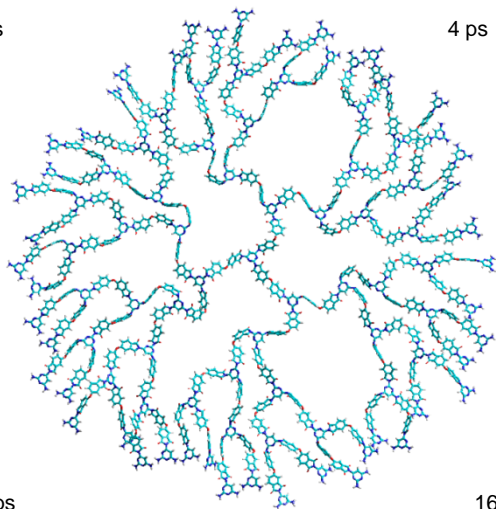
Modifikovaný ODA-TAP-ODA NH₂-VVPI

Průběh termické imidizace:

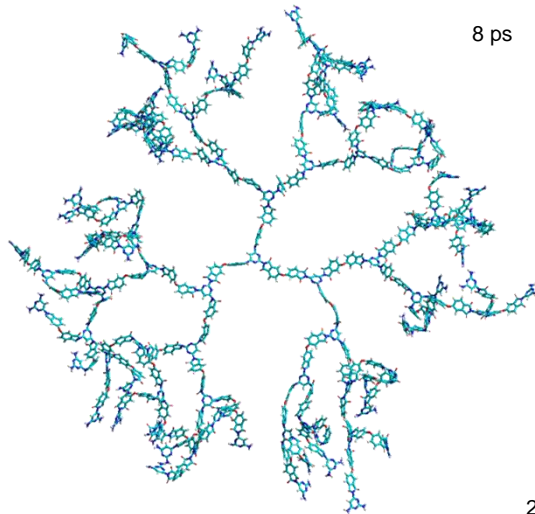
100 °C/3 h, 125 °C/3 h, 150 °C/2 h, 200 °C/2 h a 250 °C/1 h.

