

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA



**STUDIUM MEMBRÁN PRO SEPARACI BIOPLYNU
A TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK Z OVZDUŠÍ**

HABILITAČNÍ PRÁCE

Chtěla bych poděkovat svým kolegům z Ústavu chemických procesů Akademie věd, České membránové platformy a z Přírodovědecké fakulty Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem, kteří mi pomáhají rozšiřovat poznatky a přispívají svým úsilím i kritickým pohledem k našemu společnému výzkumu. Vděčná jsem i za cenné zkušenosti, které jsem získala a stále získávám díky spolupráci se specializovanými pracovišti a zahraničními kolegy. Nezmiňuji všechny jednotlivce a pracoviště, neboť by se jednalo o velmi dlouhý seznam. Vážím si přispění svých kolegů i studentů, jejichž zvědavé otázky mne nejednou vedly k zamyšlení se nad vlastním výzkumem i jeho pedagogickým pojetím. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu.

Prohlašuji, že jsem tuto habilitační práci vypracovala samostatně, s použitím řádně citovaných uvedených zdrojů a na základě vybraných publikací uvedených v Seznamu použitých prací.

Olomouc 19. března 2025

Zuzana Petrusová

Abstrakt

Studium transportních a separačních vlastností popsané v této práci zahrnuje membránovou separaci bioplynu a záchyt těkavých organických látek z ovzduší. Tyto procesy využívají neporézní membrány a lze je popsat rozpustnostně-difuzním mechanismem separace. Difuzivita často bývá nejdůležitějším parametrem při separaci plyných směsí, zatímco rozpustnost většinou hraje klíčovou roli při separaci těkavé organické látky z ovzduší. Vyšší propustnost molekul membránou lze pozorovat, pokud je nižší krystalinita polymeru tvořícího selektivní vrstvu membrány. Nejvyšší propustnosti náleží zcela amorfním polymerům díky větší mobilitě polymerních řetězců. Důležitou charakteristikou je též časová stabilita membránového materiálu. Závěry vyplývající z kontinuálních laboratorních testů separace bioplynu vedly k úspěšnému vyřešení stability membránového modulu pro využití v praxi a byly popsány v užitém vzoru. V neposlední řadě může být vnitřní struktura membrány ovlivněna delší expozicí těkavé organické látky. Tyto změny mohou vést ke změně transportních a separačních vlastností membrány anebo je můžeme využít k regeneraci zestárlé membrány skladované na suchém místě po použití k separaci. Jednoduchý odhad ukazuje, že lze využít rozpustnostní parametry, původně definované pro afinitu mezi kapalnou organickou látkou a pevným polymerem, i pro predikci pořadí propustností organických par vybraných látek různými polymerními membránami.

Klíčová slova

Transportní a separační vlastnosti, bioplyn, rozpustnost plynů ve vodě, těkavé organické látky, kontaktní úhel, viskozita, aktivační energie propustnosti, Hansenovy rozpustnostní parametry

Obsah

Abstrakt.....	3
Obsah.....	4
Seznam obrázků	5
Seznam tabulek.....	6
Seznam zkratk, symbolů a indexů	7
1. Úvod	9
1.1. Membránové procesy	11
1.2. Základní vlastnosti studovaných plynů a těkavých organických látek.....	12
1.3. Základní charakteristika membrán	17
1.3.1. Viskozita polymerního roztoku pro přípravu membrán.....	22
1.3.2. Afinita kapaliny s polymerem.....	25
2. Studium propustnosti vybraných membrán	27
2.1. Separace bioplynu.....	27
2.1.1. Modul z PAN dutých vláken potažený tenkou selektivní vrstvou Pebax 1657	27
2.1.2. Tenkovrstvé kompozitní membrány s polyamidovou selektivní vrstvou	28
2.2. Záchyt těkavých organických látek z ovzduší.....	31
2.2.1. Tenkovrstvá kompozitní membrána s polyamidovou selektivní vrstvou	31
2.2.2. Membrána s vysokým obsahem iontové kapaliny	32
2.2.3. Polymerní membrány.....	33
2.2.4. Permeační testy pro záchyt organických par z ovzduší	34
3. Vybrané výsledky transportních a separačních vlastností membrán	36
3.1. Separace bioplynu.....	36
3.1.1. Modul z PAN dutých vláken potažený tenkou selektivní vrstvou Pebax 1657	36
3.1.2. Tenkovrstvé kompozitní membrány s polyamidovou selektivní vrstvou	38
3.2. Záchyt těkavých organických látek z ovzduší.....	41
3.2.1. Tenkovrstvá kompozitní membrána s polyamidovou selektivní vrstvou	41
3.2.2. Membrána s vysokým obsahem iontové kapaliny	44
3.2.3. Polymerní membrány: experiment versus jednoduchý odhad	46
4. Aplikační potenciál neporézních membrán	49
5. Závěr	51
6. Seznam použitých prací.....	54
7. Seznam literatury	56

Seznam obrázků

Obrázek 1. Typy studovaných membrán s neporézní selektivní vrstvou	10
Obrázek 2. Počty publikací a patentů na Google Scholar	10
Obrázek 3. Schéma membránové separace a jejího separačního mechanismu	11
Obrázek 4. Ilustrační znázornění Raoultova a Henryho zákona	13
Obrázek 5. Vliv teploty na vnitřní vlastnosti polymerů	19
Obrázek 6. Mechanické vlastnosti polymerů [6, 63].....	20
Obrázek 7. Höpplerův a Ostwaldův viskozimetr, převzato z webu [72].	22
Obrázek 8. Schéma rotačních viskozimetrů, převzato z webu [72].	23
Obrázek 9. Kontaktní úhel	25
Obrázek 10. Schéma filtrace s křížovým tokem.....	27
Obrázek 11. Schéma permeačních testů s čistými plyny pro modul z dutých vláken	28
Obrázek 12. Schéma permeační aparatury pro studium separace bioplynu.....	30
Obrázek 13. Polymery použité ke studiu VOC/N ₂ separace	33
Obrázek 14. Schéma permeační aparatury pro studium VOC/N ₂ separace	34
Obrázek 15. Vliv reologického chování na vlastnosti a selektivitu modulu [10]	37
Obrázek 16. Struktura povrchu PA membrán a její vliv na selektivitu [8].....	40
Obrázek 17. Kontaktní úhly vody s PA membránami [7].....	40
Obrázek 18. Obsah retentátu v závislosti na experimentálních podmínkách [9]	41
Obrázek 19. Kontaktní úhly pro PA membránu s vodou a n-hexanem [82]......	42
Obrázek 20. SEM snímky PA membrány [82]	43
Obrázek 21. Permeabilita n-hexanový par PA membránou a její selektivita [82]	43
Obrázek 22. Permeabilita organických par IL membránou	45
Obrázek 23. Vliv teploty na permeabilitu ethanolových par IL membránou	45
Obrázek 24. Permeabilita organických par PDMS membránou a odhad afinity	48
Obrázek 25. Mobilní zařízení pro separaci bioplynu	49
Obrázek 26. Schéma hybridního kontinuálního procesu zachytu VOC z ovzduší	50

Seznam tabulek

Tabulka 1. Parametry studovaných látek	14
Tabulka 2. Henryho konstanty pro rozpustnost plynů ve vodě při 25°C	14
Tabulka 3. Normální bod varu a tlak nasycených par studovaných organických látek	16
Tabulka 4. Empirické konstanty pro tlaky nasycených par v Antoniově rovnici	16
Tabulka 5. Přehled použitých PA membrán pro studium separace bioplynu	29
Tabulka 6. Přehled studovaných membrán a experimentálních testů VOC/N ₂	32
Tabulka 7. Základní vlastnosti studovaných polymerních membrán.....	47

Seznam zkratek, symbolů a indexů

Zkratky

Barrer	jednotka permeability, mimo soustavu SI $\left(1 \text{ Barrer} = 3,35 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}\right)$	PDMS	polydimethylsiloxan
C ₂ OH	ethanol	PE	polyethylen
cC ₆	cyklohexan	Peba 1657	poly(ether-blok-amid) kopolymer 1657
[emim][Tf ₂ N]	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	Peba 2533	poly(ether-blok-amid) kopolymer 2533
FID	plamenově-ionizační detektor	PEO	polyethylenoxid
GPU	jednotka permeance, mimo soustavu SI $\left(1 \text{ GPU} = 3,35 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}\right)$	p(VDF-HFP)	poly(vinylidenfluorid-ko- hexafluorpropylen)
HSPs	Hansenovy rozpustnostní parametry	RO	reverzně-osmotická
iC ₈	isooktan (2,2,4-trimethylpentan)	SEM	skenovací elektronová mikroskopie
IL	iontová kapalina	SPs	rozpustnostní parametry
LDPE	nízko-hustotní polyethylen	TFC	tenkovrstvá kompozitní membrána
nC ₆	n-hexan	V	ventil
PA	polyamid	VOC(s)	těkavé organické látky (anglicky „volatile organic compound(s)“)
PAN	polyakrylonitril		

Symboly

<i>A</i>	plocha membrány (m ²)	<i>M</i>	molární hmotnost $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)$
<i>A, B, C</i>	empirické konstanty v Antoineově rovnici doporučené databází NIST	<i>P</i>	koeficient propustnosti, permeabilita $\left(\text{Barrer nebo } \frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}\right)$
<i>a</i>	aktivita par (–)	<i>p</i>	tlak (1 bar = 10 ⁵ Pa)
<i>D</i>	difuzní koeficient (m ² s ⁻¹)	<i>Ra</i>	rozpustností vzdálenost
<i>d</i>	průměr molekuly (Å) 1 Å = 0,1 nm	RED	RED číslo (relativní energetická vzdálenost)
<i>E</i>	Energie (J)	<i>Ro</i>	interakční radius
<i>F</i>	skupinový příspěvek	<i>S</i>	rozpustností koeficient (cm ³ cm ⁻³ bar ⁻¹)
<i>G'</i>	elastický modul (Pa)	<i>T</i>	teplota (K)
<i>G''</i>	ztrátový modul (Pa)	<i>Q</i>	molární tok (mol s ⁻¹)
<i>J</i>	tok membránou (kg s ⁻¹)		
<i>l</i>	tloušťka membrány (μm)		

Řecké symboly

α	selektivita (–)
δ	rozpustnostní parametr (MPa ^{0.5})
$\tan(\delta)$	ztrátový úhel (–)
η	dynamická viskozita ($\frac{\text{Pa}}{\text{s}}$)

θ	stage-cut neboli procento odstranění (– nebo %)
σ	smykové napětí (s ⁻¹)
τ	čas (s)
χ_c	krystalinita polymeru (%)

Dolní a horní indexy

akt	aktivační
C	kritická veličina
D	disperze
H	vodíková vazba
i	vztaženo pro složku i
k	kinetický
P	polární
p, perm	permeační, permeát

ret	retentát
sat	saturační
sweep	nosný plyn
tot	celkový
VOC	příslušný pro danou těkavou organickou sloučeninu
vstup	nástrík / vstupní směs

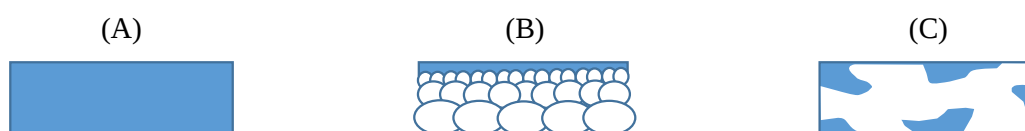
1. Úvod

V současné době se často diskutuje o takzvané Zelené dohodě pro Evropu (neboli „Green deal“) spojené s ochranou životního prostředí. Negativní vliv znečištění ovzduší na lidské zdraví se netýká pouze současné doby, ale provází lidstvo již od prehistorie [1]. Například oheň již v pravěku chránil lidský život před šelmami, ale v uzavřené jeskyni způsoboval intenzivní vdechování kouře, jehož složky měly negativní vliv na plíce jeskynních lidí. Nyní si můžeme položit otázku, jak dnešní doba pokročila a jak jsme chráněni například před zplodinami ze spalování. Existuje řada separačních metod, které snižují emise oxidu uhličitého a siřičitého vznikající při procesu spalování [2]. Membránová separace nabízí alternativu pro menší provozy nebo možnost závěrečného dočištění před vypouštěním plynu do ovzduší. Tato separační metoda představuje bezpečný proces s vysokou účinností a šetrností k životnímu prostředí. Další výhodou je možnost využití mobilního kontejneru, který bude obsahovat separační zařízení s membránovým modulem a přivést tak separační zařízení přímo na potřebné místo pro žádaný proces.

Jak ještě mohou membránové separace přispět ke zkvalitnění životního prostředí? Těchto možností je celá řada, od separace těkavé organické látky z vodného roztoku po zkvalitnění čistoty ovzduší. Tento poslední proces bude v této habilitační práci dále popsán pro dva procesy – separaci bioplynu a záchyt organických par z ovzduší. V úvodu je nezbytné též říci, že membránové procesy s výhodou přinášejí prospěch, jak z hlediska ekologického, tak i ekonomického. Ekologická stránka zahrnuje již zmíněnou čistotu ovzduší a záchyt znečišťujících látek. Například separace bioplynu vznikajícího v čistírně odpadních vod či ze zemědělského provozu, lze s výhodou po separaci využít jako alternativní palivo s vysokým obsahem CH_4 . Tento separační proces lze hodnotit jako prospěšný pro ekologii, kdy jsou zachyceny skleníkové plyny (CH_4 a CO_2) i jako ekonomicky přínosný proces, neboť z odpadního bioplynu využijeme přítomný CH_4 jako alternativní palivo. Dalším využitím membránové separace pro zkvalitnění ovzduší je záchyt těkavých organických látek. V některých případech lze s výhodou zachycenou organickou látku znovu dále využít.

