

TRANSPORT PLYNŮ A PAR ORGANICKÝCH LÁTEK SKRZE POLYMERNÍ MEMBRÁNY

*Karel Friess^(a), Milan Šípek^(a), Vladimír Hynek^(a),
Petr Sysel^(b) a Vladimír Šindelář^(b),
^(a) Ústav fyzikální chemie, ^(b) Ústav polymerů,
Vysoká škola chemicko technologická, Technická 5,
166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: Karel.Friess vscht.cz, Milan.Sipek vscht.cz,
Vladimir.Hynek vscht.cz, Petr.Sysel vscht.cz,
Vladimir.Sindelar vscht.cz

Souhrn

Tato práce se zabývá stanovením difúzních koeficientů a koeficientů propustnosti oxidu uhličitého, kyslíku, nasycených par benzenu a toluenu skrze ploché polymerní membrány (polyetylen, polypropylen, polyimidy a polyimid-polysiloxanové kopolymery). Měření byla prováděna při teplotě 25 °C a za atmosférického tlaku pomocí diferenciální permeační metody s tepelně vodivostní detekcí plynné směsi. Experimentální data byla také použita pro výpočet separačních faktorů těchto membrán pro plyny a páry organických látek.

Klíčová slova: Polymerní membrány, transportní parametry, propustnost, difúze, separační faktor

Abstract

This work deals with determination of permeability and diffusion coefficients of carbon dioxide, oxygen, saturated vapours of benzene and toluene through polymeric membranes (plane sheets from polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyimide membranes PMDA-ODA, 6FDA-ODA, ODPA-BIS P and PI-PSX copolymer) by the differential permeation method with thermal conductivity detection of gas mixture composition at 25 °C and atmospheric pressure. The experimental data were used also for calculation of separation factors of these membranes for gases and organic vapours.

Keywords: Polymeric membranes, permeability, diffusion, separation factor, transport parameters

1. Úvod

V moderních technologiích se pro polymerní materiály nacházejí nová rozsáhlá využití. Příkladem jsou separační metody, které využívají polymerních membrán k oddělení helia a vodíku ze zemního plynu. Kvalita používaných membrán je dána jednak jejich transportními vlastnostmi (propustností a selektivitou) a jednak jejich fyzikální a chemickou odolností vůči prostředí, ve kterém budou provozovány.

Do kategorie materiálů vykazujících vhodné separační vlastnosti i vysokou odolnost patří aromatické polyimidy. Kombinace aromatic-

kých jader a imidových cyklů propůjčuje řetězcům rigidní charakter. Důsledkem jejich vysoké rigidity a aromatického charakteru je právě jejich vysoká termická stabilita i chemická a mechanická odolnost. Pro jejich využití jako membrán hovoří i velmi vysoké teploty skelného přechodu, které jsou úzce spojené s jejich strukturou, kterou lze v širokých mezích ovlivňovat jak vhodnou volbou monomerů, tak i vhodnou modifikací.

Vzhledem k předpokládané závislosti mezi strukturou polymerů použitých pro přípravu membrán a jejich separačními charakteristikami byly v této práci při teplotě 25 °C a za atmosférického tlaku studovány transportní parametry oxidu uhličitého, kyslíku, par benzenu a toluenu jak skrze laboratorně připravené membrány na bázi rozpustných polyimidů a kopolymerů PI-PSX, tak pro porovnání i skrze komerčně produkované membrány z polyethylenu a polypropylenu.

2. Teoretická část

2.1. Stanovení koeficientu propustnosti diferenciální metodou

Koncentrace plynu v membráně je lineární funkcí vnějšího rovnovážného tlaku. Na základě 1. Fickova zákona lze pro hustotu difúzního toku J psát [1, 2]

$$J = -P \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right), \quad (1)$$

kde $(\partial p / \partial z)$ je gradient tlaku plynu v membráně a P je koeficient propustnosti udávající množství plynu (par) prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času při jednotkovém gradientu tlaku.

Při diferenciální metodě je na jedné straně polymerní membrány udržována stálá koncentrace měřeného plynu a na druhé straně při $z = l$ je koncentrace měřeného plynu stále nulová.

Při stanovení koeficientu propustnosti plynů je gradient tlaku dán barometrickým tlakem p_b . Integrací vztahu (1) od $z = 0$ do $z = l$ a $P = P_b$ do $p = 0$ dostáváme

$$P = J_s \cdot \frac{l}{p_b}, \quad (2)$$

kde J_s je hustota difúzního toku ve stacionárním stavu, l je tloušťka membrány.

