

Anorganické membránové materiály

Milan Kočířík



Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.
Dolejškova 3, 18223 Praha 8, Česká Republika

Obsah

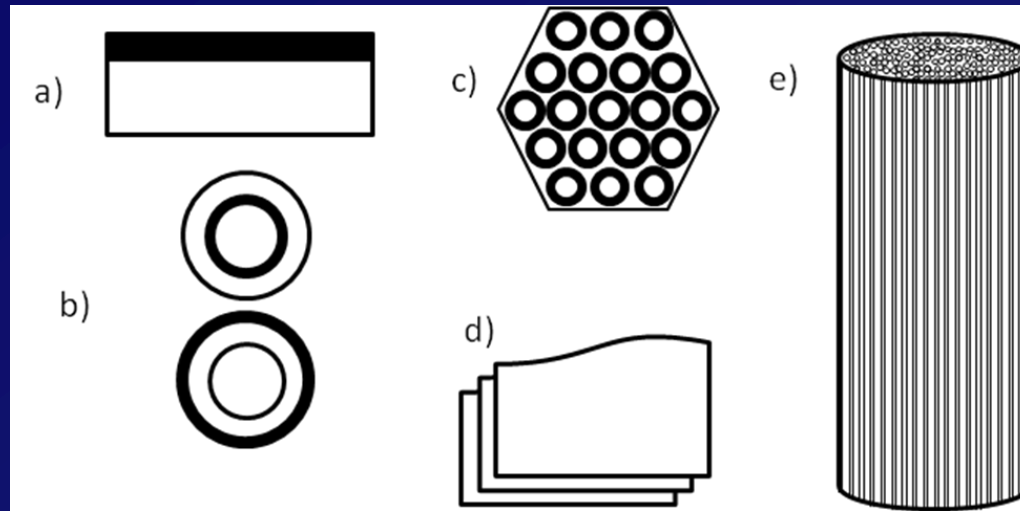


- **Úvod**
- **Nosiče separačních vrstev** a mikrofiltrační membrány – materiály a způsoby jejich zpracování
- **Separční keramické vrstvy připravené sol gel technikou**
- **Mikroporézní separční vrstvy na bázi zeolitů** a jejich analog
- **Mikroporézní separční vrstvy na bázi uhlíku**
- **Husté separční vrstvy na bázi paladia**
- **Závěr - nové trendy** v anorganických membránových materiálech

Úvod



Tvar anorganických membrán



a) deska, b) trubka, c) vícekanálový monolit, d) svazek planárních membrán, e) svazek dutých vláken