Simulace molekulární dynamiky VVPI

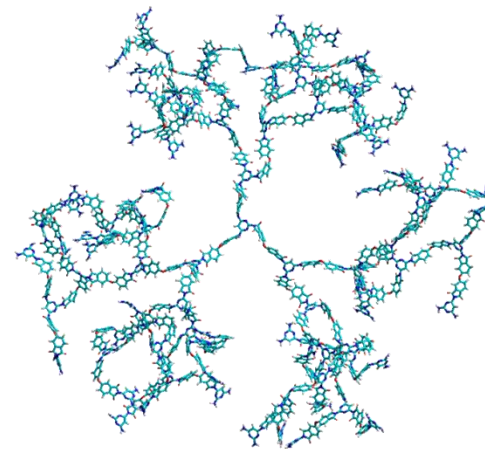
0 ps



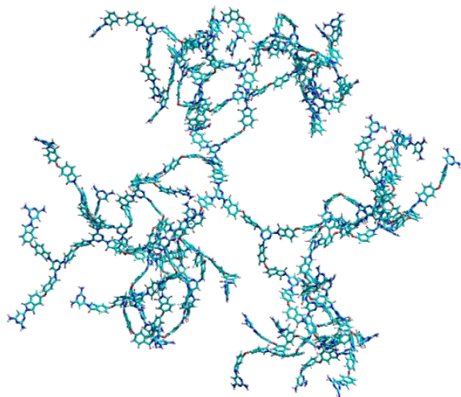
4 ps



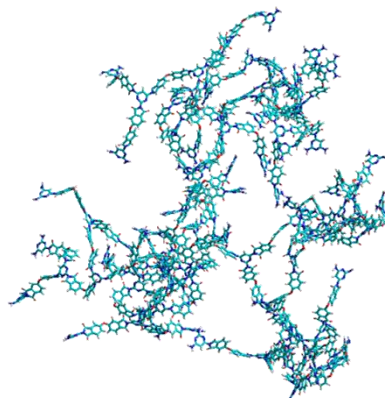
8 ps



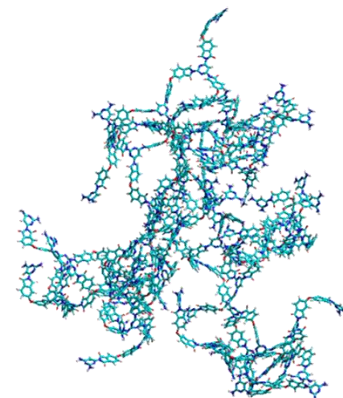
12 ps



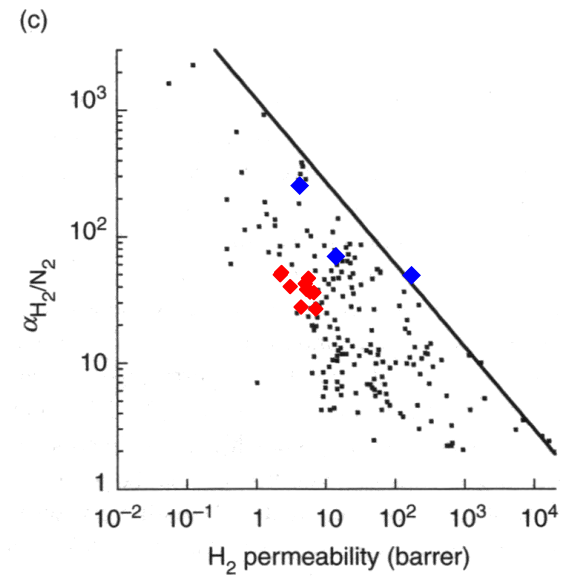
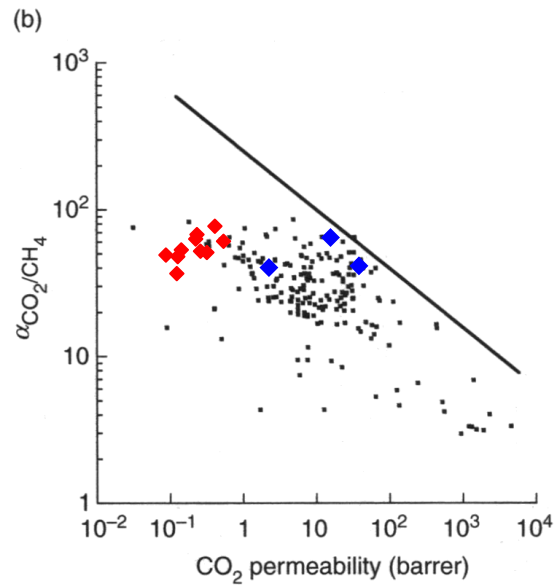
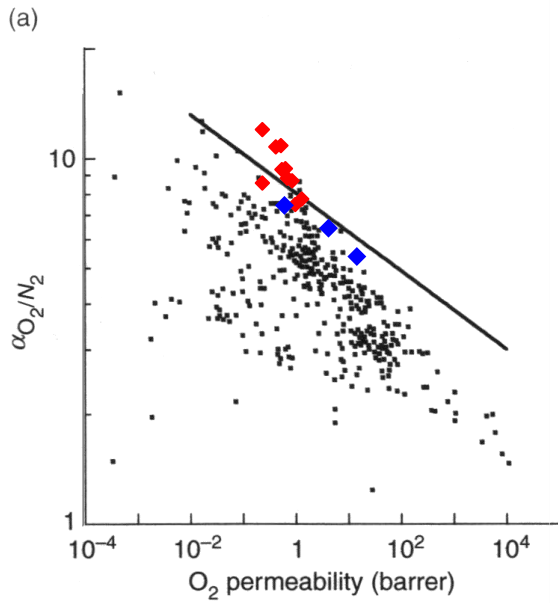
16 ps