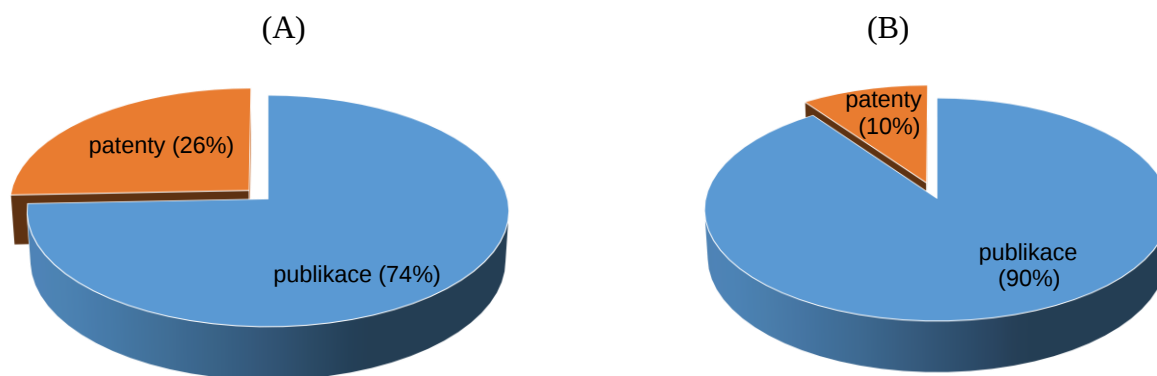
Tato habilitační práce shrnuje vybrané výsledky dvou membránových procesů – separace bioplynu a záchyt těkavých organických látek z ovzduší. Pro membránové procesy je klíčové nalezení vhodné membrány, která bude dostatečně odolná, aby separace mohla probíhat kontinuálně a dlouhodobě. Hledáme tedy i membránu, která bude stabilní v čase a nebude měnit své transportní a separační vlastnosti. Důležité je též, aby byla co nejvíce propustná, a současně měla velmi dobrou selektivitu, tedy aby přednostně propouštěla jednu složku separované směsi

před druhou. Vzhledem k tomu, že pojem „membrána“ zahrnuje široké množství typů materiálů včetně biologických membrán, které se výrazně liší svými vlastnostmi od uměle připravených materiálů, je nezbytné definovat, co bude v rámci této práce označováno pojmem „membrána“ či „neporézní membrána“. Membránou se v této práci vždy rozumí uměle připravený materiál se selektivní vrstvou, jejíž póry jsou maximálně v řádu 0.1 nm. Studované membrány byly buď komerčně dostupné, nebo připraveny ve spolupráci se specializovaným pracoviště a část membrán byla připravována v rámci vedených studentských závěrečných prací na Katedře chemie, PřF UJEP a na Ústavu chemických procesů AV ČR. Nejčastěji byly studovány ploché membrány a ve spolupráci s italskými kolegy byl připraven modul z dutých vláken potažený selektivní vrstvou polymeru. Obrázek 1 zobrazuje zjednodušený náčrt vybraných typů studovaných membrán s neporézní selektivní vrstvou.



Obrázek 1. Typy studovaných membrán s neporézní selektivní vrstvou. (A) polymerní membrána (tzv. hustá membrána z anglického „dense“), (B) kompozitní membrána (tzv. tenkovrstvý kompozit u ploché membrány nebo tenká selektivní polymerní vrstva na vnitřní straně dutého vlákna), (C) membrána obsahující iontovou kapalinu v polymerní matici tvořící gelovou strukturu [3, 4] (polymerní matrice je modře a iontová kapalina v polymerní matici je znázorněna bíle.

Studium membránových procesů i jejich využití v praxi je znázorněno graficky na Obrázku 2. Z porovnání je vidět, že vědecký zájem i praktické využití je vyšší pro membránové separace plynů oproti zachytu těkavých organických látek z ovzduší (pro období od roku 1990 do 2024).



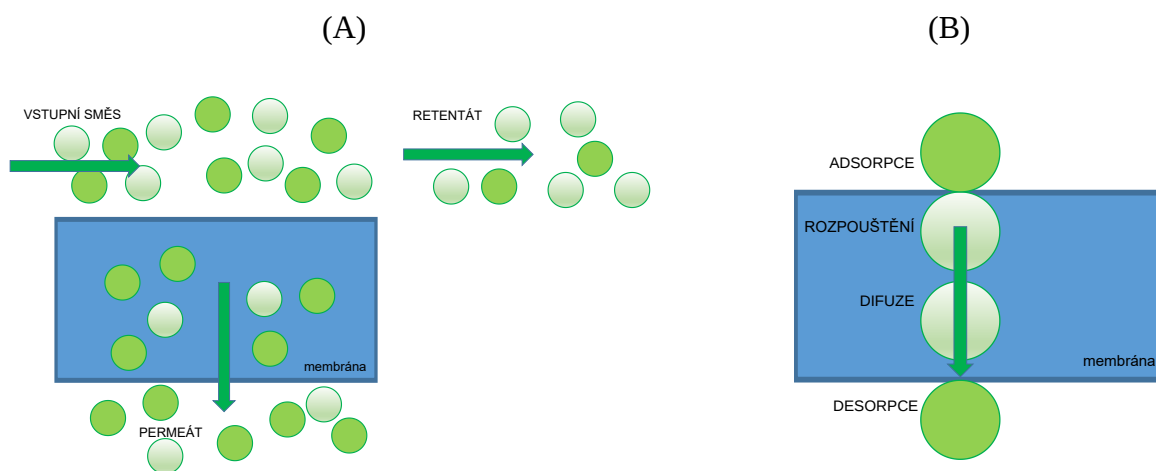
Obrázek 2. Počty odborných publikací a patentů na Google Scholar pro membránové separace plynů (A) a pro membránové separace těkavých organických par ze vzduchu (B) v období 1990–2024

1.1. Membránové procesy

Membránové procesy je možné dělit podle různých hledisek [5, 6]:

- podle typu použité membrány (např. biologické / umělé, porézní / neporézní, homogenní / heterogenní, jednovrstvé / kompozitní)
- podle typu hnací síly (např. gradient tlaku, chemického potenciálu, elektrochemického potenciálu aj.)
- podle transportního mechanismu (sítový mechanismus u porézních membrán, rozpustnostně-difuzní mechanismus pro neporézní membrány, případně vlivy obou těchto mechanismů u membrán na pomezí mezi porézní a neporézní strukturou selektivní vrstvy membránového materiálu)

Základními pojmy pro membránové separace jsou **retentát** obsahující zadržené molekuly, které neprocházejí membránou. Zatímco **permeát** obsahuje molekuly prošlé membránou (Obrázek 3A). Neporézních membrán a membrán se selektivní neporézní vrstvou se vždy týká **transport molekul membránou rozpustnostně-difuzním mechanismem**. Jak již název jasně napovídá, dvěma nejdůležitějšími kroky jsou rozpouštění separované molekuly v materiálu membrány a její následná difuze. Tyto dva kroky nejvíce ovlivňují výsledné transportní a separační vlastnosti membrán s neporézní selektivní vrstvou. Všechny kroky probíhající během membránové separace jsou znázorněny na Obrázku 3B. Prvním krokem k úspěšné separaci je adsorpce molekuly ze vstupní směsi na povrchu membrány. Následně se musí díky dobré afinitě k membránovému materiálu molekula rozpustit, aby mohla difuzí pronikat membránou. Na druhé straně membrány se musí prošlá molekula desorbovat z membrány.



Obrázek 3. Schéma membránové separace (A) a jejího separačního mechanismu (B)

Je nezbytné zdůraznit, že desorpce molekuly musí proběhnout dostatečně rychle, stejně jako následný transport separovaných molekul od membrány. V opačném případě může dojít ke **koncentrační polarizaci**, kdy v permeátové části výrazně stoupne koncentrace prošlých molekul oproti koncentraci těchto molekul ve vstupní směsi. Pokud dojde k silnému vlivu koncentrační polarizace, může dojít ke **zpětnému toku membránou**. Potom již dříve prošlé molekuly membránou směrem do permeátu mohou procházet zpět směrem ke vstupní směsi a retentátu. Těmto nežádoucím vlivům lze **zabránit dostatečně velkou hnací silou** separačního mechanismu a / nebo s pomocí nosného plynu pod membránou na straně permeátu. **Nosný plyn** je možné použít pouze tam, kde nevádí zředění separovaných molekul nebo v laboratorním měřítku, kdy nosný plyn s výhodou využijeme k transportu permeátu do analytického zařízení k ověření množství a koncentrace separovaných molekul.

1.2. Základní vlastnosti studovaných plynů a těkavých organických látek

Transportní a separační vlastnosti byly studovány nejčastěji pro **plynné složky bioplynu** a jejich směsi (**CO₂**, **CH₄** a **H₂S**) [7-9]. Směsi představující bioplyn byly studovány jak za sucha, tak i za přítomnosti vlhkosti, pokud to studovaný membránový materiál dovolil. Ve spolupráci se zahraničními kolegy byla dále studována propustnost čtyř čistých plynů (He, N₂, CH₄ a CO₂) a vody porézním dutým vláknem polyakrylonitrilu použitého pro připravený a testovaný modul z dutých vláken v laboratoři CNR-ITM v Kalábrii [10]. Základní vlastnosti studovaných plynů a vody jsou shrnuty dále v Tabulce 1.

Při separaci oxidu uhličitého z bioplynu pomocí reverzně-osmotické membrány botná vrchní selektivní vrstva polyamidu vodou. Úspěšné separaci bioplynu pomáhá i rozdílná rozpustnost plynů ve vodě (Tabulka 2). Obecně lze **rozpouštění plynů v kapalinách** popsat empirickým **Henryho zákonem** [11, 12]:

$$p_i = x_i \cdot K_{H,i} , \quad (1)$$

kde p_i je parciální tlak rozpuštěné látky i , jejíž koncentrace je vyjádřena pomocí molárního zlomku x_i a $K_{H,i}$ je Henryho konstanta. Ačkoliv je člen $K_{H,i}$ z rovnice (2) nazýván konstantou, je třeba pamatovat na to, že Henryho konstanta závisí na teplotě, proto $K_{H,i}$ musí být vztažena k určité hodnotě teploty.

Přepočet Henryho konstanty pro jinou než standardní teplotu lze provést podle následujícího vztahu, který je uveden i v databázi NIST:

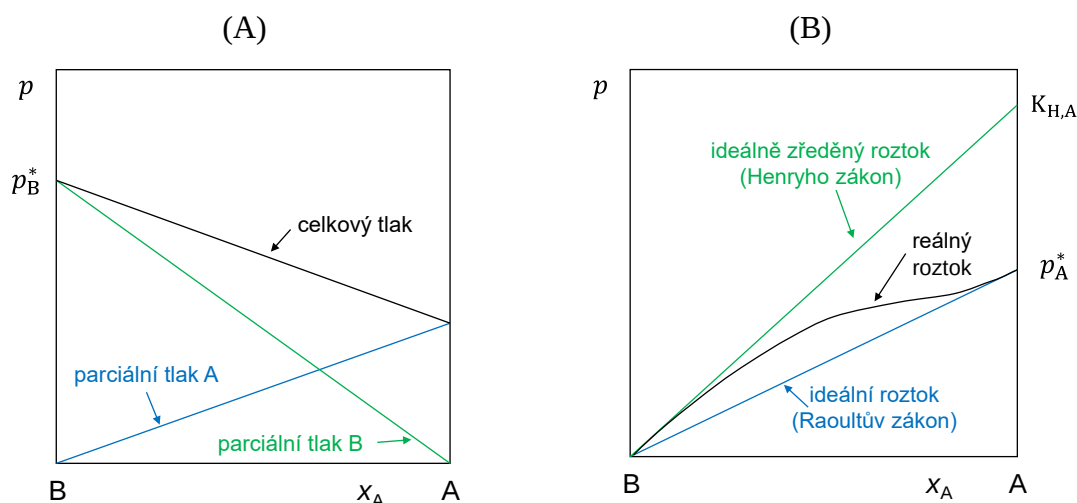
$$K_H(T) = K_{H,i}^0 \cdot \exp \left(\left[\frac{d}{dT} (\ln(K_H)) \right] \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right] \right), \quad (2)$$

kde $\frac{d}{dT} (\ln(K_H))$ je teplotní závislost Henryho konstanty v jednotce termodynamické teploty a $K_{H,i}^0$ je Henryho konstanta pro rozpustnost daného plynu ve vodě při standardní teplotě ($T^0 = 298,15 \text{ K}$) s jednotkou $\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{Pa}}$.