Kompromis: maximum

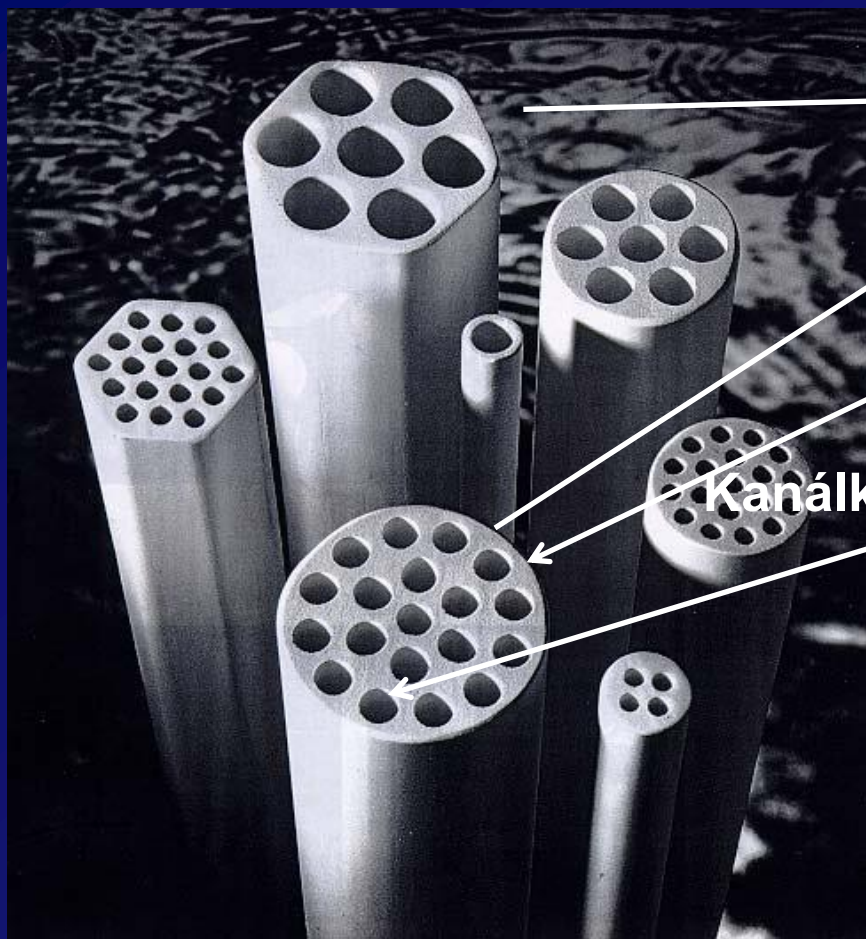
plocha membrán v modulu

objem modulu

minimum

nákladů na výrobu membrány

Ukázka keramických nosičů/membrán



vícekanálové tvarovky

širokopórní základní těleso
nosiče

Kanáلكy pokryté vlastní separační vrstvou

Charakterizace porézního systému membrán



Klasifikace pórů podle šířky póru d na základě doporučení IUPAC

Třída pórů	Šířka pórů d [nm]
Mikropóry	$d < 2$
Mesopóry	$2 < d < 50$
Makropóry	$50 < d$

Klasifikace membrán a membránových procesů podle velikosti separovaných částic



velikost zadržených částic	relativní molární hmotnost	membránový proces	nepropouští_/ separuje
> 10 μm	-	klasická filtrace	
0,1-10 μm	$> 5 \times 10^6$	mikrofiltrace	velké bakterie, kvasinky, makromolekuly
2 – 100 nm	$5 \times 10^3 - 5 \times 10^6$	ultrafiltrace	bakterie, makromolekuly, proteiny, velké viry
< 2 nm	$10^2 - 5 \times 10^3$	nanofiltrace	viry, dvouvalentní ionty (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-})
< 1 nm	< 10^2	reverzní osmóza,	ionty (odsolování vody), rozpuštěné organické látky,
		separace plynů	plyny a páry

Funkce jednotlivých vrstev v architektuře anorganické membrány



- **Nosič selektivní separační vrstvy :**

základní porézní těleso + jedna (či více) *mezivrstev*

základní porézní těleso zaručuje mechanickou stabilitu membrány (tloušťka 1 – 3 mm) –

**Porézní systém - makropóry (střední velikost póru 3 – 10 μm)
minimalizuje odpor pro přenos hmoty**

Textura třívrstvého nosiče/filtru/membrány



Z hlediska technologie výroby, texturních i filtračních charakteristik není principiálního rozdílu mezi **nosiči** separačních vrstev pro separaci plynů, par, rozpuštěných látek, či iontů na jedné straně a **mikrofiltračními (MF)** na straně druhé !!!