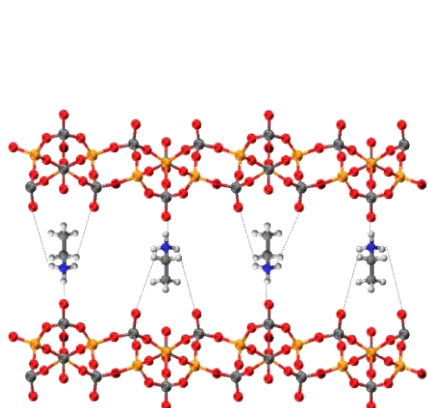
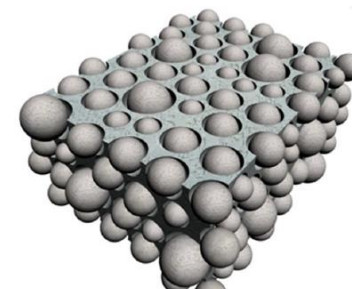
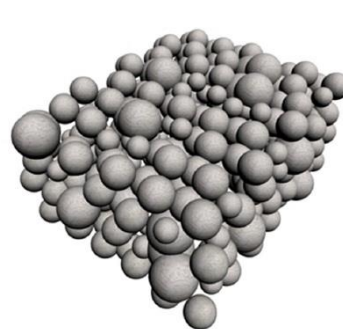
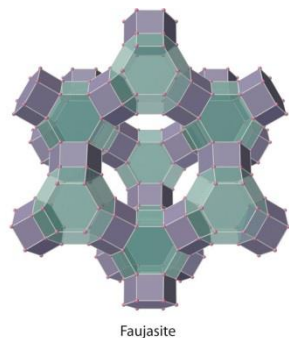
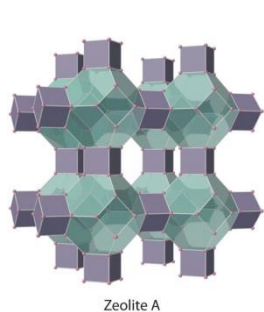
20 ps



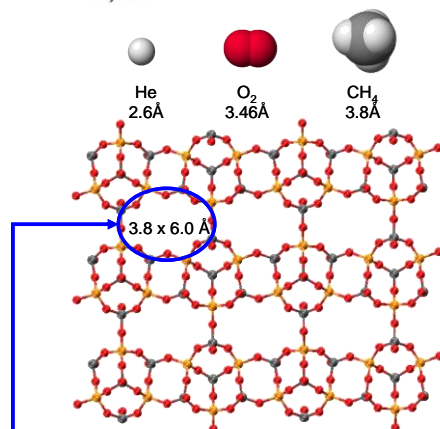
Transportní vlastnosti VVPI



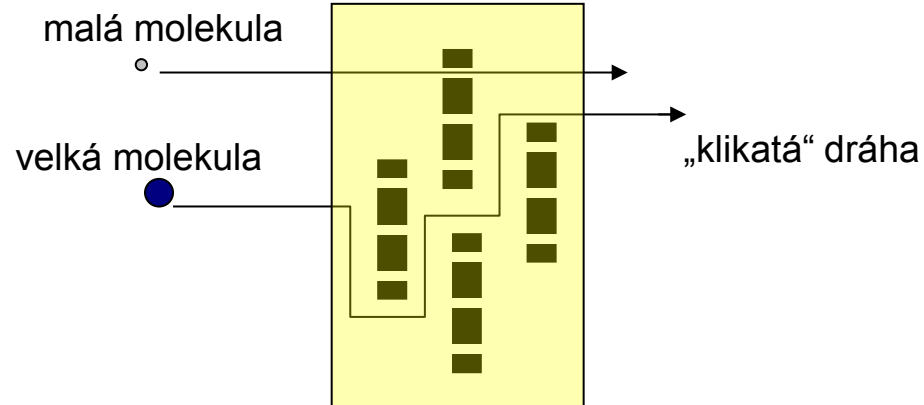
Mixed matrix membranes (membrány se smíšenou maticí)



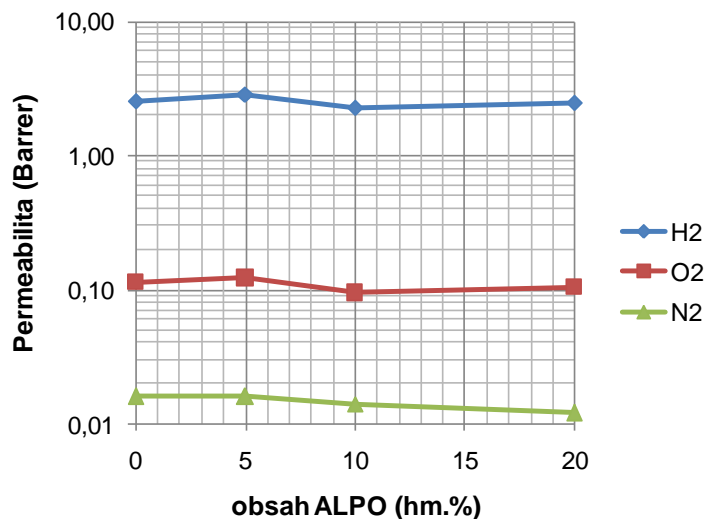
Struktura ALPO – boční pohled
(dvě vrstvy propojené skrze ethyl
amoniové ionty)