Pro koeficient propustnosti par z téhož vztahu vyplývá, že

$$P = J_s \cdot \frac{l}{p^v}, \quad (3)$$

neboť gradient tlaku je dán parciálním tlakem par (P_i) v nosném plynu.

Při diferenciální metodě je hustota difúzního toku ve stacionárním stavu J_s konstantní a je dána součinem objemové koncentrace měřeného plynu (nebo par) c_s [3] a rychlosti průtoku plynné směsi v ,

$$J_s = c_s \cdot v = \text{konst.} \quad (4)$$

Při tepelně-vodivostní indikaci koncentrace měřeného plynu (nebo par) pomocí dvojice termistorů zapojených v sousedních větvích Wheatstoneova mostu je výstupní napěťový signál ve stacionárním stavu m , uměrný koncentraci plynu (nebo par).

Vyjádříme-li hustotu difúzního toku jako objem plynu (nebo par) přepočtený na standardní podmínky prošlý jednotkovou plochou membrány za jednotku času, pak vzhledem ke vztahu (2) a (4) musí pro koeficient propustnosti platit:

$$P = K v m_S l, \quad (5)$$

kde

$$K = k \cdot \frac{T_0}{A \cdot T \cdot p_0} \quad (6)$$

k je konstanta uměrnosti získaná kalibrací přístroje, A je plocha membrány, T je teplota měření, $T_0 = 273,15 \text{ K}$ a $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$.

Vztah pro výpočet koeficientu propustnosti par získáme vynásobením vztahu (5) faktorem, který představuje podíl atmosférického tlaku P_s při stanovení propustnosti a parciálního tlaku par P_p .

$$P = K \cdot v \cdot m_s \cdot l \cdot \frac{P_p}{P_s} \quad (7)$$

2.2. Stanovení separačních faktorů

Pro výpočet separačních faktorů příslušných membrán a pro jednotlivé plyny a páry byly použity hodnoty koeficientů propustnosti plynů a par podle vztahu

$$\alpha = P_i / P_j, \quad i \neq j. \quad (8)$$

2.3. Stanovení difúzních koeficientů

Diferenciální permeační metoda umožňuje také určit difúzní koeficienty (viz. poznámka) řešením difúzních rovnic [4, 5]. Pro polymerní membránu konečných rozměrů ohraničenou rovinami $z = 0$ a $z = l$ (kde l je tloušťka membrány) je řešení 2. Fickova zákona [5] pro konstantní difúzní koeficient D , $\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial z^2$, za počátečních a okrajových podmínek

$$\begin{aligned} c &= c_1 & z &= 0 & \tau &\geq 0 \\ c &= 0 & z &= l & \tau &\geq 0 \\ c &= 0 & 0 < z < l & \tau &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

kteřé odpovídají danému experimentu, tzn., že na jedné straně polymerní membrány (při $z = 0$) je udržována konstantní koncentrace plynu či par organických látek ($c = c_1$), na druhé straně při $z = l$

je koncentrace měřeného plynu nebo par stále nulová a koncentrace měřeného plynu nebo par uvnitř polymerní membrány v čase $\tau = 0$ je rovněž nulová, dáno vztahem (10),

$$c = c_1 - \frac{c_1 \cdot z}{l} - \frac{2 \cdot c_1}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot z}{l}\right) \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot \tau}{l^2}\right) \quad (10)$$

kteřý vyjadřuje závislost koncentrace difundující látky na poloze a čase. Derivací vztahu (10) podle z při $z = l$ dostaneme

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right) = -\frac{c_1}{l} - \frac{2 \cdot c_1}{l} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot \tau}{l^2}\right) \quad (11)$$

Hustotu difúzního toku J , definovanou vztahem $J = -D \cdot (\partial c / \partial z)_{z=l}$, která udává rychlost, s jakou difundující plyn opouští jednotkovou plochu membrány při $z = l$, lze tedy vyjádřit jako

$$J = \frac{D \cdot c_1}{l} \cdot \left[1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot \tau}{l^2}\right)\right] \quad (12)$$

Ve stacionárním stavu (pro čas $\tau \rightarrow \infty$) je hustota difúzního toku J_s rovna

$$J_s = \frac{D \cdot c_1}{l} \quad (13)$$

Vydělením vztahů (12) a (13) získáme

$$\frac{J}{J_s} = 1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot \tau}{l^2}\right) \quad (14)$$

Po zanedbání všech členů s $n \geq 4$ získáme vztah pro difúzní koeficient [6] ve tvaru

$$D \approx \frac{-l^2}{\pi^2 \cdot \tau} \cdot \ln(q + q^4 - q^9) \quad (15)$$

kde

$$\delta = \frac{J}{J_s} \quad (16)$$

a

$$q = \frac{1 - \delta}{2} \quad (17)$$

Poměr J/J_s odpovídá poměru m/m_s , kde m je napěťový signál v čase τ a m_s je napěťový signál ve stacionárním stavu.