Nosiče separačních vrstev a mikrofiltrační membrány – materiály a způsoby jejich zpracování



Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán I



Kovové nosiče membrán a kovové MF membrány

Výchozí materiály - **práškové kovy** nejčastěji legovaná **ocel typu 316 L**, bronz, nikl a jeho slitiny (Monel, Inconel), stříbro, titan, platina

Způsoby formování:

- Axiální lisování tlakem v kovových maticích (obvykle oboustranné)
- Válcování práškového materiálu (pro deskové tvarovky)
- Izostatické lisování

Konsolidace výlisků probíhá zahříváním výlisku v ochranné atmosféře na teplotu pod bodem tání

Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán II



Příprava jemných kovových vrstev na základních porézních tělesech

- 1) Sítotisk - vrstvy 10 – 100 μm (screen printing)
- 2) Nanášení vrstev válcováním 10 – 100 μm (roll coating)
- 3) Nástřik suspenze prášku na základní těleso (Wet powder spraying – WPS)
5 – 150 μm
suspenze = prášek + pojivo + těkavý unašeč

sušení

vypálení pojiva

sintrování - příklad sintrování vrstev prášků z nerezové oceli (316L) –

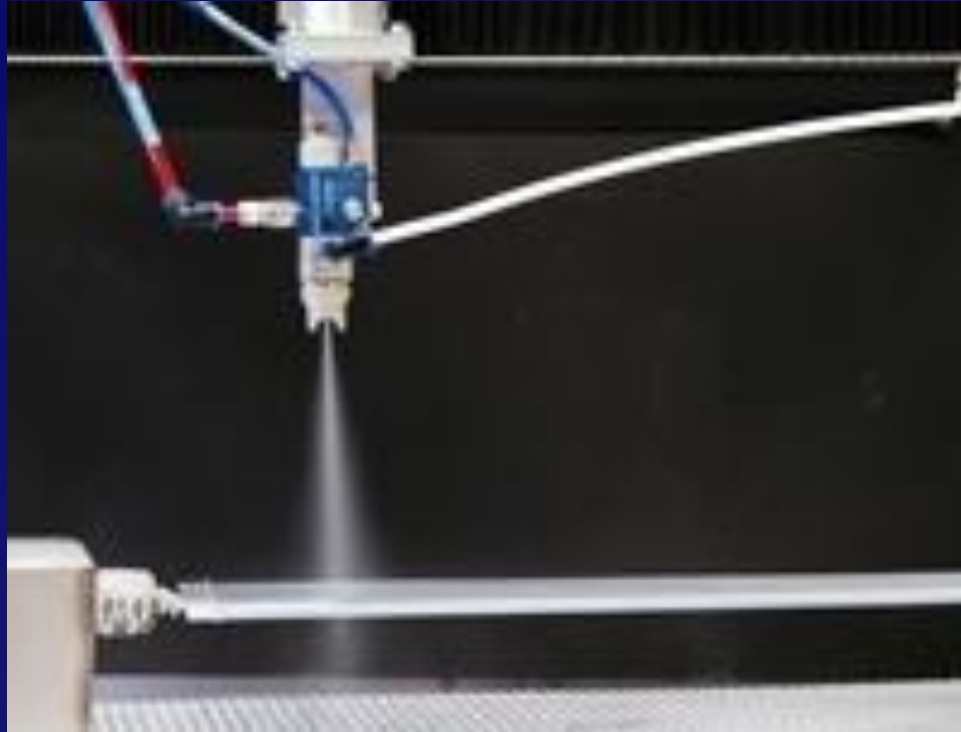
teplota sintrování (podle velikosti částic a porozity) **800 – 1060 °C**

Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán III



Příprava tenkých porézních vrstev na porézních nosičích sítotiskem

Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán IV



Zařízení pro nástřik suspenzí

Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán V



Keramické nosiče membrán a keramické MF membrány

Výchozí materiály pro přípravu základních těles –

takřka výlučně **keramické prášky** na bázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a TiO_2 ,

vícekanálové monolity - takřka výhradně, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

surovinou pro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je Al_2O_3 kalcinovaný na teplotu $> 1100\text{ }^\circ\text{C}$

surovinou pro TiO_2 keramiku jsou TiO_2 prášky – po kalcinaci na $900\text{ }^\circ\text{C}$ (rutil) , anatas je třeba stabilizovat

Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán VI



Formování keramických nosičů membrán z prášků

-axiální lisování

-izostatické lisování

-pásové lití (tape casting)

-extruze (vytlačování)

vhodné pro výrobu v malém měřítku

vhodné pro výrobu ve velkém měřítku

Pásové lití – výroba plochých nosičů : licí hmota se vylévá z kontejneru na běžící pás přes štěrbinu vymezenou přesným břitem (doctor blade).