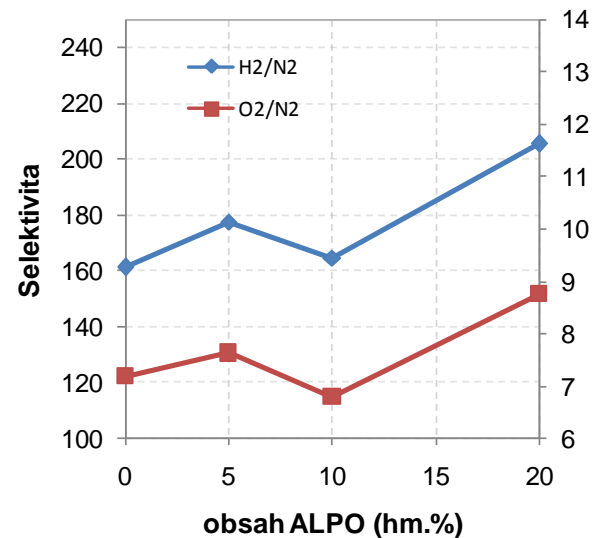
Struktura ALPO – pohled shora
Prostor jenž by mohl být přístupný
pro malé molekuly plynů



Transportní vlastnosti lineárního ODPA-ODA PI v závislosti na obsahu ALPO

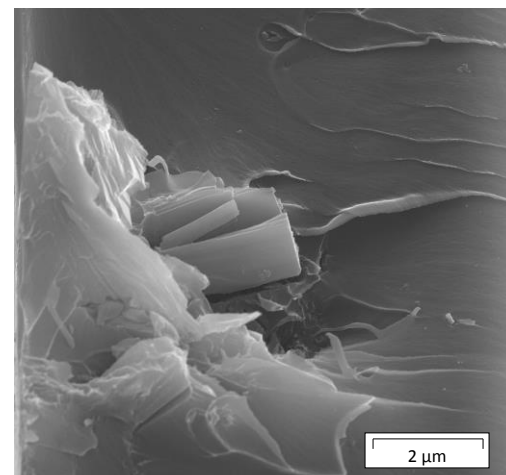
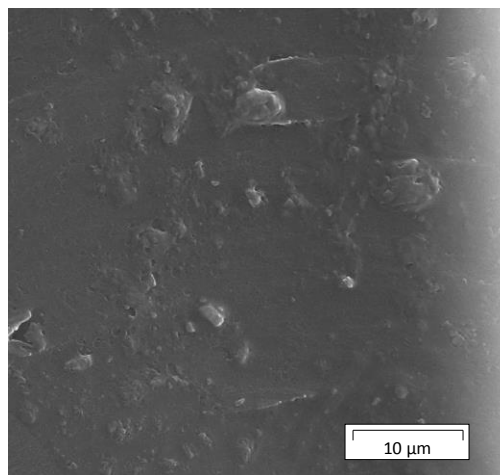
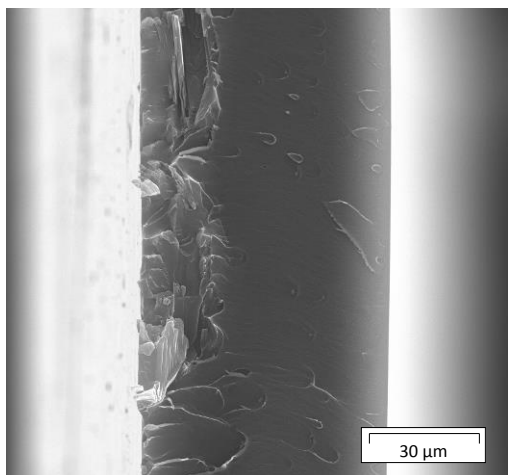


▣ Permeability pro vodík a kyslík se s rostoucím obsahem ALPO téměř nemění, permeabilita dusíku vykazuje nepatrný pokles



▣ Selektivity pro H_2/N_2 a O_2/N_2 s rostoucím obsahem ALPO vykazují malé zvýšení hodnot