Rozpustnost plynů ve vodě je ovlivněna nejen teplotou, ale druhem rozpouštěného plynu a vlastnostmi kapaliny, v níž se daný plyn rozpouští. Henryho zákon můžeme vyjádřit i s použitím například molární koncentrace rozpouštěné látky nebo její molality, pouze je třeba mít na paměti, že potom Henryho konstanta bude nabývat jiné hodnoty a její jednotkou již nebude jednotka tlaku jako v rovnici (2). Experimentálně bylo ověřeno, že Henryho zákon platí i pro reálné roztoky, pokud jsou koncentrace rozpouštěné látky nízké, ačkoliv tlak rozpouštěné látky je přímo úměrný její koncentraci. Směsi, ve kterých se rozpouštěná látka řídí Henryho zákonem a rozpouštědlo splňuje Raoultův zákon:

$$p_i = x_i \cdot p_i^*, \quad (3)$$

se nazývají ideálně zředěné roztoky. Raoultův zákon vyjadřuje fakt, že celkový tlak ideální směsi je roven součtu parciálních složek této směsi, což lze pro dvousložkovou směs snadno znázornit graficky (Obrázek 4A). Raoultův a Henryho zákon jsou společně znázorněny pro ilustraci na (Obrázku 4B). Tlak par téměř čistého rozpouštědla je přímo úměrný jejímu molárnímu zlomku se směrnici p_A^* (Raoultův zákon). Tlak par rozpouštěné látky, je-li její množství velmi malé, je úměrný molárnímu zlomku, kde směrnici této závislosti je Henryho konstanta $K_{H,A}$.



Obrázek 4. Ilustrační znázornění Raoultova zákona (A) a Henryho zákona (B) [12].

Tabulka 1. Parametry studovaných látek. Molární hmotnost (M), kritická teplota (T_C), kinetický průměr (d_K) plynů, organických molekul a vody.

Sloučenina	označení	M (g mol ⁻¹) [13]	T_C (K) [13]	d_K (Å)	
Helium	He	4,003	5	1,8	[14]
Dusík	N ₂	14,007	126	3,6	[15]
Methan	CH ₄	16,040	191	3,8	[15-17]
Oxid uhličitý	CO ₂	44,010	304	3,3	[15, 17]
Sulfan	H ₂ S	34,082	373	3,6	[15]
Voda	H ₂ O	18,015	647	2,8-3,1	[15, 18]
n-Hexan (C ₆ H ₁₄)	nC ₆	86,178	508	4,3-4,5	[19-21]
Isooktan (C ₈ H ₁₈)	iC ₈	114,232	544	6,2	[19, 22]
Cyklohexan (C ₆ H ₁₂)	cC ₆	84,162	554	6,6	[23, 24]
Ethanol (C ₂ H ₆ O)	C ₂ OH	46,068	514	4,5	[25, 26]

Při separaci oxidu uhličitýho z bioplynu reverzně-osmotická membrána botná vodou a díky tomu je separace úspěšná, neboť rozpustnosti plynů přítomných v bioplynu jsou nejméně o jeden řád nižší oproti CO₂ (Tabulka 2). Oproti aminové vypírce běžně používané pro zachyt oxidu uhličitýho je potřeba v porovnání s potřebným množstvím aminu pro zachyt CO₂ výrazně menší množství vody pro tuto membránovou separační metodu [7-9, 14]. Pokud je v bioplynu obsažen i sulfan, je též úspěšně odseparován díky své vysoké rozpustnosti ve vodě. Rozpustnost sulfanu ve vodě je dokonce ještě vyšší než rozpustnost oxidu uhličitýho ve vodě. Sulfan je nutné odseparovat i kvůli jeho nežádoucím korozivním účinkům.

Tabulka 2. Henryho konstanty pro rozpustnost plynů ve vodě při 25°C [27, 28]

Plyn	N ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
Henryho konstanta ($\frac{\text{mol}}{\text{kg Pa}}$)	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$

Jednou ze základních fyzikálně-chemických vlastností plynů je jejich **kondenzovatelnost** spojená s hodnotou kritické teploty. Je zřejmé, že nejnížší hodnotu kritické teploty ze studovaných plynů má vzácný plyn helium, který bude velmi obtížně kondenzovat. Druhou nejnížší kritickou teplotu má dusík, který lze v řadě aplikací využít jako inertní plyn. **Oxid uhličitý** má kritickou teplotu blízkou 30°C a lze jej proto snadno využít v podobě nadkritické tekutiny a například **superkritické extrakce** jsou často využívány k získání biologického materiálu, který by při separacích za vyšších teplot nebo s použitím agresivního rozpouštědla mohl být nenávratně poškozen [29-31].

Těkavé organické látky se často označují zkratkou VOC z anglického výrazu „volatile organic compound“. Bod varu těchto látek bývá nižší než 250 °C a jejich tlak nasycených par 10 Pa nebo více [32-34]. Tyto látky se vyskytují v ovzduší ve formě organických par právě díky své těkavosti [35, 36]. Studované těkavé organické látky (Tabulka 1 a Tabulka 3) byly nejčastěji studovány ze vstupní binární směsi obsahující dusík nasycený různým množstvím par těkavé organické látky. Vybranými organickými látkami byly **n-hexan** (nasycený alifatický uhlovodík), 2,2,4-trimethylpentan (dále označen jako **isooktan**, rozvětvený uhlovodík), **cyklohexan** (cyklický uhlovodík) a **ethanol** (druhý nejnížší alkohol). N-hexan je bezbarvé těkavé rozpouštědlo, které je minoritní složkou benzínu [37]. Je tvořen nepolárními vazbami mezi atomy uhlíku a vodíku, které mají blízké hodnoty elektronegativit. Cyklohexan je nepolárním rozpouštědlem vhodným pro extrakce esenciálních olejů a velmi dobře rozpouští laky, pryskyřice, tuky, oleje a vosky [37]. Je přidáván do paliv, protože snižuje dobu zpoždění vznícení paliva [38]. 2,2,4-trimethylpentan (isooktan) definuje hodnotu 100 při určování oktanového čísla benzínu a nafty. Ethanol je polární rozpouštědlo obsahující polární –OH skupinu, kde má kyslík výrazně větší elektronegativitu oproti vodíku, a proto může docházet k tvorbě vodíkových interakcí.

Vstupní koncentrace par ve vstupní směsi byla vyjádřena pomocí aktivity par (a_i), tedy poměrem mezi parciálním tlakem složky i (p_i) a tlakem nasycených par této složky (p_i^{sat}):

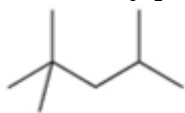
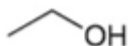
$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{\text{sat}}} \quad (4)$$

Tlak nasycených par složky i závisí na teplotě a tuto závislost lze popsat pomocí Antoineovy rovnice:

$$\log_{10}(p_i^{\text{sat}}) = \frac{A}{B - \frac{C}{T_{\text{sat}}}}, \quad (5)$$

kde A, B, C jsou empirické konstanty Antoniovovy rovnice (Tabulka 4) doporučené v databázi NIST (tlak nasycených par v jednotce bar a termodynamickou teplotu T) [39-42].

Tabulka 3. Normální bod varu a tlak nasycených par studovaných organických látek [13]

Těkavá organická látka	$t_{\text{var, norm}}$ (°C)	P_{sat} při 25°C (kPa)
n-hexan 	68,7	20,19
isooktan (2,2,4-trimethylpentan) 	99,0	6,53
cyklohexan 	80,8	13,01
ethanol 	78,4	7,88

Tabulka 4. Empirické konstanty pro tlaky nasycených par. Parametry v Antoniově rovnici (2) doporučené v databázi NIST pro studované těkavé organické látky (ozn. VOC) v potřebném teplotním rozsahu. Relativní nejistota je podle databáze NIST <0,5 %.

VOC	Konstanty v rovnici (2)			Teplotní rozsah			
	A	B	C	[°C]			Reference
n-Hexan	4,00266	1171,530	-48,784	3,0	–	69,5	[39]
Cyklohexan	3,96988	1203,526	-50,287	19,9	–	81,5	[39]
Isooktan	3,94736	1282,332	-48,444	-78,5	–	25,2	[40]
Isooktan	3,93679	1257,840	-52,415	24,4	–	100,1	[39]
Ethanol	5,37229	1670,409	-40,191	0,0	–	78,5	[41]

1.3. Základní charakteristika membrán

Vybrané membrány můžeme rozdělit do tří skupin (Obrázek 1):

- a) **Neporézní** (tzv. „dense“ čili **husté**) **polymerní membrány**: *polyethylen* s nízkou hustotou (zkratkou z angličtiny „low-density polyethylene“ LDPE, dále PE), *polydimethylsiloxan* (PDMS) a *dva kopolymery poly(ether-blok-amid) Pebax® (Peba 1657 a Peba 2533)* [43, 44].
- b) **Kompozitní membrány**, tedy membrány s tenkou selektivní vrstvou polymeru na porézním podkladu, zde se jedná nejčastěji o ploché membrány vyrobené pro aplikace reverzní osmózy s tenkou selektivní vrstvou polyamidu [7-9] a jeden membránový modul se selektivní vrstvou Pebax 1657 na vnitřní straně dutých vláken tvořených polyakrylonitrilem (PAN) [10].
- c) **Polymerní gel s iontovou kapalinou**, kdy vhodně zvolená iontová kapalina dokáže výrazně vylepšit transportní a separační vlastnosti oproti samotné polymerní membráně [45, 46], která může být tvořena i bariérovým typem polymeru [47, 48]. Iontová kapalina je tvořena anorganickým anionem a organickým kationem. Kation poskytuje možnost výběru danému separačnímu procesu na míru úpravou vlastností změnou substituentu nebo substituentů na organickém kationtu.

Tloušťka membrány je důležitou základní charakteristikou každé membrány [49]. Tloušťku lze v případě homogenních neporézních membrán určit **pomocí mikrometru**. V tomto případě je nezbytné přítlak čelistí mikrometru zvyšovat pomalu, aby nebyla tloušťka membrány chybně určená jako menší číslem vlivem pružnosti polymerního materiálu. Pokud je studována kompozitní membrána, je nezbytné k určení tloušťky selektivní vrstvy použít **skenovací elektronový mikroskop** (zkráceně SEM z anglického „Scanning Electron Microscope“). SEM využívá usměrněného úzkého elektronového paprsku. Vzorek je zobrazen prostřednictvím detekce odražených elektronů z povrchu vzorku [12, 50].

Znalost tloušťky membrány, respektive tloušťky její selektivní vrstvy, je nezbytná pro určení **hodnoty permeability** (P_i), díky které **můžeme mezi sebou porovnávat různé polymerní materiály**. Permeabilita je vypočtena z toku membránou (J_i), tloušťky membrány (l_{membr}), aktivní plochy membrány (A_{membr}) a hnací síly:

$$P_i = \frac{J_i \cdot l_{\text{membr}}}{A_{\text{membr}} \cdot \Delta p_i}, \quad (6)$$

kde Δp_i je tlakový gradient, protože separace plynů a VOC/N₂ jsou tlakové membránové procesy. Tato hnací síla se obecně určí pomocí výpočtu z přístupu chemického-inženýrství pro protiproudé uspořádání v membránové cele následovně:

$$\Delta p_i = \frac{[(p_{i,vstup} - p_{i,perm}) - (p_{i,ret} - p_{i,sweep})]}{[\ln(p_{i,vstup} - p_{i,perm}) - \ln(p_{i,ret} - p_{i,sweep})]}, \quad (7)$$

kde Δp_i je logaritmický průměr rozdílu parciálních tlaků složky i ve vstupní směsi (ozn. vstup), nosném plynu (ozn. sweep), retentátu (ozn. ret) a permeátu (ozn. perm).

Permeabilitu lze určit s minimální relativní chybou, pokud lze tloušťku membrány určit s maximální odchylkou 5% [49]. Pokud je nejistota určení tloušťky membrány vyšší, je vhodnější propustnost pro danou složku membránou vyjádřit pomocí **permeance**. Permeance je použita v případě, kdy je relativní odchylka pro tloušťku membrány příliš velká, neboť v takovém případě se membrána chová jako set několik membrán o různých tloušťkách, které my neznáme. Dále je permeance nezbytná tam, kde kompozitní membrána má příliš tenkou selektivní vrstvu, kterou nelze přesně určit ani s pomocí elektronového mikroskopu. Permeance nemá vlastní samostatný symbol, pouze je použit podíl permeability P_i a tloušťky l_{membr} , aby bylo na první pohled zřejmé, že tloušťku membrány neznáme:

$$\frac{P_i}{l_{membr}} = \frac{J_i}{A_{membr} \cdot \Delta p_i}. \quad (8)$$

Pokud lze určit pouze **permeance**, **není možné mezi sebou porovnávat transportní vlastnosti různých membrán.**

Difuzi látky membránou lze popsat pomocí Fickových zákonů. Podle Fickova prvního zákona je tok látky membránou roven součinu difuzivity (D , difuzní koeficient) této látky a gradientu její koncentrace (grad c) pro daný úsek uvnitř membrány [51, 52]:

$$J = -D \cdot \text{grad } c. \quad (9)$$

Gradient koncentrace můžeme aproximovat rozdílem koncentrací pro dostatečně malý úsek membrány (Δx):

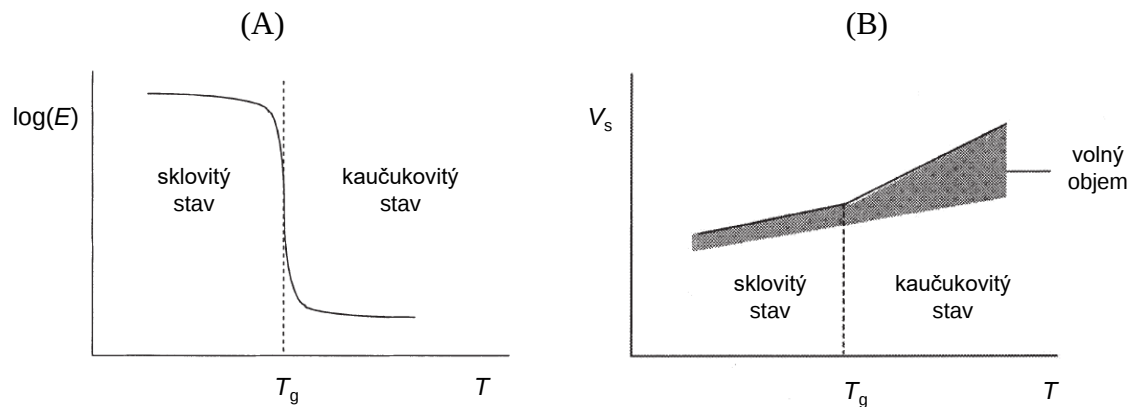
$$J = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}. \quad (10)$$