Poznámka:

Obecně je integrální difúzní koeficient D_I definován vztahem

$$D_I = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc$$

kde $D(c)$ je koncentračně závislý difúzní koeficient.

Difúzní koeficienty par organických látek byly stanoveny v rozmezí koncentrací $c_1 =$ konstanta do $c_2 = 0$, proto tabelované hodnoty D_I (Tab. III) souvisí s $D(c)$ vztahem

$$D_I = \frac{1}{c_1} \int_0^{c_1} D(c) dc$$

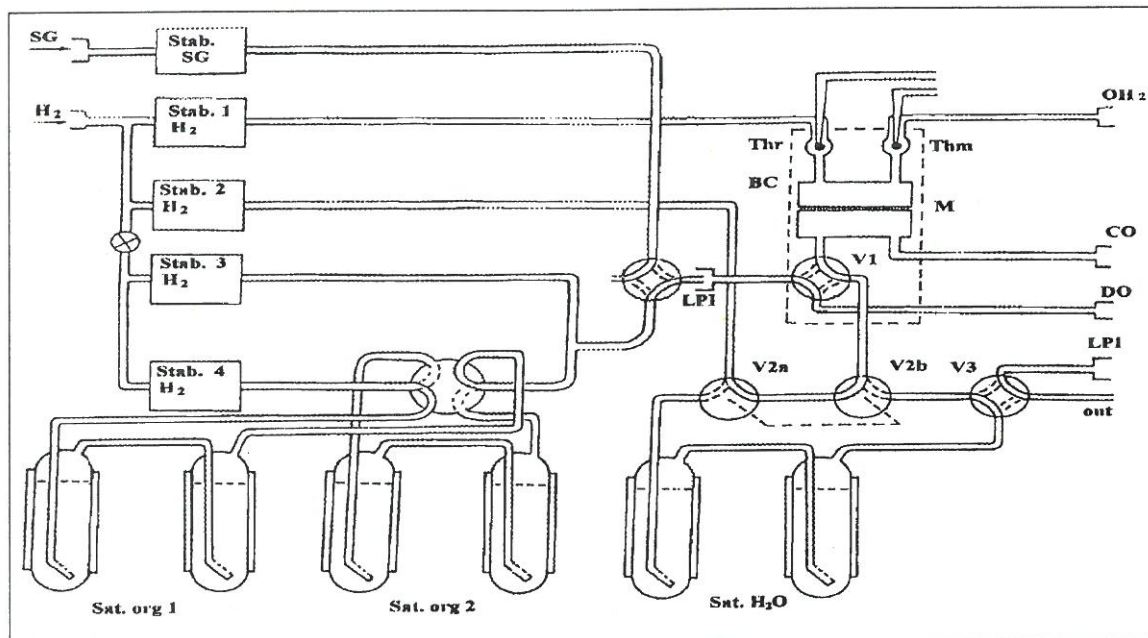
U plynů lze předpokládat, že difúzní koeficienty nejsou závislé na koncentraci plynu a proto platí $D_I = D(c) = D$.

3. Experimentální část

3.1. Popis přístroje

Přístroj, založený na diferenciální permeační metodě s tepelně vodivostní detekcí plynné směsi (Obr. 1), se skládá z permeační cely, kterou plochá polymerní membrána rozděluje na dvě oddělení. Do horního oddělení proudí konstantní rychlostí nosný plyn (vodík), do spodního oddělení je pod atmosférickým tlakem přiváděn rovněž konstantní rychlostí měřený plyn (pára), který proniká skrze membránu do nosného plynu. Rychlost permeace plynu (par) je vyjádřena časovou změnou jeho tepelné vodivosti pomocí dvojice termistorů zapojených do Wheatstoneova můstku. Časová změna získaného napěťového signálu umožňuje stanovit příslušné koeficienty propustnosti. Podrobnější popis diferenciálního permeamtru včetně pracovního postupu, způsobu kalibrace a přístrojových konstant lze nalézt v práci [7].