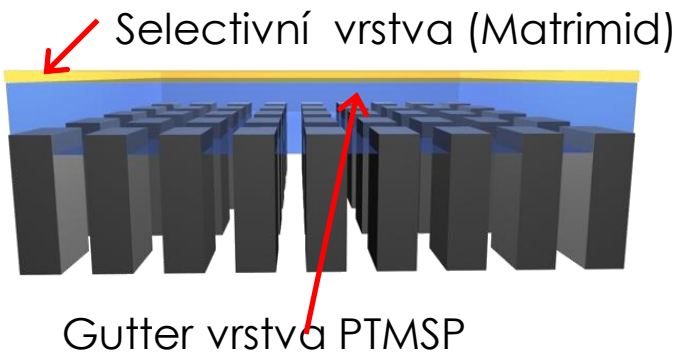
Morfologie připravených kompozitů



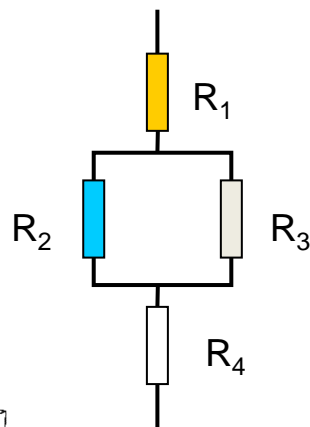
Multilayer composite membrane and prediction of transport properties using resistance model

- elegant method for description of transport properties of composite membranes

Composite membrane



ℓ - layer thickness
 ε - surface porosity



$$R_1 = \ell_1 / AP_1$$

$$R_2 = \ell_2 / \varepsilon P_2 A$$

$$R_3 = \ell_2 / P_2 A (1 - \varepsilon)$$

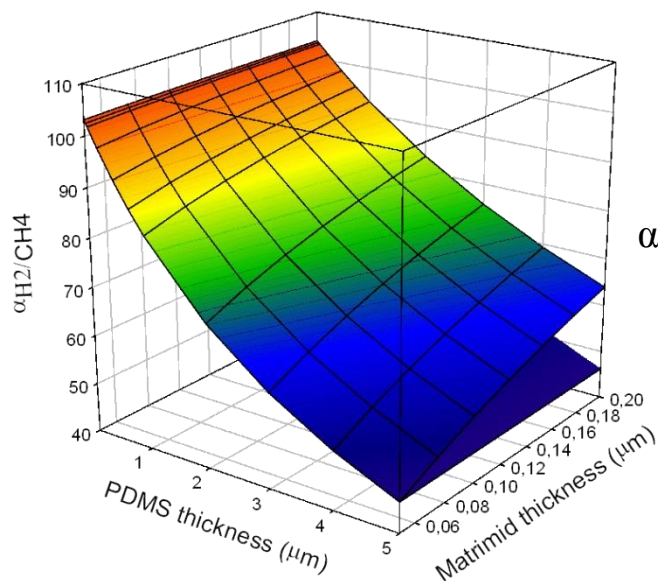
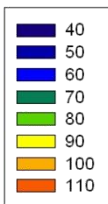
$$R_4 = 0$$

$$R_t = R_1 + \frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3}$$

$$\frac{P}{\ell} = R_t^{-1} \quad \text{- overall permeability}$$

$$\alpha_{i,j} = \frac{\frac{\ell_1}{P_{1j}} + \frac{\ell_2}{P_{2j}}}{\frac{\ell_1}{P_{1i}} + \frac{\ell_2}{P_{2i}}}$$

