Ústav Anorganické Technologie

LABORATORNÍ PRÁCE č.13

Měření permeačních charakteristik kompozitních membrán

1 Teoretická část

Mluví-li se o membránách, každý si asi představí tenkou přepážku, která odděluje dva prostory, přičemž membrána umožňuje transport hmoty a energie z jedné strany na druhou. V chemicko-technologické praxi se membrány využívají v zásadě ve dvou typech zařízení:

- V separátorech, kde se využívá selektivity membrán k oddělení jednotlivých složek ze směsi. Mezi tyto procesy spadají mikrofiltrace, ultrafiltrace, reverzní osmóza, separace plynů a další.
- V kontraktorech zprostředkovávají kontakt mezi dvěma fázemi bez nutnosti tyto fáze mísit. Příkladem může být dialýza, membránová extrakce nebo membránová destilace.

Z výše uvedeného přehledu je patrné, že využití membrán je poměrně rozmanité a podrobnější výklad všech procesů přesahuje rámec těchto cvičení. Blíže se budeme zabývat pouze membránovou separací plynů.

1.1 Typy membrán

Vzhledem k široké škále membránových procesů asi nepřekvapí, že i použité membrány se liší jak svojí strukturou, tak materiálem, ze kterého jsou vyráběny. Membrány je možné rozdělit na základě vnitřní struktury na porézní a neporézní a na základě použitého materiálu na membrány anorganické a polymerní.

Polymerní membrány jsou většinou vyráběny z běžných organických polymerů, jako jsou například polyethylen, polypropylen, polysiloxany, polyamidy a další, přičemž vnitřní struktura polymerní vrstvy může být buď kompaktní, nebo porézní. Polymerní membrány mohou mít vysoké separační schopnosti a vzhledem k jejich relativně nízké ceně a zvládnuté technologii výroby jsou v dnešní době hojně rozšířené. Na druhou stranu mají polymerní membrány poměrně malou tepelnou stabilitu (většinou se používají při teplotách do 300 °C) a nízkou chemickou odolnost.

Anorganické membrány lze rozdělit do dvou skupin - na membrány kovové a oxidické. Hlavním představitelem kovových membrán je paladium (a slitiny na bázi paladia), které ve svojí krystalické struktuře obsahuje mezery takových rozměrů, že umožňuje transport selektivně pouze vodíku. Mnohem rozšířenější jsou však membrány oxidické, jejichž základem jsou α- a γ- Al_2O_3, SiO_2, zeolity, atd. Oxidické membrány jsou tepelně i chemicky odolné a v některých případech mají ještě další vlastnost, která je činí z chemického hlediska zajímavé; oxidické materiály mohou na svém povrchu obsahovat katalyticky aktivní místa, takže lze spojit funkci separační s katalytickou.

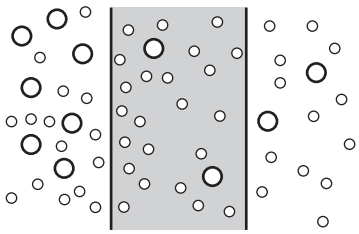
1.2 Mechanismy transportu hmoty

Základem separačních schopností všech membrán je rozdílná rychlost transportu jednotlivých složek směsi přes membránu. Mechanismy pohybu molekul v membráně závisí, jak na povaze membrány, tak i vlastnostech procházejících složek. Nejvýznamnější roli v tomto směru hraje velikost transportních pórů a sorpce molekul v porézní struktuře membrány.

U hustých (neporézních) membrán se uplatňuje rozpouštění (absorpce) molekul v materiálu membrány a transport hmoty probíhá rozpustnostně-difúzním mechanismem (solution-diffusion mechanism). V případě, kdy membrána obsahuje mikropóry (např. zeolitické membrány) probíhá transport mechanismy mikroporézní difúze. Vyskytují-li se v materiálu membrány mesopóry, pak může docházet k povrchové, Knudsenově a objemové difúzi. Pokud bude průměr pórů dostatečně velký a na membráně bude tlakový spád, může se objevit viskózní tok.

1.2.1 Rozpustnostně-difúzní mechanismus

Tímto mechanismem probíhá transport hmoty zejména v neporézních polymerních membránách. Jedná se o děj, při kterém se molekuly plynu absorbují (rozpouštějí) v materiálu membrány a následně difundují membránou a po dosažení druhé strany desorbují do objemu permeátu. Schématicky je tento proces znázorněn na obrázku 1.