Reprodukovatelnost měření pro určitý polymerní materiál je asi $\pm 2\%$. Na chybě stanovení koeficientu propustnosti a difúze se nejvíce podílí nepřesnost stanovení kalibrační konstanty přístroje a nepřesnost stanovení tloušťky membrány. U vzorků průmyslově nebo alespoň poloprovozně vyráběných s reprodukovatelnou tloušťkou nad 0,05 mm je tloušťka stanovována s přesností 2 až 3 %. U pokusně vyráběných vzorků s nestejnou tloušťkou však může chyba stanovení tloušťky membrány nabývat až 20 %. Z tohoto důvodu je průměrná chyba stanovení příslušných koeficientů propustnosti a


Obr. 1: Diferenciální permeometr

BC – měřicí cela, M – membrána, H₂ – vodík (nosný plyn), SG – měřicí plyn(pára), Stab. – stabilizátor průtoku, V1 – ventil – plyn, V2a,b – ventil – vodní pára, V3 – pomocný ventil, Sat. – saturátory, Thr – referenční termistor, Thm – měřicí termistor, DO – přímý výstup, LPI – nízkotlaký vstup, OH₂ – výstup z cely z horního oddělení, CO – výstup z cely z dolního oddělení

difúzních koeficientů pro tyto materiály asi 10 až 15 %, pro průmyslově vyráběné vzorky chyba koeficientů propustnosti a difúze nepřesahuje 5 %.

3.2. Použití membrány

V práci byly použity rigidní, nerozpustné polyimidy PMDA-ODA byly připraveny z dianhydridu kyseliny pyromellitové (PMDA) a 4,4'-diaminodifenyletheru (ODA). Polyimidy rozpustné (např. v chloroformu) v plně imidizovaném stavu, obsahující ve své struktuře objemné a/nebo flexibilní skupiny, byly syntetizovány na bázi 5,5'-oxybis-1,3-izobenzofurandionu (ODPA) a 4,4'-[1,4-fenyl-bis(1-methyliden)bisanilinu (BIS P), resp. polyimidy 6FDA-ODA [na bázi dianhydridu 2,2-bis(3,4-dikarboxyfenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanu s objemnou hexafluoropropylidenu skupinou (6FDA) a (ODA). Polyimid-polysiloxanové blokové kopolymery (PI-PSX), vyznačující se kombinací sklovité (PI) a kaučukovité (PSX) fáze, byly připraveny transimidizační reakcí [8] 2-aminopyridinem terminovaných polyimido-oligomerů na bázi ODPA a BIS P a alfa,omega aminopropyl-terminovaných poly(dimethylsiloxan)ových oligomerů. Tento postup umožnil přípravu kopolymerů s definovanou architekturou makromolekuly (požadovaným hmotnostním zastoupením (10 hm. %) a velikostí (molární hmotností) polyimido-oligomerů a polysiloxanových bloků (Obr. 2). Dále byly proměřeny vzorky membrán z polyethylenu PE (BRALEN FB2-30 [antistatický, nízkohustotní, ρ ($t = 25^\circ\text{C}$) = $(919 \pm 2) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$]) a polypropylenu PP (MOSTEN [antistatický, ρ ($t = 25^\circ\text{C}$) = $(900 - 910) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$]), které byly průmyslově vyrobené ve společnostech Slovnaft, a. s., a Chemopetrol, a. s.

4. Výsledky a závěr

V této práci byly studovány transportní parametry – koeficienty propustnosti a difúzní koeficienty oxidu uhličitého, kyslíku, par benzenu a toluenu skrze vzorky membrán z polyethylenu (PE), polypropylenu (PP), polyimidů PMDA-ODA, 6FDA-ODA, ODPA-BIS P a kopolymeru PI-PSX opakovaným měřením při teplotě 25 °C a za atmosférického tlaku.

Na základě experimentálních dat byly hodnoty příslušných koeficientů propustnosti oxidu uhličitého a kyslíku vypočteny podle vztahů (5) a (6), koeficienty propustnosti par benzenu a toluenu na základě vztahů (6) a (7) (Tabulka I). Koeficienty propustnosti byly následně použity pro výpočet separačních faktorů membrán a pomocí vztahu (8) (tabulka II). Vztah (15) byl použit pro výpočty hodnot difúzních koeficientů oxidu uhličitého, kyslíku a par benzenu a toluenu (Tabulka III).