α_{H_2/CH_4}

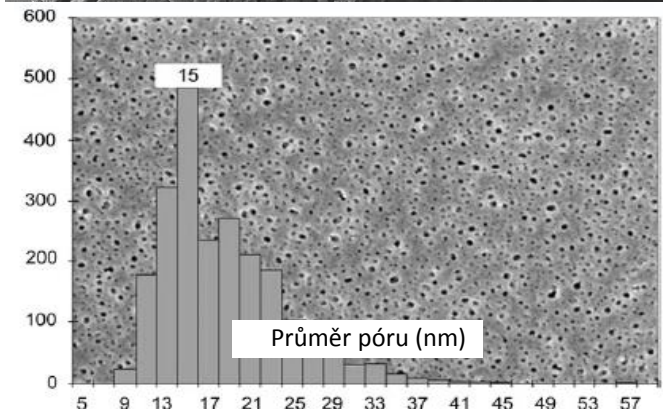
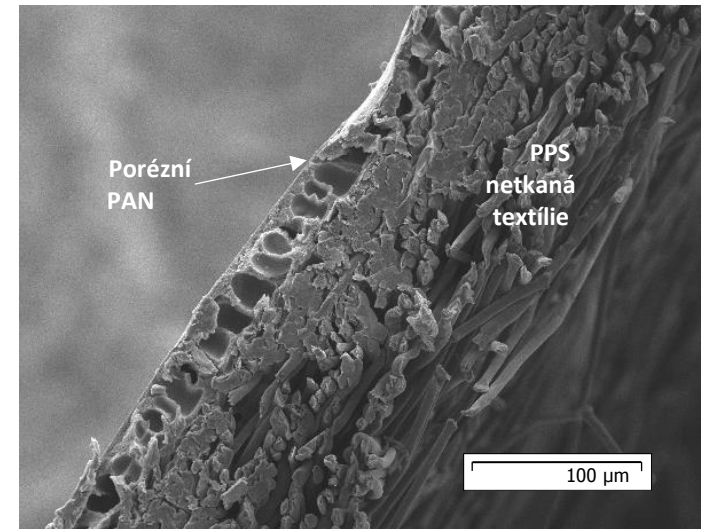
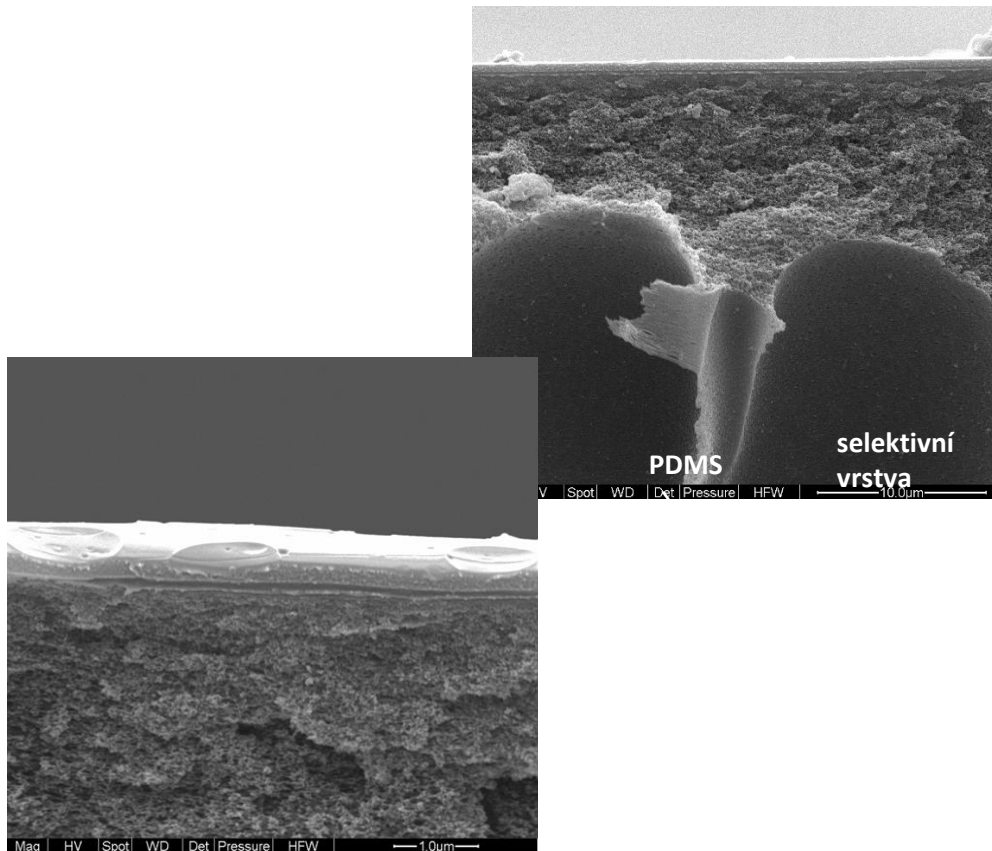


Kompozitní membrány pro separaci plynů

Vysoký tok plynu skrze membránu může být dosažen snížením tloušťky membrány
Se snižující se tloušťkou membrány se objevuje několik nevýhod:

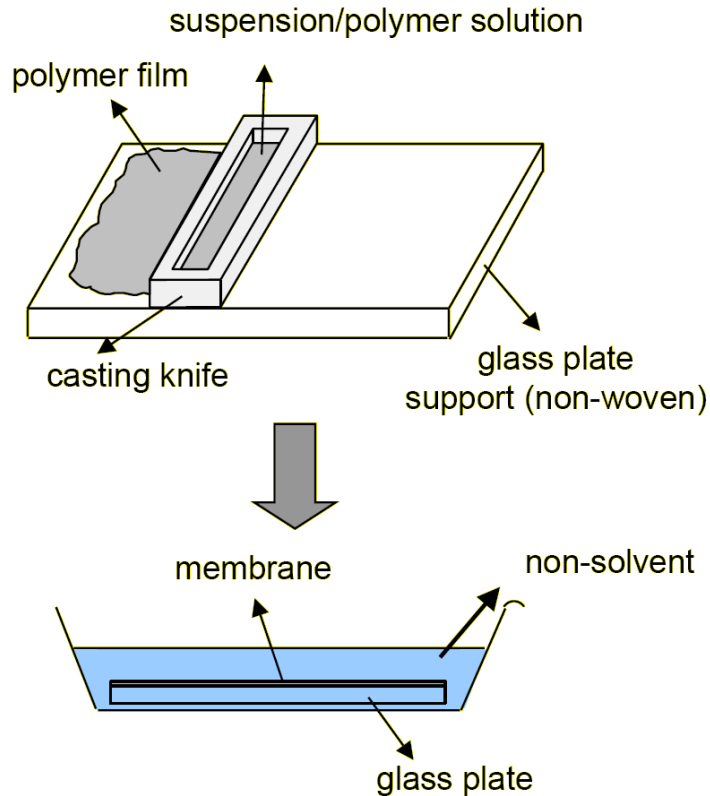
- Nízká mechanická stabilita
- Problémy s jejich manipulací
- Vznik mikroskopických defektů (pinholes) negativně ovlivňujících selektivitu

— Může být překonáno použitím porézní podložky

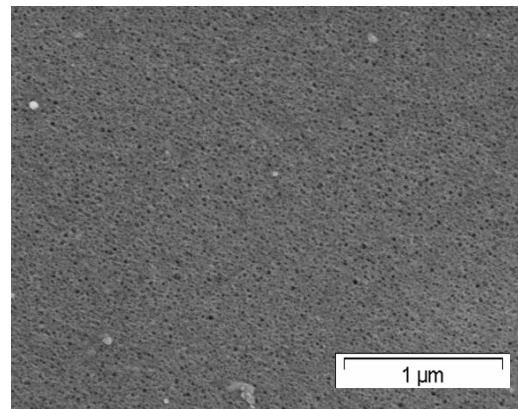


Porous support preparation

by hand in laboratory



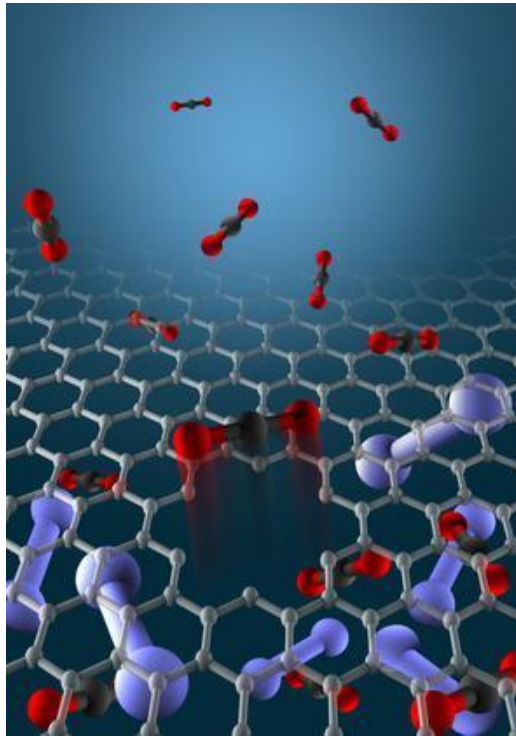
pilot scale device



SEM micrograph of surface, average pore diameter 15-50 nm

Výhled do budoucnosti

Využití unikátních vlastností grafenu



Zabudování zorientovaných nanotrubek