Rychlost změny koncentrace $\left(\frac{\partial c}{\partial \tau}\right)$ vedoucí k difuznímu toku ve zvoleném úseku membrány lze vyjádřit pomocí druhého Fickova zákona [51, 52]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (11)$$

Propustnost membrány je vnitřní charakteristikou membránového materiálu. Proto souvisí i se základními fyzikálně-chemickými vlastnostmi polymerních materiálů, jako je **krystalinita**, **teplota skelného přechodu** (T_g) a **volný vnitřní objem** uvnitř polymerní matrice. Polymerní řetězce mohou tvořit nekonečně mnoho možností prostorových konformací [6]. **Flexibilita** polymerního řetězce je dána, jak vlastnostmi základního řetězce, tak i vlastnostmi postranních řetězců nebo vedlejších skupin. Rotace okolo každé jednoduché vazby mezi atomy uhlíku je snadná, zatímco přítomnost dvojné vazby mezi atomy uhlíku vede ke zpevnění polymerního řetězce a znemožňuje rotační pohyby. Obecně přítomnost kyslíku nebo dusíku v makromolekule zvyšuje flexibilitu vazby k uhlíku, ale přítomnost heterocyklických nebo aromatických skupin způsobí výrazné omezení flexibility polymerního řetězce a současně vede k výborné chemické a tepelné stabilitě polymeru. Proto jsou vlastnosti alifatických a aromatických polyamidů velmi rozdílné [6, 53-55].

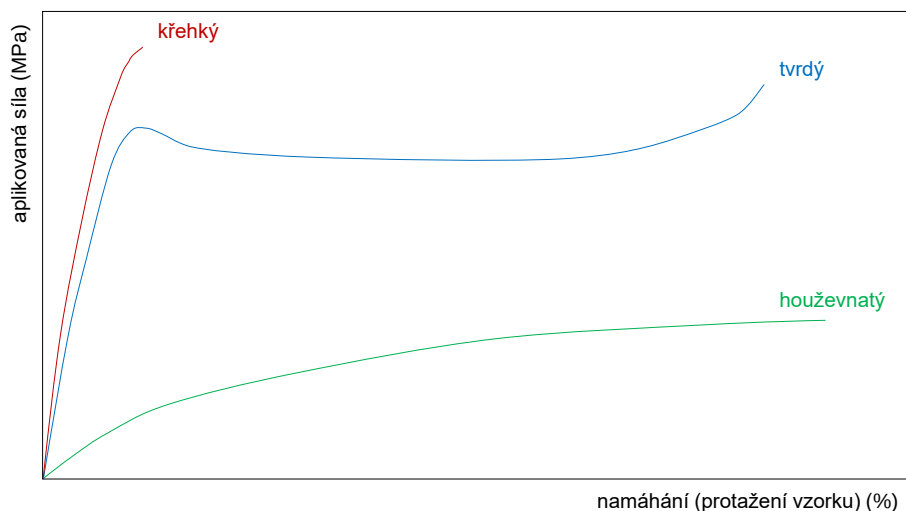
Vnitřní struktura polymeru je důležitá, protože ovlivňuje výsledné mechanické vlastnosti polymeru, jeho chemickou a tepelnou odolnost stejně jako jeho permeabilitu. Například **pevná fáze polymeru může být buď kaučukovitá (anglicky „rubbery“) nebo sklovitá** (Obrázek 5). Tyto dvě podoby pevné fáze se velmi liší vlastnostmi.



Obrázek 5. Vliv teploty na vnitřní vlastnosti polymerů [6]. Teplotní závislost Youngova elastického modulu (A) a specifického objemu polymeru (B).

Volbou polymerní matrice je přímo daná charakteristika membránového materiálu, kterou je teplota skelného přechodu a krystalinita. Skelné polymery mají vysokou hodnotu elastického modulu, zatímco kaučukovité polymery mají často elastický modul o tři řády nižší než skelné materiály [56-58]. Pohyblivost řetězců skelných polymerů je velmi omezená a objevuje se jen pro části řetězců při vyšších teplotách. Ani výrazné zvýšení teploty nevede k výraznému nárůstu pohybů uvnitř polymerního materiálu, a proto zůstává **vnitřní volný objem** stále malý. Proto je zřejmé, že hodnota teploty skelného přechodu výrazně ovlivňuje velikost volného vnitřního

objemu (Obrázek 5B). Interakce mezi řetězci polymeru jsou naopak snadné pro flexibilní kaučukovité polymery s volnou rotací okolo hlavního polymerního řetězce a vysokou vnitřní flexibilitou [59-62]. Tyto skutečnosti ovlivňují výslednou pevnost v tahu (Obrázek 6).



Obrázek 6. Mechanické vlastnosti polymerů [6, 63].

Větší propustnost můžeme pozorovat u amorfních polymerů jako je například polydimethylsiloxan oproti semikrystalickým polymerním materiálům jako je například polyethylen.

V případě propustnosti plynů, obvykle platí jednoduchý vztah mezi jejich propustností (P_i), difuzivitou (D_i) a rozpustností (S_i):

$$P_i = D_i \cdot S_i . \quad (12)$$

Tento jednoduchý vztah nelze aplikovat pro separaci organických par z ovzduší, protože permeabilitu organických látek výrazně ovlivňují fyzikálně-chemické interakce mezi separovanou látkou a polymerní maticí. Proto nelze zanedbat vliv koncentrace organické látky pro difuzní a rozpustnostní koeficient jako v případě plynů:

$$P_i = D_i(c) \cdot S_i(c) , \quad (13)$$

kde difuzní a rozpustnostní koeficient závisí na koncentraci nelineárně [64-66].

Pokud známe hodnoty propustností polymerem při různých teplotách, můžeme z Arrheniovy rovnice určit aktivační energii propustnosti (E^p):

$$P = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E^p}{R \cdot T}\right) , \quad (14)$$

kde P_0 je před-exponenciální konstanta. Hodnota **aktivační energie propustnosti** je získána z grafu závislosti přirozeného logaritmu propustnosti na převrácené hodnotě teploty. Směrnice

této závislosti je rovna podílu $-\frac{EP}{R \cdot T}$. Obecně rozpustnost s teplotou klesá, zatímco difuzivita s teplotou roste.

Další důležitou charakteristikou membrán je jejich **separační účinek**, který lze vyjádřit dvěma následujícími parametry:

- **selektivita membrány**, která vyjadřuje, kolikrát více jedna složka ze vstupní směsi přednostně prochází před druhou složkou
- **stage-cut** neboli procento odstranění dané složky ze vstupní směsi nebo celkový stage-cut vyjadřující procento prošlých molekul ze vstupní směsi.

Selektivita je obecně poměr permeabilit, případně permeancí dvou složek:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j}. \quad (15)$$

Selektivita je vždy nejméně 1, pokud by dvě složky procházely membránou v poměru 1:1 nebo větší než 1. Čím je selektivita vyšší, tím lepší je separace. Například pro separaci VOC/N₂ je pro praktické využití žádoucí hodnota vyšší než 100 [36, 67, 68].

Ideální selektivita je vypočtena z poměru propustností čistých složek, zatímco **reálná selektivita** je vypočítána z propustnosti složek z binární nebo vícesložkové směsi. Hodnota ideální selektivity bývá obvykle vyšší než reálná selektivita. Často bývají rozdíly v hodnotách ideální a reálné selektivity velké, zatímco rozdíl mezi selektivou vypočtenou z dat modelové binární složky a reálné vícesložkové směsi může být zanedbatelný [8, 64, 69, 70].

Stage-cut (θ_i) neboli **procento odstranění složky** ze vstupní směsi je vypočten z následujícího vztahu:

$$\theta_i = \frac{Q_i^{\text{perm}}}{x_i^{\text{vstup}} \cdot Q^{\text{vstup}}}, \quad (16)$$

kde Q_i^{perm} je tok i-té složky membránou a jmenovatel ($x_i^{\text{vstup}} \cdot Q^{\text{vstup}}$) představuje množství složky i ve vstupní směsi vypočtené ze součinu molárního zlomku složky i ve vstupní směsi a celkového toku vstupní směsi.

Celkový stage-cut neboli celkové procento odstranění (θ_{tot}) je dáno vztahem:

$$\theta_{\text{tot}} = \frac{Q^{\text{perm}}}{Q^{\text{vstup}}} = \frac{\sum_{i=1}^N Q_i^{\text{perm}}}{Q^{\text{vstup}}}, \quad (17)$$

kde Q_i^{perm} je tok i-té složky membránou a celkový tok membránou je součet přes všechny složky přítomné ve vstupní směsi.

1.3.1. Viskozita polymerního roztoku pro přípravu membrán

Viskozita je veličina charakterizující takzvané vnitřní tření uvnitř kapaliny [11, 12, 71, 72]. Při pohybu vrstev uvnitř kapaliny, pohybují-li se různými rychlostmi, dochází ke smykovému napětí (σ) na rozhraní těchto vrstev. Dynamická viskozita (η) je definována jako tečná síla vztažená na jednotku plochy při posunu jedné vrstvy kapaliny proti druhé vrstvě:

$$\eta = \sigma \cdot \frac{x}{v}, \quad (18)$$

kde x je vzdálenost a v je rychlost. V ideálním případě by viskozita kapalně směsi (η^0) byla rovna:

$$\eta^0 = \sum_{i=1}^k x_i \cdot \eta_i^0, \quad (19)$$

kde η_i^0 je viskozita čisté složky přítomné v kapalně směsi obsahující k -složek. Odchylka reálné viskozity od viskozity ideální η^0 je označována $\Delta\eta$ a vypočtena ze vztahu:

$$\Delta\eta = \eta - \eta^0 = \eta - \sum_{i=1}^k x_i \cdot \eta_i^0, \quad (20)$$

kde $\Delta\eta$ není veličinou dodatkovou, neboť viskozita není molární veličinou.

Viskozitu můžeme experimentálně studovat pomocí různých metod [73]. Můžeme měřit dobu pádu kuličky uvnitř trubice naplněné studovanou kapalinou pomocí Höpplerova viskozimetru (Obrázek 7A). Další možností je měření doby průtoku kapaliny mezi dvěma ryskami v Ostwaldově viskozimetru (Obrázek 7B).

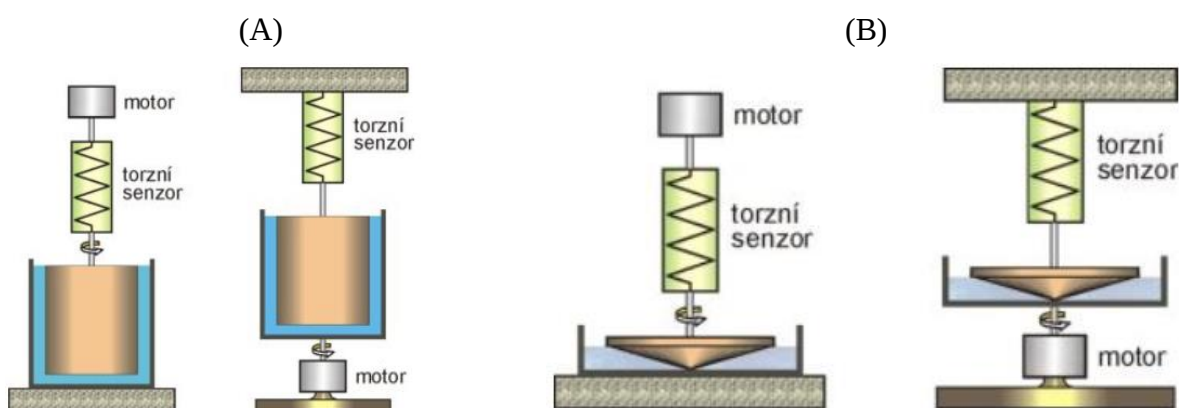


Obrázek 7. Höpplerův viskozimetr (A) a Ostwaldův viskozimetr (B), převzato z webu [72].

Viskozitu kapalin lze dále studovat rotačními viskozimetry, které jsou vhodné ke studiu polymerních roztoků [72, 73]. Ve studované kapalině je zavěšen element na torzním vlákně, na

kterém je snímána torzní síla rotující kapaliny. Rotační viskozimetr má buď dva soustředné válce, mezi kterými je úzká mezera vyplněna studovanou kapalinou (Obrázek 8A) nebo je viskozimetr složen z kužele a desky (Obrázek 8B). V rovnovážném stavu je určen úhel pootočení elementu od původní polohy (φ), do které byl na počátku měření zavěšen do studované kapaliny. Toto potočení je přímo úměrné součinu úhlové rychlosti (ω) a viskozitě studované kapaliny (η), kde konstanta úměrnosti K je konstanta přístroje:

$$\varphi = K \cdot \eta \cdot \omega . \quad (21)$$



Obrázek 8. Schéma rotačních viskozimetrů: (A) systém se dvěma soustřednými válci (vlevo otáčivý vnitřní válec a vpravo otáčivý vnější válcem), (B) systém kužel – deska (vlevo otáčivý kužel a vpravo otáčivá deska), obrázek převzatý z webu [72].