Tab. I: Koeficienty propustnosti P plynů a par organických látek

P x 10 ¹⁴ [mol / (m Pa s)]	PE l = 50 μm	PP l = 20 μm	PMDA-ODA l = 15 μm	6FDA-ODA l = 20 μm	OD PA-BIS P l = 18 μm	PI-PSX l = 21 μm
CO ₂	0.41	0.27	0.16	0.68	0.12	0.23
O ₂	0.05	0.16	0.01	0.16	0.02	0.09
Benzen	79.23	34.99	0.37	1.05	-	---
Toluen	116.00	26.82	0.26	0.28	-	84.15

Tab. II: Separací faktory membrán a pro plyny a páry organických látek

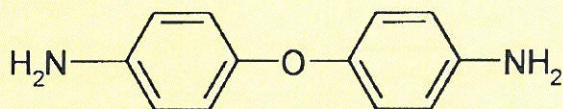
α (P ₁ /P ₂)	PE l=50 μm	PP l=20 μm	PMDA-ODA l=15 μm	6FDA-ODA l=20 μm	OD PA-BIS P l=18 μm	PI-PSX l=21 μm
O ₂ / CO ₂	0.12	0.58	0.08	0.24	0.19	0.39
Ben / CO ₂	190.95	130.72	2.27	1.54	-	---
Tol / CO ₂	279.46	100.20	1.59	0.41	-	820.00
CO ₂ / O ₂	8.45	1.71	12.33	4.25	5.40	2.56
Ben / O ₂	1614.36	224.09	28.00	6.56	-	---
Tol / O ₂	2362.73	171.77	19.67	1.75	-	2095.56

Tab. III: Hodnoty integrálních difúzních koeficientů D, plynů a par organických látek

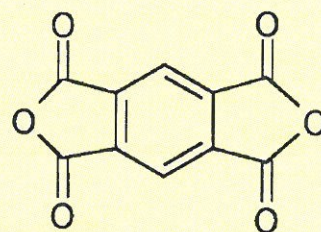
D _i x 10 ¹² [m ² s ⁻¹]	PE l = 50 μm	PP l = 20 μm	PMDA-ODA l = 15 μm	6FDA-ODA l = 20 μm	ODPA-BIS P l = 18 μm	PI-PSX l = 21 μm
CO ₂	17.06	3.89	0.30	0.64	0.14	0.61
O ₂	55.88	5.01	0.59	1.57	0.28	1.92
Benzen	2.55	0.35	1.19	1.51	-	---
Toluen	1.69	0.18	2.77	2.36	-	0.16