Příprava licí suspenze:

1. fáze: anorganický prášek + rozpouštědlo + deflokulant
míchání v kulovém mlýnu

2. fáze: + plastifikátory + pojivo + ...

→lití →sušení → výpal organických aditiv → sintrování

Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán VII



Laboratorní zařízení pro pásové lití

Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán VIII



Formování keramických nosičů membrán z prášků – pokračování

extruze (vytlačování) – trubek, vícekanálových a voštinových monolitů z keramické pasty pomocí **šnekového lisu**

Keramická pasta – na vodní nebo organické bázi
další aditiva: plastifikátor + pojivo + separátor / lubrikant + {čínidlo potlačující vznik pěny, porogeny, čínidlo podporující zadrž vody v pastě...}

→sušení poloproduktu →vypal organických aditiv → sintrování - pro porézní α - Al_2O_3 mezi 1200 a 1300°C.

Tvorba mezivrstev/ MF vrstvy z prášků malého zrna

suspenze - podobné složení a příprava jako pro pásové lití

Nanášení suspenze na nosič: sítotiskem, ponorem, vyléváním, a technikou nástřiku

→ sušení → vypálení organických aditiv → sintrování.

Separáčnı keramické vrstvy pıřpravené sol gel technikou





Sol - soustava pevných částic dispergovaných v kapalném prostředí

Tendence k aglomeraci (van der Waalsovské síly)