Při studiu polymerních roztoků obsahující těkavé rozpouštědlo lze preventivně použít silikonový olej zabraňující odpařování rozpouštědla během studia viskozity [10].

Rotační viskozimetrií lze studovat i **bod gelace, kdy se z kapalného polymerního roztoku stává gel**. Nepřímé reologické stanovení bodu gelace je založeno na skutečnosti, že před bodem gelace dochází k nárůstu polymeračního stupně a v bodě gelace roste viskozita systému nade všechny meze. Určení bodu gelace je založeno na experimentálním studiu viskozity polymerního roztoku pomocí rotačního viskozimetru s velmi nízkými frekvencemi otáček, kdy by měla reálná část smykového modulu G' začít narůstat až do bodu gelace, protože je přímo úměrná síťové hustotě. Avšak měření při velmi nízkých frekvencích je obtížné a u řady systémů bylo zjištěno, že v bodě gelace platí [74]:

$$G' = G'', \quad (22)$$

tedy, že závislosti G' (elastický modul) a G'' (ztrátový modul) na čase či konverzi se v bodu gelace protínají. V dynamickém uspořádání rotačního viskozimetru je pozorován plynulý

průchod bodem gelace, neboť se vazby velkých molekul začínají trhat vlivem smykového napětí a nikdy nedosáhneme nekonečné hodnoty [71, 74].

U polymerních roztoků lze vyjádřit ztrátový úhel ($\tan(\delta)$, 'loss angle') jako podíl G' a G'' definovaný vztahem [71]:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}. \quad (23)$$

Tento vztah zároveň vyjadřuje míru chování kapaliny a pevné fáze:

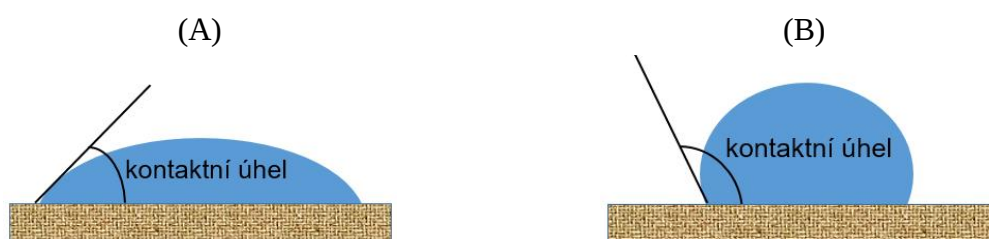
- nižší $\tan(\delta)$ je vlastní systému s chováním blízkému pevnému skupenství („tuhá struktura“),
- vyšší hodnota $\tan(\delta)$ naopak ukazuje na chování bližší kapalnému skupenství (tedy větší pohyblivost molekul uvnitř tohoto systému).

Viskozita polymerního roztoku a vlastnosti vybraného rozpouštědla ovlivňují obtížnost a délku **přípravy** homogenní polymerní **membrány**. Je-li možné připravit homogenní polymerní membránu bez defektů z polymerního roztoku s nízkou koncentrací polymeru, bude mít nižší viskozitu oproti roztoku s vyšším obsahem polymeru. Jako příklad vezměme polymer polyvinylalkohol, který lze rozpustit ve vodě, případně ve vodném roztoku s malým přídavkem metanolu [75]. Díky malému množství polymeru v roztoku (nejvíce 5 %) je výsledná viskozita blízká viskozitě vody, proto lze polymerní roztok nalít na Petriho misku nebo rozetřít na desku velmi snadno. Ačkoliv bude snadné získat homogenní membránu díky nižší viskozitě polymerního roztoku, získání hotové membrány bude vyžadovat delší čas vzhledem k malé těkavosti vody v porovnání s těkavými organickými rozpouštědly. Tuto dobu můžeme zkrátit pomocí zvýšené teploty při sušení membrány, pokud dbáme na pomalý proud sušícího vzduchu okolo připravované membrány.

Při přípravě vlastní membrány lze také ověřit **přítomnost daného polymeru** pomocí infračervené spektroskopie (**IČ spektroskopie**). Tato metoda poskytuje **důkaz o přítomnosti konkrétního polymeru** na povrchu vzorku díky specifickému spektru pro každý polymer. Výhodou této metody je, že nepoškozuje vzorek, pouze zobrazí jeho složení. Princip této metody je založen na interakci studované molekuly s infračerveným zářením.

1.3.2. Afinita kapaliny s polymerem

Afinitu mezi pevným polymerem a organickým rozpouštědlem lze snadno pozorovat při studiu kontaktního úhlu (Obrázek 9). Čím je **kontaktní úhel** menší, tím je lepší smáčivost polymeru danou kapalinou a tím je vyšší afinita mezi polymerem a danou látkou. Tento jednoduchý test byl základem pro **stanovení Hansenových rozpustnostních parametrů** [76], na jejichž základě můžeme zvolit vhodné rozpouštědlo pro přípravu polymerní membrány. Současně se snižuje tření mezi pevným polymerem a kapalinou, která dobře smáčí polymerní povrch, čemuž odpovídá kontaktní úhel menší než 90° (Obrázek 9A). Vhodnost zvoleného rozpouštědla je prokázána vznikem čirého polymerního roztoku po rozpuštění veškerého polymeru v daném rozpouštědle. Dalším využitím tohoto testu je ověření afinity mezi polymerní matricí a iontovou kapalinou vhodnou pro zvolenou separaci. Při kápnutí iontové kapaliny na povrch pevné polymerní membrány je při dobré afinitě naměřen velmi malý kontaktní úhel nebo často pozorujeme velmi rychlé vsakování iontové kapaliny do polymeru a jeho následné botnání při vzniku polymerního gelu s iontovou kapalinou. Naopak nízkou afinitu iontové kapaliny ukazuje větší kontaktní úhel (více než 90° Obrázek 9B) související s nižší smáčivostí povrchu a vyšším třením.



Obrázek 9. Kontaktní úhel (A – vyšší smáčivost, B – nižší smáčivost) [77].

Hansenovy rozpustnostní parametry (HSP) [76] mohou být použity také pro odhad pořadí propustností organických par polymerní membránou [43]. HSP závisí především na rozpustnosti VOC v polymerním materiálu, stejně jako propustnost VOC polymerní membránou [36, 67, 78]. Difuzní koeficient, v případě studia neporézních membrán, musí být také zahrnut vzhledem k rozpustnostně-difuznímu modelu transportu látek membránou. Druhý Fickův difuzní zákon je základem pro difuzní vliv transportních vlastností. Difuzivita je vyšší pro polymery s flexibilním řetězcem díky většímu volnému objemu, který je naopak nižší v případě tuhých struktur [36].

Rozpustnostní parametr zavedený Hildebrandem a Scottem [79] je definován jako druhá odmocnina kohezní energie E vztažená na molární objem V čistého rozpouštědla:

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Hansen [76] rozšířil Hildebrandovy parametry na jednotlivé rozpustnostní parametry:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (25)$$

kde δ_D je disperzní rozpustnostní parametr, δ_P je polární příspěvek rozpustnostního parametru a δ_H je rozpustnostní parametr příslušející vodíkovým vazbám.

Posledním klíčovým parametrem je rozpustnostní vzdálenost (Ra), která charakterizuje vzdálenost mezi rozpouštědlem a polymerem v molekulárním interakčním prostoru a odráží jejich vzájemnou afinitu:

$$Ra^2 = 4 \cdot (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (26)$$

Parametr s hodnotou 4 v rovnici (26) byl teoreticky odvozen z Prigoginova principu a charakterizuje interakci odlišných molekul [80].

Podíl rozpustnostní vzdálenosti Ra and interakčním poloměrem R_o se nazývá relativní energetická vzdálenost (RED number) a je definována následujícím vztahem [10]:

$$RED = \frac{Ra}{R_o}. \quad (27)$$

Hodnoty $RED > 1$ odpovídají nízké afinitě mezi rozpouštědlem a polymerem, zatímco hodnoty $RED \leq 1$ ukazují na velmi dobrou afinitu mezi rozpouštědlem a polymerem nebo velmi dobrou rozpustnost polymeru. RED číslo blízké nule odpovídá ideálnímu rozpouštědлу pro daný polymer.

Další variantou rozpustnostních parametrů je příspěvková metoda odvozená **Hoftyzerem a van Krevelenem** [81]:

$$\delta_D = \sum \left(\frac{F_{Di}}{V} \right) \quad (28)$$

$$\delta_P = \frac{\sum F_{Pi}^2}{V} \quad (29)$$

$$\delta_H = \frac{\sum E_{Hi}}{V} \quad (30)$$

kde F_{Di} je skupinový příspěvek disperzních sil, F_{Pi} je skupinový příspěvek polárních sil a E_{Hi} je skupinový příspěvek vodíkových vazeb. Dolní index i náleží rozpouštědлу i .

2. Studium propustnosti vybraných membrán

2.1. Separace bioplynu

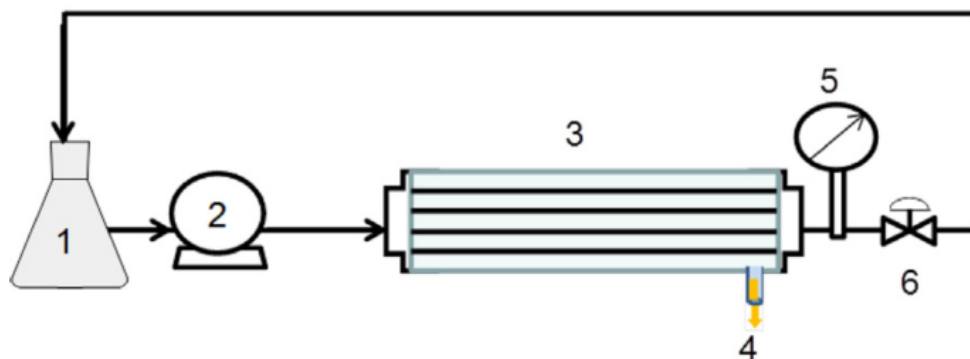
2.1.1. Modul z PAN dutých vláken potažený tenkou selektivní vrstvou Pebra 1657

Membránový modul [10]

Polyakrylonitril obsahující 8 % kopolymeru vinyl acetátu (PAN), $M_w \sim 40\,000$ Da (Montefibre SpA, Itálie). Pebra 1657 ve formě peciček obsahoval 60% polyethylenoxidu (PEO) a 40% nylonu 6 (Arkema, Itálie) (Italy). Polyvinylpyrrolidon (PVP; BASF, Německo) a dimethylformamid (DMF; Sigma–Aldrich, Itálie). Ethanol (Carlo Erba Reagenti, Itálie) o čistotě 99,5% byl použit bez dalších úprav. Také všechny polymery byly použity bez dalších úprav. Dvousložková pryskyřice (epoxy resin Stycast 1266, Emerson & Cuming, Belgie) byla použita na přípravu membránového modulu.

Příprava membránového modulu

Pecičky polymeru Pebra 1657 byly rozpuštěny ve směsi destilované vody a ethanolu v objemovém poměru 30:70. Roztok byl promícháván a po 24 h byl ohřát na teplotu 80 °C za kontinuálního míchání do úplného rozpuštění polymeru. Dutá vlákna tvořená PAN byla potažena z vnitřní stranou tenkou vrstvou polymeru Pebra 1657 za přetlaku $\Delta p = 2$ bar při teplotě 25°C pomocí filtrace s křížovým tokem (Obrázek 10). Přebytečný polymerní roztok byl po ukončení filtrace s křížovým tokem odstraněn profouknutím suchým vzduchem.



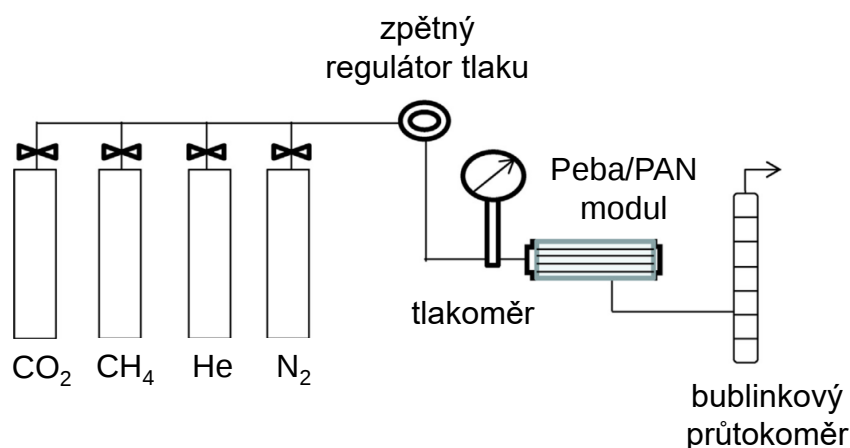
Obrázek 10. Schéma filtrace s křížovým tokem pro potažení PAN modulu polymerem Pebra 1657 [10]. (1) roztok Pebra 1657 v Erlenmayerově baňce, (2) pumpa, (3) membránový modul s PAN dutými vlákny, (4) odtok permeátu, (5) tlakoměr, (6) ventil pro regulaci tlaku; příprava modulu na CNR-ITM.