Obrázek 1: Rozpustnosně-difúzní transport molekul přes membránu

Proces popisuje Henryho zákon (absorpce) a Fickův zákon (difúze) jejichž sloučením získáme vztah:

$$N_i = -D_i S_i \frac{\partial p_i}{\partial z} \tag{1}$$

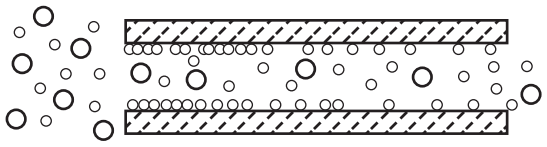
Zde N_i značí hustotu toku složky i přes membránu, D_i a S_i je difúzní koeficient respektive rozpustnost a $\partial p_i / \partial z$ je gradient parciálního tlaku. Často se difúzní koeficient a rozpustnost spojují do jedné proměnné nazývané permeabilita P_i :

$$P_i = D_i S_i \tag{2}$$

1.2.2 Mikroporézní difúze

Mikroporézní difúze je založena na chemické nebo fyzikální sorpci difundujících molekul na stěnách póru. Naadsorbované molekuly následně migrují po stěně póru ve směru koncentračního

gradientu, viz obrázek 2. Přednostně se tímto mechanismem přenášejí silně sorbující se molekuly, které zároveň omezují adsorpci a následný transport molekul s horšími adsorpčními vlastnostmi.



Obrázek 2: Mikroporézní difúze

Tento difúzní mechanismus se uplatňuje v materiálech s mikropóry (póry s velikosí pod 2 μm), mezi něž patří například i krystaly zeolitu. S rostoucí teplotou klesá adsorbované množství migrujících molekul, což vede k poklesu podílu povrchové difúze na celkovém toku.

Mikroporézní difúze je popsána vztahem

$$N_i = -D_a \frac{\partial q}{\partial z}\,, \tag{3}$$

kde D_a je difúzní koeficient mikroporézní difúze a poměr $\partial q/\partial z$ označuje gradient koncentrace látky v mikroporézním materiálu.

1.2.3 Knudsenova difúze

Dalším mechanismem transportu molekul v porézním prostředí je Knudsenova difúze. Tento difúzní mechanismus charakterizuje výrazně vyšší četnost srážek molekul plynu se stěnami póru než mezi sebou navzájem (obrázek 3). K takové situaci dochází tehdy, pokud je střední volná dráha molekul λ větší než průměr pórů $2r$, což vyjadřuje Knudsenovo číslo Kn, jehož hodnota musí být v případě Knudsenovi difúze větší než 10:

$$\mathsf{Kn} = \frac{\lambda}{2r} > 10 \tag{4}$$

Z kinetické teorie plynů vyplývá, že pro jednosložkový plyn je střední volná dráha molekul λ popsána rovnicí

$$\lambda = \frac{k\ T}{\pi d_{gas} p \sqrt{2}}\,, \tag{5}$$

kde k značí Bolzmannovu konstantu a d_{gas} průměr částic plynu.

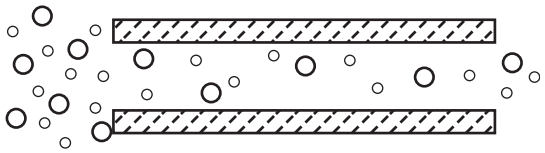
Knudsenova difúze je popsána Fickovým zákonem

$$N_i = -D_{K,\,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} = -\frac{D_{K,\,i}}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial z}\,, \tag{6}$$

přičemž efektivní Knudsenův difúzní koeficient $D_{K,\,i}$ lze vypočítat podle vztahu

$$D_{K,\,i} = \psi \langle r \rangle \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_i}}\,, \tag{7}$$

kde ψ značí poměr porozity ku tortuozitě a $\langle r \rangle$ střední poloměr pórů.



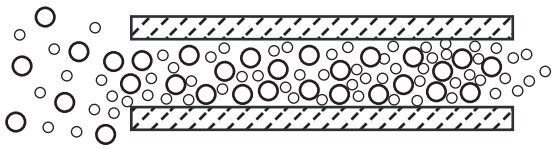
Obrázek 3: Knudsenova difúze

1.2.4 Objemová difúze

K objemové (molekulární) difúzi dochází, pokud je velikost volné dráhy částic podstatně menší, než je průměr póru, tj. $\mathbf{Kn} < 0,1$. To má za následek podstatně četnější srážky molekul mezi sebou navzájem než se stěnou póru, viz obrázek 4. K takové situaci dochází v pórech s větším průměrem nebo v systému s vyšším celkovým tlakem. Hustotu toku molekulární difúze v binárním systému popisuje vztah

$$N_i = -\psi D_{M,ij} \frac{\partial c_i}{\partial z}\,, \tag{8}$$

ve kterém ψ značí geometrický faktor zahrnující porozitu a tortuozitu a $D_{M,ij}$ molekulární difúzní koeficient složky i ve složce j. Hnací silou je gradient koncentrace složky i $\partial c_i/\partial z$. Molekulární difúze je definována pouze pro vícesložkové směsi a v případě jednosložkového systému se nebude vyskytovat.