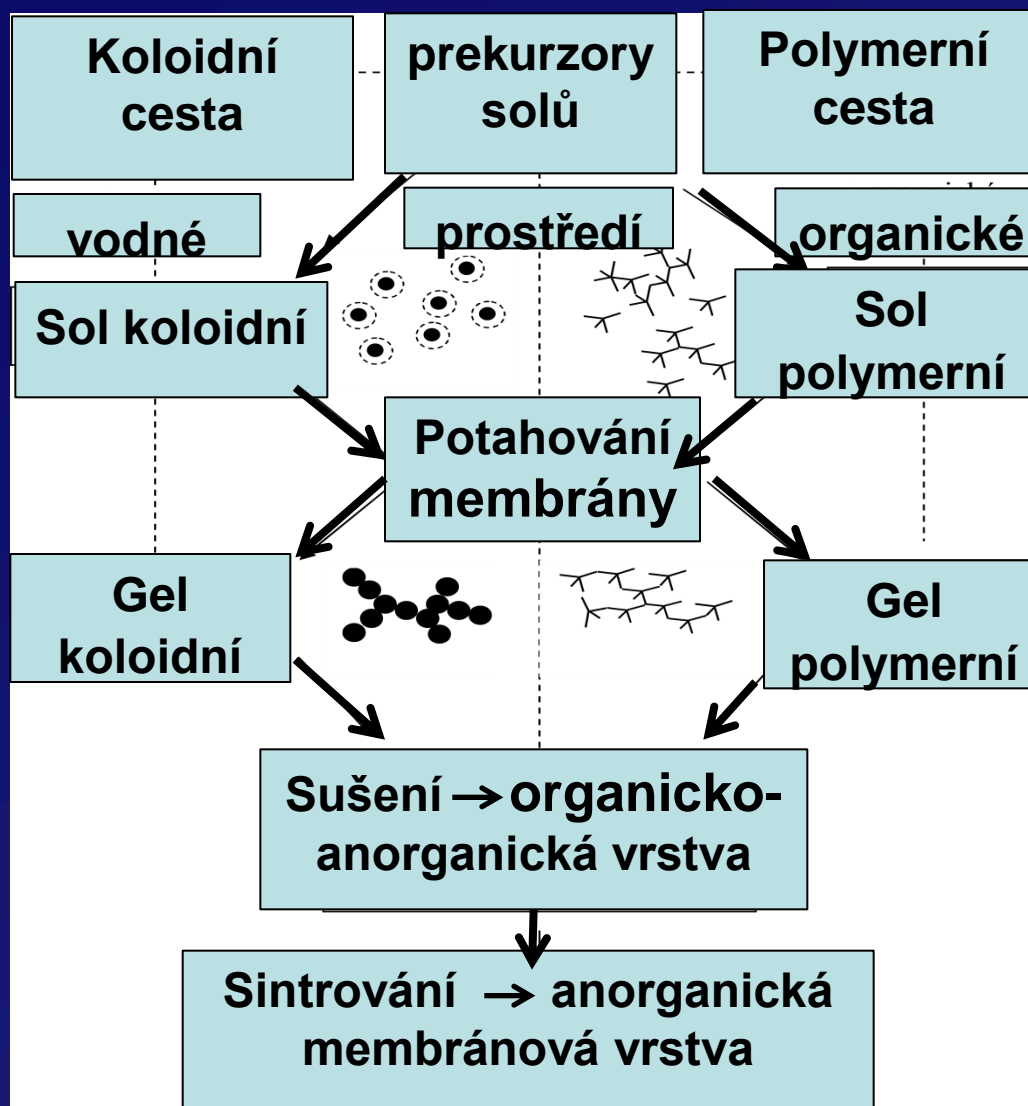
Sol může být stabilizován

(i) elektrostatickou repulzí

(ii) stericky - adsorpce polymerů

Kinetiku agregace lze řídit - spojováním vznikají shluky – dalším spojováním **makroskopický systém gel**

Hlavní cesty sol gel chemie k přípravě keramických separačních vrstev



Příprava mesoporézních separačních vrstev z koloidních solí oxidů kovů



Prekurzory - soli kovů rozpuštěné ve vodném prostředí (chloridy, dusičnany, sírany) **hydrolýza** →

První fáze:

hydroxo aqua komplexy $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ a

oxo hydroxo komplexy $[MO_{N-h}(OH)_h]^{(2N-z-h)-}$

kondenzace komplexů dvěma mechanismy nukleofilní substituce:

(i) kondenzace hydroxo aqua komplexů za eliminace vody a tvorby hydroxo můstků

(ii) kondenzace oxo hydroxo komplexů dvoustupňovým asociačním mechanismem → tvorba kyslíkových můstků



kondenzace → **precipitace**

Příprava mesoporézních separačních vrstev z koloidních solů oxidů kovů - pokračování



2. Druhá fáze:

Transformace precipitátu na koloidní sol **peptizací**

Al, Si, Zr, Ti soly - peptizace v kyselém prostředí

K dosažení nejmenších pórů **je třeba zabrzdit agregaci částic solů**

Ukládání velkých částic na podložku → **velké meziprostory**

Reakční cestou přes koloidní soly nelze připravit póry < 2 nm

→ **UF vrstvy**

Příprava separačních vrstev z polymerních solů



- **Výchozí látky** alkoxidy kovů $M(OR)_N$

parciální hydrolýza (velmi malé množství vody)



polykondenzace (úplná hydrolýza by znemožnila polykondenzaci)

klíčový faktor - **optimální rychlost hydrolýzy**

kinetické brzdění růstu polymerních částic →

→ **málo rozvětvené polymerní shluky** → **těsnější uspořádání vrstvy**

→ **Závěr** : lze dosáhnout i **mikroporézní vrstvy**

Mikroporézní separační vrstvy na bázi zeolitů a jejich analog



Současné snahy o využití zeolitických materiálů v membránové technice



1. Separace plynů a par / pervaporace (především odvodňování) na celokeramických membránách se zeolitickou separační vrstvou
2. Reverzní osmóza
3. Plnivo do hybridních membrán s polymerními matricemi
4. Systémy s integrovanou reaktorovou a separační funkcí - různé typy membránových reaktorů