Použité plyny pro testy propustností

Dusík, methan, helium a oxid uhličitý o čistotě 99,99+ % (Pirossigeno, Itálie).

Permeační testy

Propustnost samotných PAN dutých vláken byla testována s vodou a s čistými plyny (He, CH₄, N₂ a CO₂) při 25 °C a $\Delta P = 0.5$ bar. Za stejných podmínek byla studována propustnost těchto plynů i pro připravený Pebax 1657 / PAN membránový modul. Schéma permeační aparatury je znázorněno na Obrázku 11. Zpětným regulátorem tlaku byla získána požadovaná hodnota přetlaku pro permeační měření. Tlak čistého plynu vstupujícího do membránového modulu byl registrován tlakoměrem. Tok permeátu byl měřen pomocí bublinkového průtokoměru. Experimentální práce probíhala na CNR-ITM v Itálii.



Obrázek 11. Schéma permeačních testů s čistými plyny pro modul z dutých vláken, CNR-ITM Itálie [10]

2.1.2. Tenkovrstvé kompozitní membrány s polyamidovou selektivní vrstvou

Reverzně-osmotické kompozitní membrány tvořené tenkou selektivní vrstvou polyamidu na porézním podkladu [7-9]

Membrány byly vyříznuty z komerčně dostupných reverzně-osmotických (RO) spirálně vinutých membránových modulů, jejichž selektivní tenká vrstva je tvořena polyamidem (PA). Všechny membrány byly připraveny pomocí mezifázové polymerace, ale dodavatelé bohužel neuvádějí žádné další bližší informace o způsobu výroby membránových modulů.

Typy experimentů a použité membrány jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 5. Přehled použitých PA membrán pro studium separace bioplynu

Dodavatel	Kód produktu	Naše označení	Typ studia membrány	Ref.
Sterlitech Corporation	YMAKSP3001	Sterlitech I	Ternární modelová směs CH ₄ , CO ₂ a H ₂ S	[8]
Sterlitech Corporation	YMACM53001	Sterlitech II	Ternární modelová směs CH ₄ , CO ₂ a H ₂ S	[8]
Sterlitech Corporation	YM70UBSP18	Low pressure membrane	Ternární modelová směs CH ₄ , CO ₂ a H ₂ S	[8]
Koch Membrane Systems	KM8011395	High pressure membrane	Ternární modelová směs CH ₄ , CO ₂ a H ₂ S	[8]
Sterlitech Corporation	Toray 70-UB	Toray	Experimenty (CH ₄ + CO ₂) a model koeficientu přestupu hmoty	[7]
Koch Membrane Systems	WSTFC	Koch	Experimenty (CH ₄ + CO ₂) a model koeficientu přestupu hmoty	[7]
Koch Membrane Systems	Dow SW30-2540	SW	Hledání optimálních podmínek pro stabilní vlhčení povrchu PA	[9]
Sterlitech Corporation	Toray TM710D	TM	Hledání optimálních podmínek pro stabilní vlhčení povrchu PA	[9]

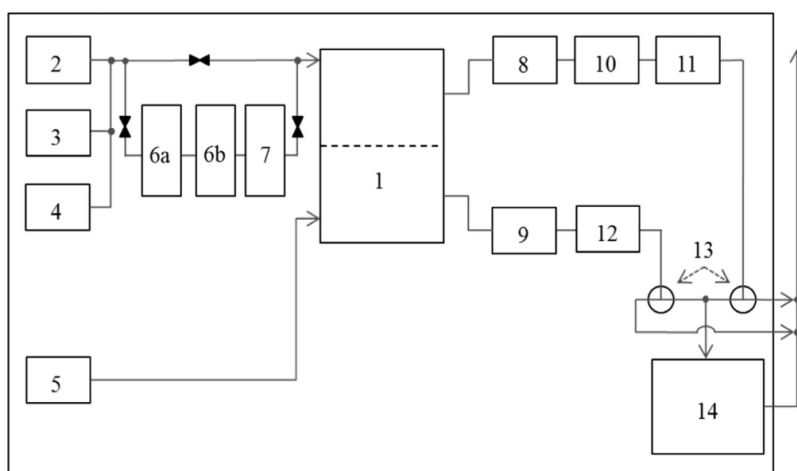
Použité plyny pro testy propustností [7-9]

Všechny čisté plyny (CH₄, CO₂, N₂) měly minimální čistotu 99,995 obj.% (Linde Gas, Česká republika). CH₄ a CO₂ byly míchány pro testy s modelovou směsí představující reálný bioplyn. Dále byl použit speciální směs plynů obsahující CO₂ + 10 000 ppm H₂S pro modelovou směs bioplynu (Linde gas, Česká republika). Smícháním této speciální směsi plynů s CO₂ a CH₄ byla získána modelová ternární směs představující bioplyn obsahující 940 ± 15 ppm H₂S. Modelová směs bioplynu byla sycena vodními parami, aby ve výsledné směsi byla minimální relativní vlhkost 85% zajišťující dostatečné množství vody kondenzující na povrchu membrány. To zajišťovalo stabilně zbotnalou vrstvu PA nutnou pro úspěšnou separaci modelové směsi bioplynu během kontinuálních laboratorních testů.

Byl testován bioplyn odebraný na čistírně odpadních vod (PVK, Praha Troja, Czech Republic), který obsahoval 56,1 mol% CH₄, 43,8 mol% CO₂ a 1155ppm H₂S [9].

Permeační testy [7-9]

Všechna permeační měření probíhala na ÚCHP AV ČR na vlastní aparatuře znázorněné na Obrázku 12. Membrány byly vždy vyříznuty z RO PA spirálně vinutého modulu s efektivní kruhovou plochou 124,6 cm². Membrána ležela na sintrované oceli v membránové cele.



Obrázek 12. Schéma permeační aparatury pro studium separace bioplynu, ÚCHP AV ČR [7-9]. Aparatura je umístěna v temperovaném boxu zobrazeném obdélníkem, 1 – membránová cela, 2 – regulátor průtoku pro CH₄, 3 – regulátor průtoku pro CO₂, 4 – regulátor průtoku pro reálný bioplyn / modelovou směs se speciálním plynem obsahujícím H₂S, 5 – regulátor průtoku nosného plynu N₂, 6 – dvoustupňový zvlhčovač, 7 – teplotní a vlhkostní čidlo, 8,9 – vymrazovačky, 10 – zpětný regulátor tlaku, 11 – průtokoměr pro retentát, 12 – průtokoměr pro permeát, 13 – 3-cestné ventily, 14 – IČ analyzátor plynů.

Permeační laboratorní testy probíhaly vždy nejprve se suchou PA membránou pro ověření, že nemá žádný defekt. Poté byly testovány vlhčené membrány, kdy v saturátoru na počátku bylo 24 ml destilované vody (tedy 2 x 12 ml). Na povrch membrány byly nanесeny 3 ml destilované vody, pokud není řečeno jinak. První část saturátoru byla ponechána při teplotě boxu a druhý stupeň saturátoru byl zahříván, aby bylo dosaženo potřebného množství vodní páry ve vstupní plyné směsi. Teplota a relativní vlhkost byla měřena senzorem HygroFlex 4 s HC2 senzorem (Rotronic). První testy probíhali s čistými plyny CH₄ a CO₂, poté s binární modelovou směsí CH₄ + CO₂, případně ternární směsí CH₄ + CO₂ + H₂S nebo reálným bioplynem.

Povrch vodou zbotnalé membrány byl kontinuálně obnovován kondenzující vodou ze vstupní zvlhčené plyné směsi. K tomu pomáhalo temperování membránové cely na teplotu pod hodnotu teploty při saturaci vodou. Testy probíhaly v protiproudém uspořádání.

Vlhkost obsažená v retentátovém a permeátovém proudu byla zachycována ve vymrazovacích než bylo zjišťováno složení těchto proudů pomocí IČ detektoru plynů (Aseko Air, CZ) pro CH_4 a CO_2 a elektrochemickým čidlem bylo zjišťováno množství H_2S a O_2 . Retentát bylo nezbytné zbavit vlhkosti i kvůli ochraně zpětného regulátoru tlaku (Bronkhorst) udržujícího vyšší tlak retentátové části oproti permeátu, který měl vždy atmosférický tlak. Retentát mohl mít nejvyšší tlak 500 kPa(absolutní). Nosným plynem byl vždy dusík. Průtok vstupní směsi byl 32 ml/min a průtok nosného plynu 10 ml/min, pokud není uvedeno jinak. Při všech experimentech byla teplota membránové cely 21°C a druhý stupeň saturátoru s vodou byl udržován při teplotě 37°C pro získání zvlhčeného vstupního plynu s obvyklou vlhkostí jako má reálný bioplyn. Experimentální testy byly vždy nejméně třikrát opakovány za stejných podmínek. Data byla vyhodnocována nejdříve po první hodině od počátku experimentálního studia. Tato doba je nezbytná pro dostatečné nasycení vody na povrchu membrány CO_2 a H_2S , aby nedocházelo k jejich ztrátám během sorpce na povrchu membrány. Testy s různými průtoky nosného plynu, bylo ověřeno, že zpětný tok dusíku byl za zvolených experimentálních podmínek minimální. Vždy byla získávána data propustností za ustáleného stavu během kontinuálního provozu a ověřována bilance celkového vstupu do permeační aparatury a celkového výstupu z permeační aparatury. Data byla publikována po přepočtu pro eliminaci nosného plynu pro diskusi pouze studovaných plynů.

Ovládání aparatury bylo řízeno skrze program prostředí LabView (National Instruments, USA).

2.2. Záchyt těkavých organických látek z ovzduší

2.2.1. Tenkovrstvá kompozitní membrána s polyamidovou selektivní vrstvou

Byla studována tenkovrstvá polyamidová membrána (PA, Toray TM710D) [82]. Permeační testy a měření kontaktních úhlů bylo realizováno s n-hexanem s čistotou $\geq 99.5\%$, p.a. (Lachner), který byl použit bez dalšího čištění. Dusík pro permeační testy měl deklarovanou čistotu 99.995% (Linde gas).

2.2.2. Membrána s vysokým obsahem iontové kapaliny

Membrána s vysokým obsahem iontové kapaliny (IL) [45, 46]

Byly připraveny membrány z polymeru poly(vinylidenfluorid-ko-hexafluorpropylen)u, dále označeného jako p(VDF-HFP) a z tohoto polymeru s přidavkem 80% iontové kapaliny 1-ethyl-3-methyl bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (označována jako [emim][Tf₂N]). Membrány byly připraveny z roztoku acetonu nalitím na Petriho misku [4]. Membrána obsahovala 80 % iontové kapalina [emim][Tf₂N].

Všechny chemikálie byly použity bez dalšího čištění: aceton $\geq 99,95\%$ (Lach-ner); polymer p(VDF-HFP) s $M_n \sim 130\,000$ g/mol, $M_w \sim 400\,000$ g/mol, bod tání 140–145°C; n-hexan (p.a., Lach-ner), isooktan (99,8 %, Sigma–Aldrich) a ethanol $\geq 99,8\%$ (Lach-ner) pro sorpční i permeační experimenty. Dusík použitý pro permeační experimenty byl 99,995% (Linde gas). Sorpční experimenty probíhaly na McBainových vahách a byly realizovány kolegy z ÚFCH, VŠCHT Praha. Permeační experimenty probíhaly na ÚCHP AV ČR. Přehled testovaných membrán je uveden v Tabulce 6.

Tabulka 6. Přehled studovaných membrán a experimentálních testů (separace VOC/N₂ s IL membránou)

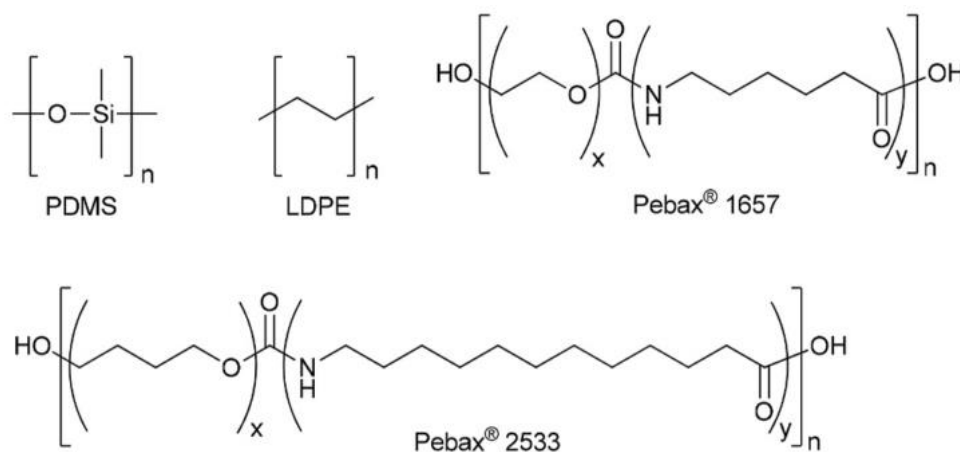
Membrána	Tloušťka (μm)	Experimenty	Odkaz
p(VDF-HFP)	70 ± 20	sorpční měření, kolegové VŠCHT Praha	[45]
IL membrána	270 ± 20	sorpční měření, kolegové VŠCHT Praha	[45]
IL membrána	336 ± 20	propustnost hexanu, ÚCHP AV ČR	[45]
IL membrána	265 ± 30	propustnost isooktanu, ÚCHP AV ČR	[45]
IL membrána			
p(VDF-HFP)	31 ± 1	sorpční měření n-hexanu a isooktanu, kolegové VŠCHT Praha	[46]
IL membrána	285 ± 25	sorpční měření ethanolu, kolegové VŠCHT Praha	[46]
IL membrána	241 ± 25	propustnost ethanolu, ÚCHP AV ČR	[46]

2.2.3. Polymerní membrány

Polymerní membrány pro porovnání experimentálních výsledků a odhadu pořadí propustnosti organických par na základě Hansenových rozpustnostních parametrů [43, 44] (Obrázek 13).