Obrázek 4: Molekulární difúze

1.2.5 Viskózní tok

Existuje-li v systému gradient celkového tlaku a zároveň je velikost pórů dostatečně velká, dochází k viskóznímu toku. Hustotu viskózního toku v porézním prostředí popisuje Darcyho zákon:

$$N_V = -\frac{B_K}{\eta}\frac{p}{RT}\frac{\partial p}{\partial z} \tag{9}$$

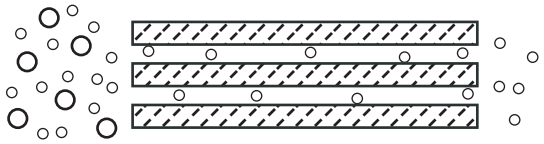
Při použití modelové představy, že porézní prostředí je tvořeno systémem válcových pórů o poloměru r, lze k popisu hustoty viskózního toku použít Hagen- Poiseuilleův zákon ve tvaru:

$$N_V = -\frac{\varepsilon}{\tau_p}\frac{r^2}{8\eta}\frac{p}{RT}\frac{\partial p}{\partial z} \tag{10}$$

V něm N_V značí hustotu viskózního toku, ε porozitu, τ_p tortuozitu, η dynamickou viskozitu, $\partial p/\partial z$ gradient tlaku. K viskóznímu toku dochází v defektech membrány, což má za následek snížení selektivity.

1.2.6 Molekulově sítový efekt

Molekulově sítový efekt se projeví v případě, kdy membrána obsahuje póry právě takové velikosti, že jimi nemůže některá ze složek směsi procházet (obrázek 5). To může podstatně zvýšit selektivitu separačního procesu. Molekulově sítového efektu se využívá při mikrofiltraci, ultrafiltraci a v případě mikroporézních membrán (například zeolitických) jej lze využít i při separaci plynů.



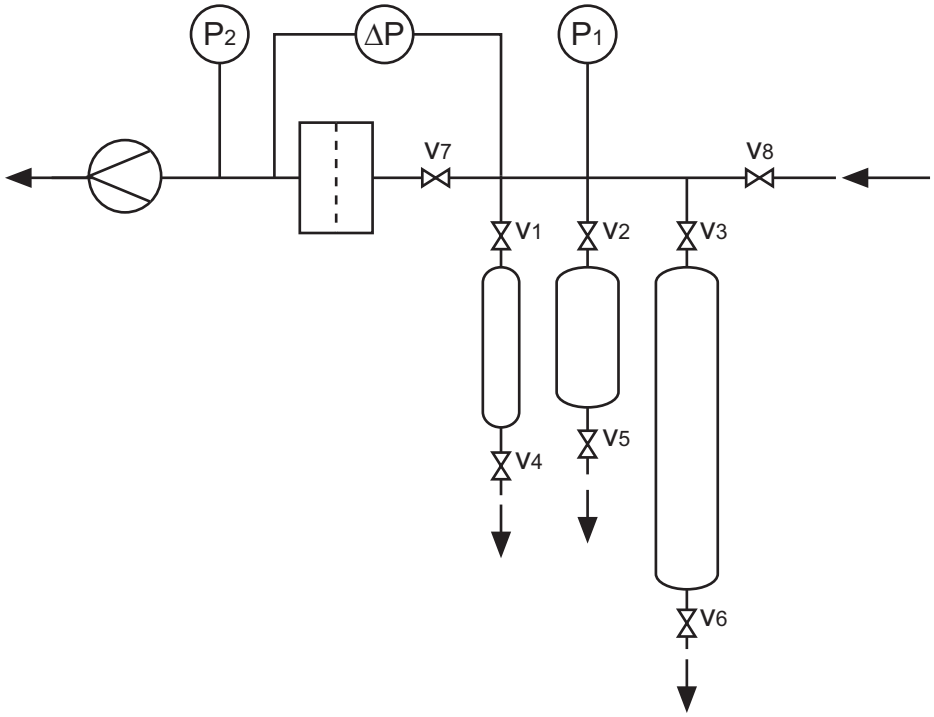
Obrázek 5: Sítový efekt

2 Experimentální část

Cílem této práce je stanovení permeability P na základě jednosložkových permeačních měření v nestacionárním stavu. Bude studována planární uhlíkatá membrána se silikonovou aktivní vrstvou. Průměr membrány je 32 mm a tloušťka silikonové vrstvy činí 0,1 mm.