Zeolity, jejich struktura a chemie povrchu



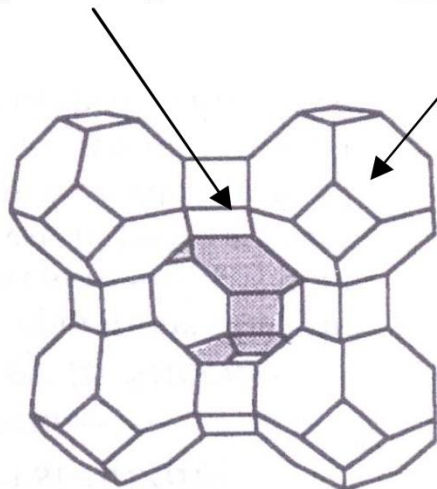
1. Zeolity – krystalické alumosilikáty – třírozměrná mřížka tetraedrů TO_4 , kde $T = Si, Al$, tetraedr, kde $T = Al$ má náboj -1
2. Kompenzace náboje záporně nabitých tetraedrů – kationty
3. Základní charakteristika zeolitu – molární poměr $Si/Al \in <1, \infty >$
4. Prostorové rozmístění T atomů (bez jejich chemického rozlišení) → typ zeolitické mřížky → třípísmenný kód- 213 typů + (37)
Databáze IZA → www.iza-structure.org
5. Zeolit je iontoměnič → stechiometrický vzorec jednotkové cely $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (n je mocenství kationtu M a $x/2 = Si/Al$)
→ variabilita chemie povrchu (hydrofilnost, kyselost, **sorpce**)
6. **Variabilita velikosti a tvaru kanálů → variabilita difúzního koeficientu molekul a iontů a molekulově síťového účinku**

Příklady typů zeolitických mřížek



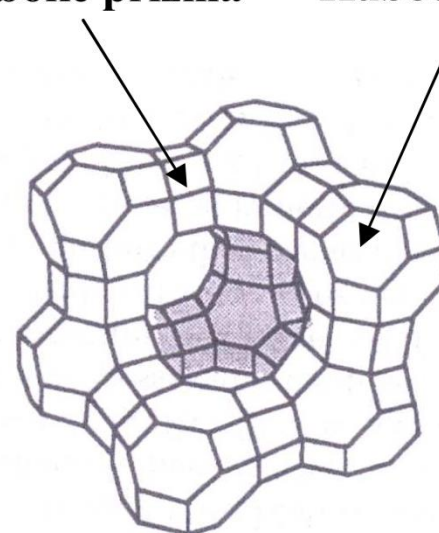
Čtyřboké prizma

Kubooktaedr



Šestiboké prizma

Kubooktaedr



Typ zeolitické mřížky LTA (vlevo); typ zeolitické mřížky FAU (vpravo)



V laboratorních podmínkách – připraveny membrány na bázi LTA (zeolit NaA), FAU (zeolity X a Y, MFI (zeolit ZSN-5 a silikalit-1), a mnoho dalších

Použité porézní nosiče:

keramické **α -alumina**, **α -alumina + vrchní vrstva TiO_2** , **ocel 316L**

Výchozí chemikalie:

- (i) **zdroj Si** (alkoxysilany, křemičitan sodný, sol oxidu křemičitého, různé formy amorfního SiO_2 aj.),
- (ii) **zdroj Al** (hydroxid hlinitý, hlinitan sodný aj.),
- (iii) **zdroj alkalinity** (hydroxid sodný, hydrogenuhličitan sodný, kvarterní amoniové hydroxidy-slouží současně jako činidlo řídící strukturu tzv. SDA),