Použité chemikálie

Všechny chemikálie byly použity bez dalšího čištění: n-hexane (ozn. nC₆, čistota ≥ 99.5 %, p.a.; Lach-Ner), cyklohexan (ozn. cC₆; čistota ≥ 99.6 %, p.a.; Lach-Ner), 2,2,4-trimethylpentan (isooktan, ozn. isoC₈; čistota ≥ 99.8 %, p.a.; Lach-Ner) a ethanol (ozn. C₂OH; čistota ≥ 99.8 %; Lach-Ner) pro permeační experimenty. Dusík pro tyto experimenty měl čistotu 99.995 % (Linde gas).



Obrázek 13. *Polymery použité ke studiu VOC/N₂ separace [43, 45, 46].* PDMS je polydimethylsiloxan, LDPE je polyetylen s nízkou hustotou, Peba 1657 je kopolymer poly(ether-blok-amid) s poměrem 60 % : 40 % mezi flexibilními a pevnými částmi řetězce, Peba 2533 je kopolymer poly(ether-blok-amid) s poměrem 80 % : 20 % mezi flexibilními a pevnými částmi řetězce.

Použité polymery

Polyetylenová membrána (nízko-hustotní polyetylen, ozn. PE) byl poskytnut ve formě fólie (BRALEN FB 08-12; Slovnaft, SK).

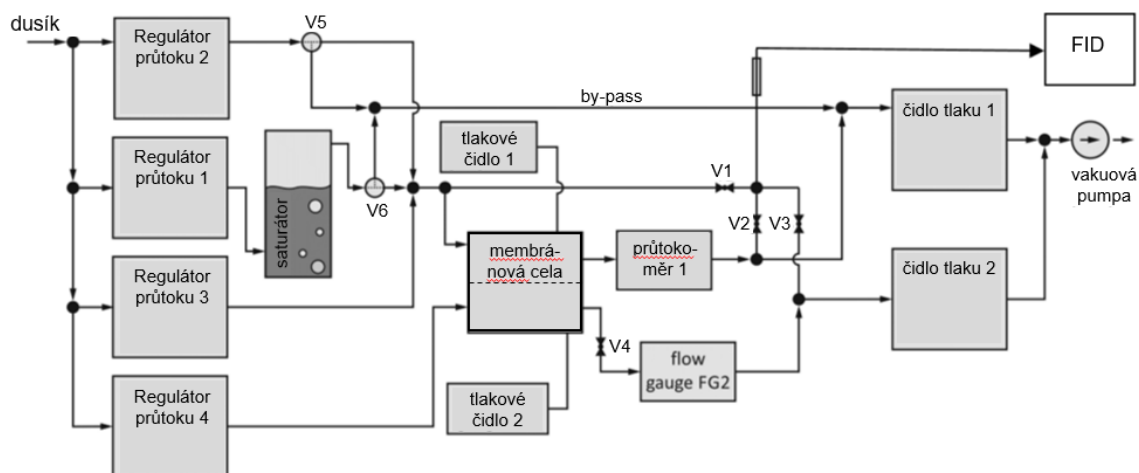
Dva kopolymery poly(ether-blok-amid)ů byly ve formě peciček (Peba 1657 a Peba 2533). Peba 1657 a Peba 2533 membrány byly připraveny na Petriho misku z polymerních roztoků (Peba 1657 + ethanol / voda v objemovém poměru 70:30, Peba 2533 + čistý ethanol). Oba roztoky obsahovaly 10 % polymeru. Byly míchány při teplotě 75 °C nejméně 36 hodin, dokud nebyl veškerý polymer rozpuštěný. V případě rozpouštění Peba 1657 vznikl čirý roztok, ale s Peba 2533 vznikl lehce zakalený roztok, který měl při ochlazení tendenci gelovatět [10, 43,

83]. Proto byly membrány připravovány za zvýšené teploty (na Petriho misku byly nality polymerní roztoky při teplotě přibližně 60 °C). Připravené membrány byly po vyjmutí z Petriho misek ještě sušeny za vakua při teplotě 80 °C, aby byly veškeré zbytky rozpouštědla odstraněny z membrán.

Polydimethylsiloxan (PDMS) byl připraven z dvousložkového Elastosilu M-4601 (Wacker Chemie AG, Německo) ze složek A a B v doporučeném poměru 9:1. Po smíchání obou komponent, byla směs rozetřena pomocí nože s nastavitelnou výškou na nerezovou desku.

2.2.4. Permeační testy pro záchyt organických par z ovzduší

Stejný postup měření byl použit pro studium PA membrány [82], IL membrán [45, 46] i čistě polymerních membrán [43, 44] (schéma permeační aparatury je na Obrázku 14).



Obrázek 14. Schéma permeační aparatury pro studium VOC/N₂ separace, ÚCHP AV ČR [43-46, 82]. V – ventil a FID – plamenově-ionizační detektor

Permeační experimenty byly prováděny na vlastní aparatuře na ÚCHP AV ČR [44, 49] pro těkavé organické látky: n-hexan, cyklohexan, isooktan a ethanol. Nejprve byla vždy studována propustnost čistého dusíku. Poté byly studovány směsi VOC + N₂ od nejnižších koncentrací VOC ve směsi k maximálnímu množství organických par v dusíku. Poté byla koncentrace VOC ve směsi postupně snižována. Na konci bylo ověřeno, zda se permeabilita dusíku změnila nebo nezměnila po expozici membrány organickými parami. Množství organické látky bylo stanoveno v retentátu i permeátu pomocí plamenově-ionizačního detektoru.

Aparatura umožňovala **kontinuální pozorování vlivu expozice organických par** v rámci optimalizovaného rozsahu experimentálních podmínek na základě analýzy všech vstupních parametrů [44, 49].

Tok organických par membránou bylo možné ověřit **třemi způsoby [44]:**

- in-line analýzou pomocí plamenově-ionizačního detektoru (FID),
- měření metodou označovanou jako dp/dt , tedy ze záznamu nárůstu tlaku v permeátové části membránové cely
 - pro dp/dt experimentální studium více propustných membrán lze zpřesnit pomocí zvýšení objemu pod membránovou celou připojením válcové nerezové nádoby o známém objemu,
- zachycením prošlých organických par membránou do vymrazováku připojeného za permeátový výstup z cely a zvážení shromážděné organické látky za daný časový úsek.

3. Vybrané výsledky transportních a separačních vlastností membrán

Transportní a separační vlastnosti vybraných membrán byly studovány během kontinuální expozice plynů a těkavých organických par. Tyto experimenty sice vyžadují delší dobu než například jednoduchá metoda označovaná anglickým výrazem time-lag. Při tomto rychlém testu je zaznamenávám tlak v permeátové části těsně pod membránou. Z průsečíku počátečního nárůstu tlaku a nárůstu tlaku v ustáleném stavu je možné získat difuzní koeficient. Z ustáleného stavu získáme i propustnostní koeficient [84]. Tato jednoduchá metoda nám poskytne v krátkém časovém úseku informace o separačních a transportních vlastnostech čistých plynů a samotné organické páry. V nedávné době byla time-lag metoda rozšířena i pro studium směsí [85]. Ale je nutné si uvědomit, že time-lag metoda poskytuje pouze informaci o počátečních vlastnostech membrán, neboť není odváděn retentát z membránové cely a není možné sledovat vliv času, kdy může docházet ke změně toku vlivem botnání či fyzikálnímu stárnutí membrány [86, 87]. Ačkoliv time-lag experimentem získáme hodnotu difuzního i rozpustnostního koeficientu, je možné odhadnout rozpustnostní koeficient pouze pro plyny jako podíl propustnosti a difuzivity. V případě přítomnosti těkavé organické látky, tento jednoduchý lineární odhad rozpustnostního koeficientu neplatí [6, 68].

3.1. Separace bioplynu

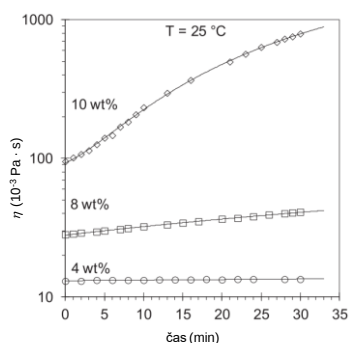
Složení bioplynu závisí na jeho původu i ročním období [69, 88]. Dvě **majoritní složky** jsou vždy **CH₄ a CO₂**. V této práci bude diskutován membránový modul připravený na pracovišti CNR-ITM v Itálii [10] a komerčně dostupné reverzně-osmotické membrány testované pro separaci bioplynu v laboratoři ÚCHP AV ČR [7-9].

3.1.1. Modul z PAN dutých vláken potažený tenkou selektivní vrstvou Pebax 1657

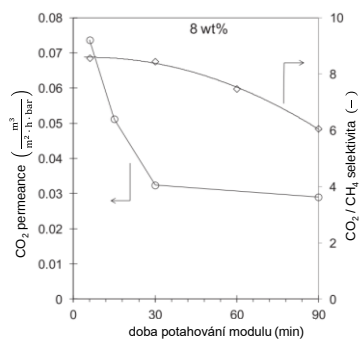
Ve spolupráci se zahraničními kolegy byly studovány propustnosti čtyř čistých plynů He, N₂, CH₄ a CO₂ a propustnost vody v dutých vláknech [10]. Propustnost vody dutými vlákny rostla s rostoucím přetlakem. Permporometrií bylo zjištěno, že 90 % pórů mělo průměr v rozmezí 10–

100 nm. Ze závislosti permeance plynů na jejich molekulové hmotnosti vyplynulo, že transport plynů porézními dutými vlákny lze popsat Knudsenovým tokem.

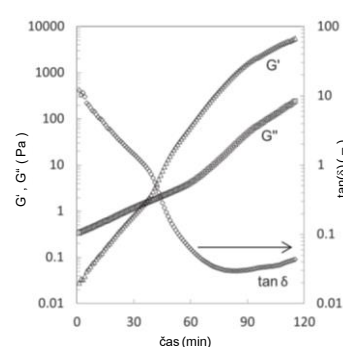
Dutá vlákna byla **potažena tenkou vrstvou kopolymeru Pebax 1657 z vnitřní strany**, aby bylo minimalizováno riziko defektu selektivní vrstvy. Další výhodou je, že z vnitřní strany lze dutá vlákna potahovat již v připraveném membránovém modulu bez další manipulace se samotnými dutými vlákny. Potahování dutých vláken probíhalo filtrací s křížovým tokem (Obrázek 10 v kapitole 2.1.1). Zpočátku bylo nutné optimalizovat podmínky přípravy a vrstva Pebax 1657 byla studována pomocí SEM mikroskopie a IČ spektroskopii. Změnami podmínek při přípravě membránového modulu lze připravit Pebax 1657 tenkou vrstvou o různé tloušťce a tak získat různé hodnoty propustností a selektivit. Díky IČ spektroskopické analýze bylo zjištěno, že při aplikaci vyššího přetlaku než 2 bar během přípravy membránového modulu, dochází k nechtěnému průniku Pebax 1657 polymeru skrz celé duté vlákno až na druhou stranu. Bylo zjištěno, že vliv na výsledné **transportní a separační vlastnosti modulu** má koncentrace, viskozita polymerního roztoku, čas filtrace s křížovým tokem a počet jejích opakování.



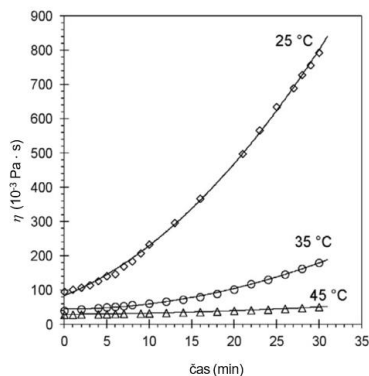
viskozita polymerního roztoku v závislosti na čase a koncentraci



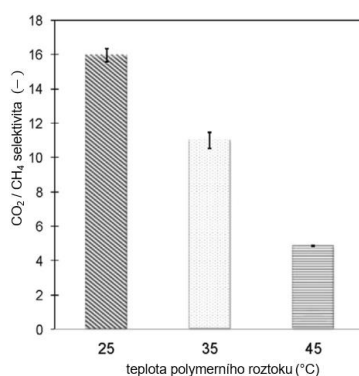
CO₂ perm. v závislosti na čase při použití 8% polymerního roztoku



reologické vlastnosti 8% polymerního roztoku



vliv teploty na viskozitu 10% polymerního roztoku



selektivita modulů potažených 10% polymerním roztokem

Obrázek 15. Vliv reologického chování na vlastnosti a selektivitu Pebax 1657 / PAN membránového modulu [10]

Nejvýznamnější vliv měla viskozita polymerního roztoku. A viskozita závisí na koncentraci a teplotě polymerního roztoku. Toto všechno mělo vliv na vlastnosti výsledné vrstvy Pebax 1657 uvnitř PAN dutých vláken (Obrázek 15). Nejvyšší dosažené selektivity membránového modulu pro CO_2/CH_4 nabývaly hodnot v rozmezí 18,0–18,6, což odpovídá selektivitě pro samotný kopolymer Pebax 1657 [83, 89].