2.1 Experimentální aparatura

Permeační měření se provádí na aparatuře schématicky znázorněné na obrázku 6. Permeační aparatura se sestává ze tří tlakových nádob, které jsou na obou koncích opatřeny uzavíracímy ventily. Pomocí ventilů v_1 až v_3 lze odpojit tlakové lahve a zmenšit tak vnitřní objem aparatury. Dále jsou v aparatuře zabudována tři tlaková čidla, která měří tlak uvnitř aparatury (P_1), tlak na výstupu z cely (P_2) a tlakový spád na membráně (ΔP). Výstup ze všech tří čidel je možné zaznamenávat pomocí počítače.



Obrázek 6: Experimentální aparatura

2.2 Postup měření

Nejprve zeleným tlačítkem na ovládacím panelu zapněte napájení tlakových čidel. Všechny tři displeje by se měly rozsvítit a začít ukazovat aktuální tlak. Žlutým pěticestným ventilem

připojte požadovaný plyn. Povolte membránu redukčního ventilu a otevřete uzávěr tlakové lahve. Pozvolna nastavte redukčním ventilem tlak na požadovanou hodnotu. **Tlak v aparatuře nesmí přesáhnout 16 bar, aby nedošlo k poškození tlakových čidel!** Následně spusťte na počítači program *Permeation*.

Zavřete ventil V7 a pomocí ventilů V1, V2 a V3 nastavte požadovaný vnitřní objem aparatury. Ventilem V8 naplňte aparaturu studovaným plynem. Pokud byl při předchozím experimentu použit jiný plyn, než který budete používat, je třeba aparaturu nejprve propláchnout. To lze provést krátkým otevřením ventilů V4, V5 a V6. Před začátkem měření je třeba uzavřít napouštěcí ventil V8 a zkontolovat stabilitu tlaku P_2, čímž ověříme těstnost systému.

Na začátku experimentu se přesvěčte, zda je v programu *Permeation* zapnutý záznam dat z čidel P_1 a P_2 (čidlo ΔP se při experimentu nevyužívá). Zmáčkněte tlačítko "Start" a do dialogového okna vyplňte studovaný plyn, číslo experimentu a případně další komentář a potvrďte tlačítkem "OK".

Na konci experimentu stiskněte tlačítko "Stop" a potvrďte ukončení. Měřená data jsou aoutomaticky ukládána do adresáře `d:\permeation\`, přičemž název souboru je generován na začátku měření jako `rok|mesic|den|hodina|minuta.per`. Svá naměřená data si zkopírujte na disketu a přeneste na počítač, kde budete zpracovávat výsledky.

3 Vyhodnocení výsledků

Jak bylo zmíněno výše, transport hmoty může podle typu membrány probíhat několika způsoby. V našem případě měříme permeabilitu kompozitní membrány se silikonovou aktivní vrstvou, ve které lze transport molekul plynu popsat rozpustnostně-difúzním mechanizmem. Tok molekul plynu je pak vyjádřen vztahem (1). Provedeme-li v tomto vztahu substituci

$$N = \frac{F}{A} = \frac{1}{A}\frac{dp}{dt} = \frac{1}{A}\frac{V}{RT}\frac{dp}{dt}\,, \tag{11}$$

získáme následnou integrací ve směru kolmém k ploše aktivní vrstvy pro planární membránu rovnici

$$\frac{1}{p_2 - p_1}dp = -P\frac{A}{V\delta_M}RTdt\,, \tag{12}$$

kde p_1 a p_2 značí tlaky na obou stranách membrány, A a δ_M jsou plocha, respektive tloušťka aktivní vrstvy a V značí vnitřní objem aparatury. Rovnici (12) integrujeme, čímž získáme finální vztah pro výpočet permeability:

$$ln\left(\frac{p_2 - p_{1,t}}{p_2 - p_{1,0}}\right) = -P \cdot \frac{A}{V\delta_M} \cdot RT \cdot t \tag{13}$$

Pro vyhodnocení permeability lze využít lineární regresi programu *MS Excel*.

Použité symboly

c	koncentrace	$\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3}$
d	průměr	m
D	difúzní koeficient	$\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$
F	molární tok	$\mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}^{-1}$
k	Bolzmannova konstanta	$\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1}$
Kn	Knudsenovo číslo	-
M	molární hmotnost	$\mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$
N	hustota molárního toku	$\mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-2}$
p	tlak	Pa
P	permeabilita	$\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{Pa}^{-1}$
q	povrchová koncentrace	$\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-2}$
r	poloměr	m
R	univerzální plynová konstanta	$\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$
t	čas	s
T	teplota	K
z	prostorová souřadnice	m
λ	střední volná dráha částic	m
ψ	strukturní parametr	-
η	dynamická viskozita	$Pa \cdot s$
ε	porozita	-
τ	tortuozita	-