Operace při syntéze zeolitických membrán



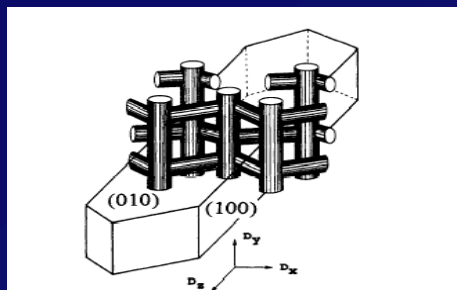
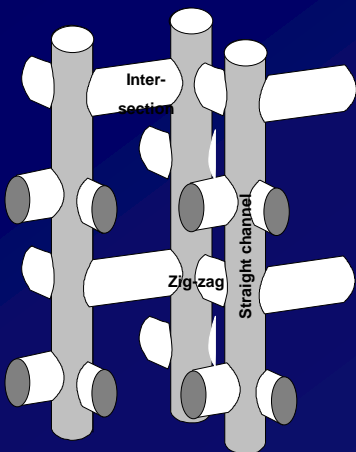
- **Dva hlavní postupy hydrotermální syntézy:**

In situ syntéza probíhá ve stejné nádobě jako nukleace tj. zrání vsádky při nižší teplotě

ex situ - *suspenze* zárodků (cca 100 nm) se pěstují odděleně, depozice na nosič ponorem, EPD ap., sušení nosič se zárodky se vkládá do syntézní vsádky

Zeolit MFI (Silikalit-1)

Kompozitní systém: zeolit MFI (Silikalit-1) & nosič



Nosič



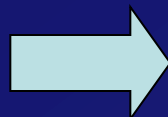
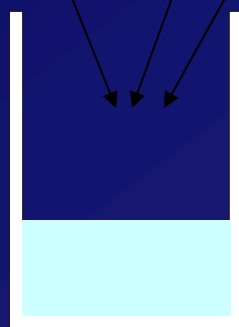
Ochranná a/nebo separační vrstva



Si
TEOS
TOSIL

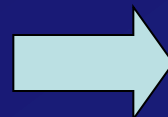
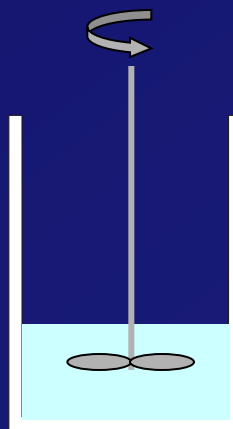
Templát
TPAOH
TPABr

H₂O



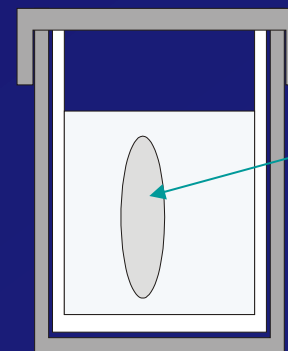
Zrání

2 hod-35 dní
25 °C



Syntéza

4-96 hodin
100-180 °C



Nosič

Příklad průmyslového zařízení využívajícího zeolitickou membránu na bázi 4A



**Modul membránové jednotky pro odvoňování bioethanolu s produkcí
100 000 l/den**

Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies
and Systems IKTS Hermsdorf

Mikroporézní separační vrstvy na bázi mikroporézního uhlíku



Typy membrán na bázi uhlíku



- **(i) samonosné membrány ve tvaru**
plochých membrán,
dutých vláken a
kapilár
- **(ii) podepřené**
ploché
trubkové
- **nosiče pro podepřené membrány**
 - (i)** keramické porézní nosiče ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$),
 - (ii)** porézní nerezová ocel
 - (iii)** makroporézní uhlíkové nosiče (MF) membrány např. konsolidovaný grafit (výrobce Le Carbon Lorraine)

Výchozí materiály pro přípravu separačních vrstev na bázi uhlíku



Prekurzor mikroporézního uhlíku –

pryskyřice tvrditelné teplem (termosety), uhlí, smola aj.