Obr. 2: Použité monomery

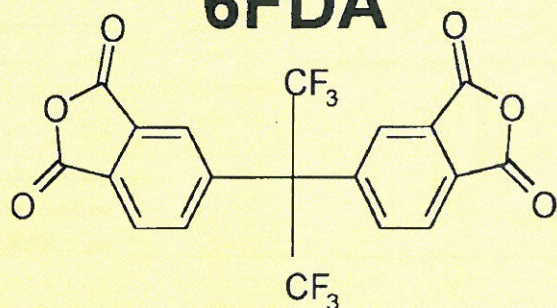
ODA



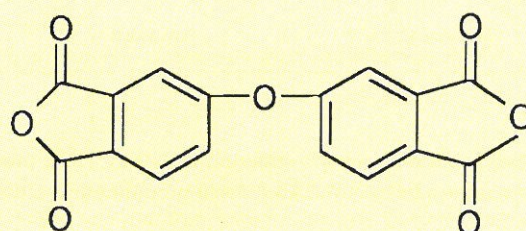
PMDA



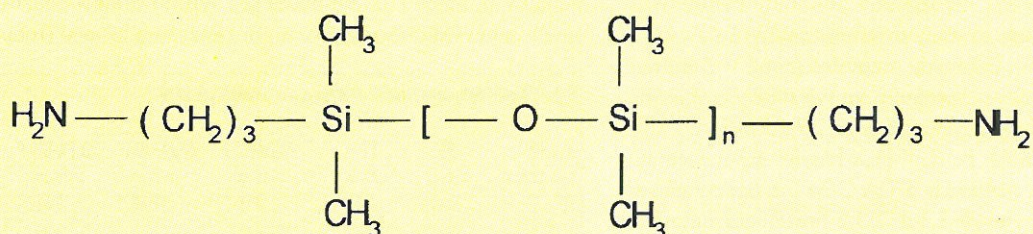
6FDA



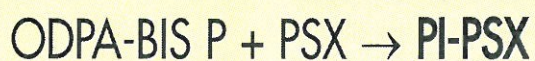
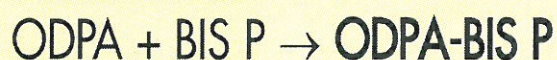
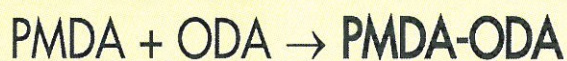
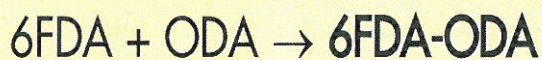
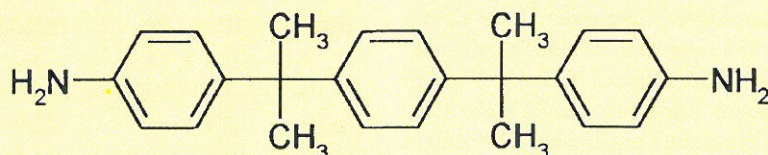
ODPA



PSX



BIS P



Jak je patrné z tabulky I, koeficienty propustnosti oxidu uhličitého jsou u všech studovaných membrán vyšší v porovnání s hodnotami získanými pro kyslík. Při vzájemném porovnání hodnot koeficientů propustnosti par benzenu a toluenu byly hodnoty koeficientu propustnosti benzenu vždy vyšší než toluenu s výjimkou PE membrány. V případě membrány z ODPa-BIS P byly hodnoty koeficientů propustnosti par benzenu a toluenu takřka nulové (resp. na hranici měřitelnosti diferenciálním permeametrem) a proto nejsou v tabulkách uvedeny.

Při porovnání membrán z ODPa-BIS P a z kopolymeru PI-PSX z hlediska jejich propustnosti pro plyny a páry toluenu jsou koeficienty propustnosti vyšší díky přítomnosti kaučukovité polysiloxanové fáze [9]. Kombinace skelné a kaučukovité fáze v podobě PI-PSX membrány se neosvědčila, neboť naměřené koeficienty propustnosti benzenu byly velmi vysoké, nereprodukovatelné a zvyšovaly se s počtem měření, pravděpodobně vlivem nevratných změn ve struktuře kopolymeru při průchodu organického média.

Seznam symbolů

A	plocha membrány	ι	tloušťka membrány
c_i	konstantní koncentrace plynu nebo par na povrchu membrány	$(\partial p / \partial z)$	tlakový gradient
c_s	objemová koncentrace měřeného plynu (nebo par)	P	koeficient propustnosti
D	difúzní koeficient	P_b	barometrický tlak
D_i	integrální difúzní koeficient	P_v	parciální tlak par
J	hustota difúzního toku	P_i / P^0	stupeň nasycení
J_s	hustota difúzního toku ve stacionárním stavu	m_s	napěťový signál ve stacionárním stavu
k	přístrojová konstanta	T	teplota
		τ	čas
		v	rychlost průtoku plynné směsi
		α	separační faktor membrány

Literatura

- [1]. Crank J., Park G. S.: Diffusion in Polymers, Academia Press, London and New York (1968)
- [2]. Vieth W. R.: Diffusion In and Through Polymers. Hanser Publisher, Munich, Vienna, New York (1991)
- [3]. Dušek V., Šípek M., Sunková P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 2836 (1993)
- [4]. Pasternak R. A., Schimschreimer J. F., Heller J.: J. Polym. Sci., A-2, 8, 467 (1970)
- [5]. Crank J.: The Mathematics of Diffusion, 2nd. edition. Clarendon Press, Oxford (1975)
- [6]. Nguyen X. Q., Šípek M., Nguyen Q. T.: Polymer, No. 17, 33, 3698 (1992)
- [7]. Hýnek V., Šípek M.: Chemické listy, 90, 938 (1996).
- [8]. Sysel P., Oupický D.: Polym. Int. 1996, 40, 275
- [9]. Friess K., Šípek M., Sysel P. a Hýnek V.: Transportní parametry plynů a par skrze polyimidové a poly(imid-siloxan)ové membrány. 44. Konference chemického a procesního inženýrství CHISA '97, Srní, Šumava 13. – 16. 10. 1997.