Obecný postup přípravy **-karbonizace** (pyrolýza) prekurzoru v inertní atmosféře či vakuu

Nejčastější prekurzory:

polymerní vrstvy (samonosné či podepřené), polymerní kapiláry, dutá vlákna

na bázi polyimidů a jejich derivátů, polyakrylonitrilu (PAN), fenolových pryskyřic, polyfurfuryl alkoholu, celulozy

Příprava uhlíkových separačních vrstev z polymerních prekurzorů I



- Fáze přípravy uhlíkaté membrány z prekurzoru
- (i) **Stabilizace polymerní struktury:**
opracování v oxidační atmosféře 200 až 300 °C,
prokřížením polymerních řetězců připraví struktura odolná vůči tepelnému opracování;
- (ii) **Pyrolýzní proces:**
Procesní parametry pyrolýzy
rychlost r_p (1 až 10 °C/min) vyhřátí prekurzoru na pyrolýzní teplotu
pyrolýzní teplota T_p (500 – 1000 °C)
doba pyrolýzy t_p (5 min – 2 hod)
druh media (N_2 , Ar, vakuum – reziduální tlak, průtok plynu)

Příprava uhlíkových separačních vrstev z polymerních prekurzorů II



(iii) **Posyntézní opracování membrány** → finální distribuce pórů

Možnosti:

- (1) Pro rozšíření pórů - následná oxidace
oxidační atmosféry - čistý O_2 , O_2 ve směsi s inerty, NO_x
vysokoteplotní oxidace 700 – 1000 °C vodní parou nebo CO_2
- (2) Zúžení pórů CVD technikou
uhlovodíky v inertním plynu (etan, propan, etylen, propylen, benzen aj.), případně chlorovanými uhlovodíky) 500 až 650 °C

→depozice uhlíku → zúžení pórů

Membrány s hustou separační vrstvou na bázi Pd a jeho slitin



Permeabilita paladia a jeho slitin pro H₂



- Pd vykazuje selektivní permeaci pro H₂
např. při 350° C $P_{H_2} = 1,60 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-0,5}$
Podobně se chovají slitiny Pd/Ag, Pd/Cu, Pd/Ni, Pd/Fe, Pd/Pt.
- Samonosné Pd membrány o tloušťce 100 až 150 μm (10 €/g)
- vysoká cena, nízká permeance
- → současně se usiluje o tenké Pd filmy na porézních nosičích



Mechanismus permeace vodíku Pd membránou

- **Mechanismus permeace H_2 mřížkou Pd:**
disociace H_2 na povrchu Pd \rightarrow rozpouštění atomárního H
v mřížce Pd \rightarrow difúze atomárního H po intersticiálních
- **difúze** - rychlost určující krok

$$j_{H_2} = \frac{P_{H_2} (p_{H_2,r}^{0,5} - p_{H_2,p}^{0,5})}{\delta} \quad (1)$$

j_{H_2} hustota látkového toku H_2 membránou, P_{H_2} je permeabilita H_2 , δ je tloušťka membrány, $p_{H_2,r}$, $p_{H_2,p}$ parciální tlaky H_2 v retentátu a v permeátu,

Omezení pro membrány na bázi čistého Pd, fázový přechod $\alpha \rightarrow \beta$ křehnutí

Metody přípravy tenkých vrstev Pd a Pd slitin na porézních nosičích



- Kompozitní membrána na bázi Pd , Pd/Ag
- nosiče:
- **Základní tělesa:** porézní $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, porézní nerezová ocel SS 316 L
porézní sklo

Mezivrstvy k vyrovnání drsnosti

Metody řízené depozice Pd:

iontové naprašování, magnetronové naprašování, elektrodepozice, bezproudové pokovování, chemická depozice z par (CVD), fyzikální depozice z par (PVD).

Závěr



Nové trendy v anorganických membránových materiálech



- (i) Hybridní membrány (založené na disperzích anorganických sorbentů v polymerních matricích)
- (ii) Husté keramické membrány a keramické separační vrstvy pro selektivní transport kyslíku a vodíku
- (III) Membrány s integrovanou separační a reaktorovou funkcí