3.1.2. Tenkovrstvé kompozitní membrány s polyamidovou selektivní vrstvou

Studovanými plyny byly nejčastěji CO_2 a CH_4 a jejich binární směs, v případě ternární směsi představující reálný bioplyn i H_2S . Směsi představující bioplyn byly studovány jak za sucha, tak i za přítomnosti vlhkosti, pokud to studovaný membránový materiál dovolil [7-9]. Testováním několika různých reverzně-osmotických PA membrán za různých podmínek pro separaci bioplynu byl nalezen optimální rozsah experimentálních podmínek pro získání retentátu s obsahem 95 obj.% CH_4 a více pro další možné využití [9]. Vodou zbotnalý povrch PA membrány využívá velkých rozdílů v rozpustnosti plynů ve vodě a díky tomu jsou upřednostňovány molekuly H_2S a CO_2 před molekulami CH_4 . Při prvních testech bylo zachyceno PA membránou až 82 obj.% CO_2 a 77 obj.% H_2S při tlaku vstupní směsi 220 kPa. Vybrané snímky SEM analýzy ukazují, že některé membrány svůj povrch během experimentálních testů měnily povrch minimálně, zatímco u jiných se původně hladký povrch proměnil na strukturovaný (Obrázek 16). **Téměř 5x vyšší selektivita byla pozorována právě u membrány, jejíž povrch byl před testy hladký a během botování vodou se změnil** [7, 8]. Struktura a vlastnosti povrchu ovlivňují transportní i separační PA membrány a lze těchto znalostí využít při volbě vhodné membrány.

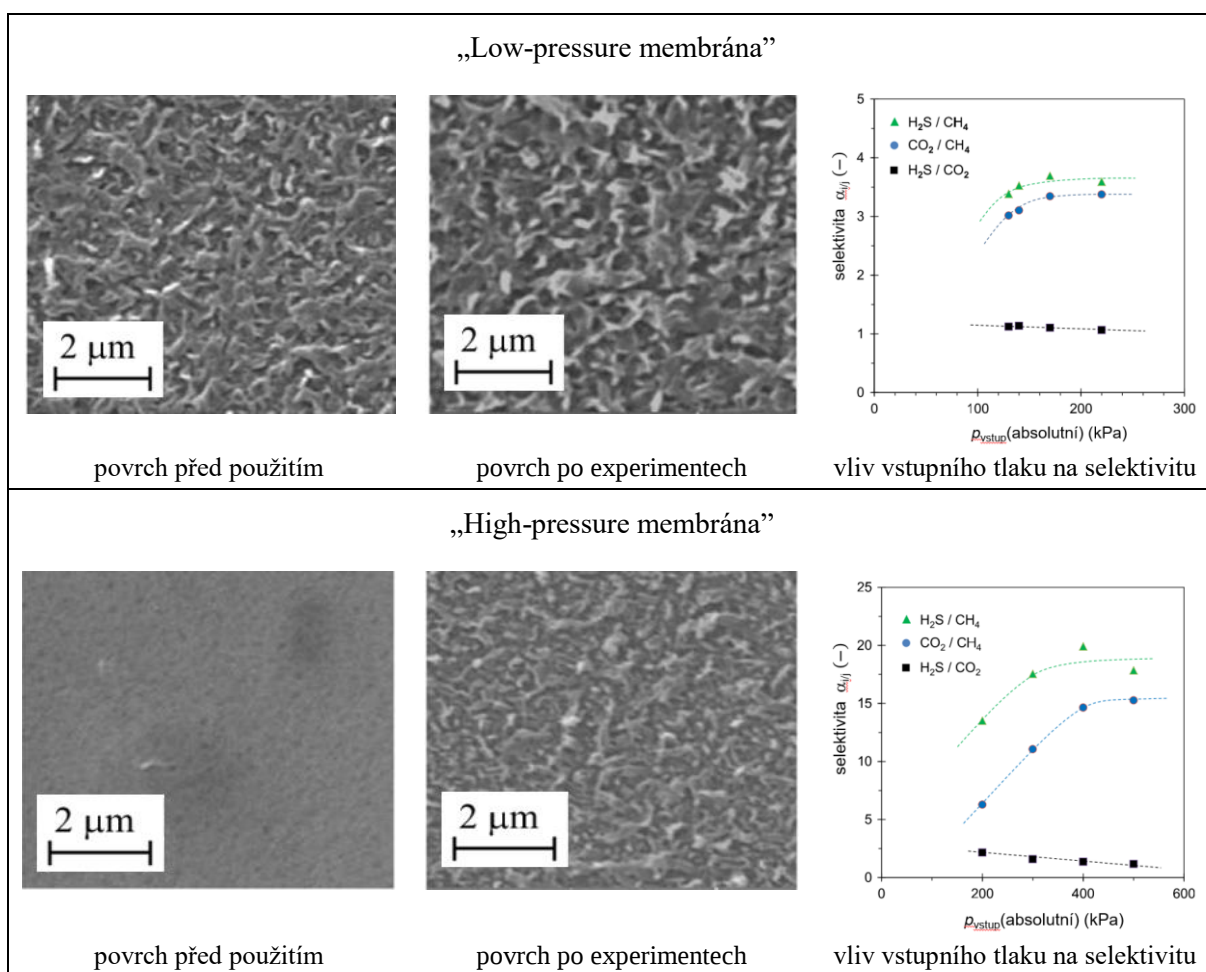
Na základě experimentálních výsledků, podrobné SEM analýzy a porozity studovaných membrán byly vyhodnoceny **klíčové faktory ovlivňující transportní a separační vlastnosti PA RO membrán**, aby byl povrch membrány rovnoměrně a stabilně zbotnalý vodou pro úspěšnou separaci bioplynu [8]:

- dostatečně velká porozita porézního podkladu pod tenkou selektivní PA vrstvou, aby nedocházelo ke snižování toku,

- tvorba kompaktnější struktury a zmenšení pórů v podkladové vrstvě během botnání vodou pro zlepšení selektivity separace,
- velmi dobré rovnoměrné zbotnání PA selektivní vrstvy,
- dostatečný počet aminových skupin uvnitř selektivní PA vrstvy, které se zapojí do botnání a zvyšují hydrofilní charakter membrány,
- hydrofilicita povrchu membrány na počátku před prvním experimentem [7].

Hydrofilicitu povrchu membrány lze jednoduše ověřit pomocí měření kontaktních úhlů s vodou (Obrázek 17). Hydrofilnější povrch pomáhá k vyšším tokům plynů dobře rozpustných ve vodě a tím i k úspěšnější separaci bioplynu [7].

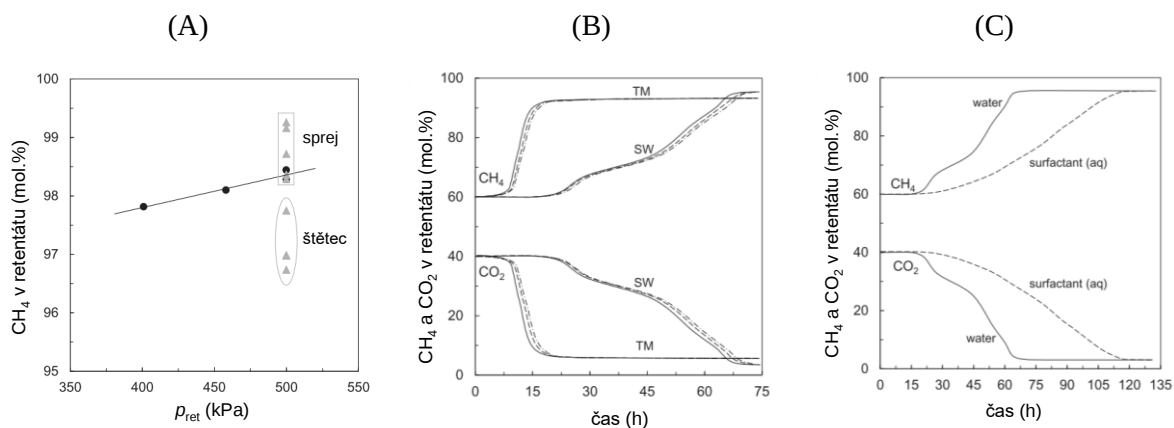
Dále byly studovány vlivy řady experimentálních parametrů na stabilitu vodou zbotnalé PA membrány a byly hledány možnosti zlepšení jejích transportních a separačních vlastností [9]. Studován byl především vliv teploty cely i saturátoru, vstupního tlaku a průtoků vstupní plyné směsi i nosného plynu pod membránou v permeátové části cely. Nalezením parametrů pro výběr vhodné PA membrány a optimálních experimentálních podmínek bylo dosaženo úspěšné separace bioplynu, kdy byl získán **retentát obsahující až 99 obj.% CH₄ s obsahem H₂S dostatečně nízkým pod požadovaným limitem pro možnost využití jako alternativu k CNG** [9]. Těchto nejlepších výsledků separace bylo dosaženo s vhodně vybranou PA membránou s **vlhčením jejího povrchu pomocí spreje**. Zpočátku byl povrch rovnoměrně vlhčen 3 ml vody měkkým štětečkem, ale buď se tímto postupem příliš zahltila vodou i vrstva porézního podkladu anebo mohly vznikat mikro trhlinky na povrchu PA membrány, neboť při tomto postupu obsah CH₄ v retentátu klesal (Obrázek 18). **Nejvhodnější** z testovaných membrán **dosáhla úspěšné separace do 7,5 h** od počátku experimentálního studia, zatímco druhé méně vhodné PA membráně trvalo téměř 3 dny, než dosáhla stejné separace. Navíc byl pro tuto druhou membránu pozorován zvlněný trend v čase, kdy zřejmě docházelo k přechodným nestabilitám v transportních vlastnostech. Proto byl na počátku na tuto membránu aplikován vodný roztok surfaktantu TritonTM X-165. Tento surfaktant nezměnil výsledně transportní ani separační vlastnosti membrány v ustáleném stavu, ani neovlivnil dobu trvání náběhu do ustáleného stavu, ale výrazně vyhladil průběh změny koncentrace v čase, jak je zřejmé z Obrázku 18C.



Obrázek 16. Struktura povrchu PA membrán před a po experimentech a vliv této struktury společně se vstupním tlakem na výslednou selektivitu dvojici studovaných plynů [8]



Obrázek 17. Kontaktní úhly vody s PA membránami (vlevo Toray a vpravo Koch membrány) [7]



Obrázek 18. Obsah retentátu v závislosti na tlaku retentátu (● SW membrána a ▲ TM membrána, A), v závislosti na čase s počátečním zvlhčením vodou (B) a s počátečním přidavkem vodného roztoku surfaktantu Triton X-165 na povrch membrány SW (C) [9]

3.2. Záchyt těkavých organických látek z ovzduší

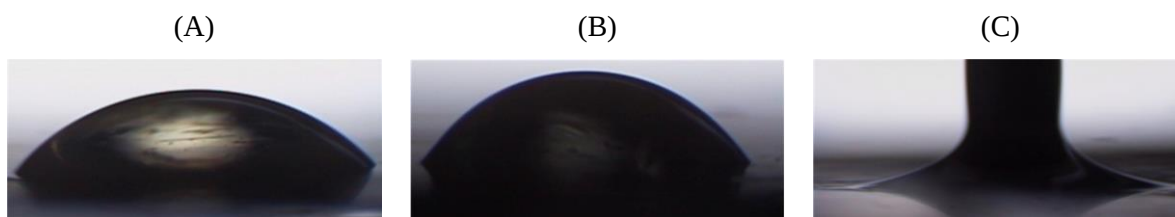
Do ovzduší bývají vypouštěny typicky plynné směsi obsahující mezi 0,5 až 5 obj. % VOC [36, 90]. Membránovou separací lze zachytit až 99 % VOC emitovaných do ovzduší. Pro studium membránové separace VOC/N₂ byly zvoleni reprezentativní zástupci vybraných těkavých organických látek. Experimentální podmínky byly voleny tak, aby vstupní koncentrace organických par pokrývaly maximální možnou část rozsahu koncentrací typických pro znečištěné ovzduší. Byly studovány binární směsi **VOC + N₂**, protože dusík je majoritní složkou ovzduší.

3.2.1. Tenkovrstvá kompozitní membrána s polyamidovou selektivní vrstvou

Byla studována komerčně dostupná **reverzně-osmotická membrána** v návaznosti na dříve diskutovanou separaci bioplynu. V bioplynu mohou být i přítomná stopová množství těkavých organických látek [69, 88]. Například alifatické uhlovodíky mohou být nalezeny v bioplynu ze zemědělského provozu v koncentraci vyšší než 190 mg/m³ [88]. Organické páry způsobují

zbotnění polymerní membrány, čímž mohou výrazně ovlivnit transportní a separační vlastnosti. Proto byla studována **dlouhodobá expozice n-hexanových par a její vliv** na zvolenou tenkovrstvou polyamidovou kompozitní membránu [82].

PA membrána je hydrofilní, jak dokládá kontaktní úhel vody menší než 90 °C (Obr. 19A). Hydrofilita PA je výrazně snížena potřením povrchu n-hexanem (Obr. 19B), který se do membrány při kontaktu okamžitě vpíjí (Obr. 19C).



Obrázek 19. Kontaktní úhly pro PA membránu s vodou (A – nová membrána, B – povrch potřený n-hexanem) a n-hexanem (C – nová membrána) [82].

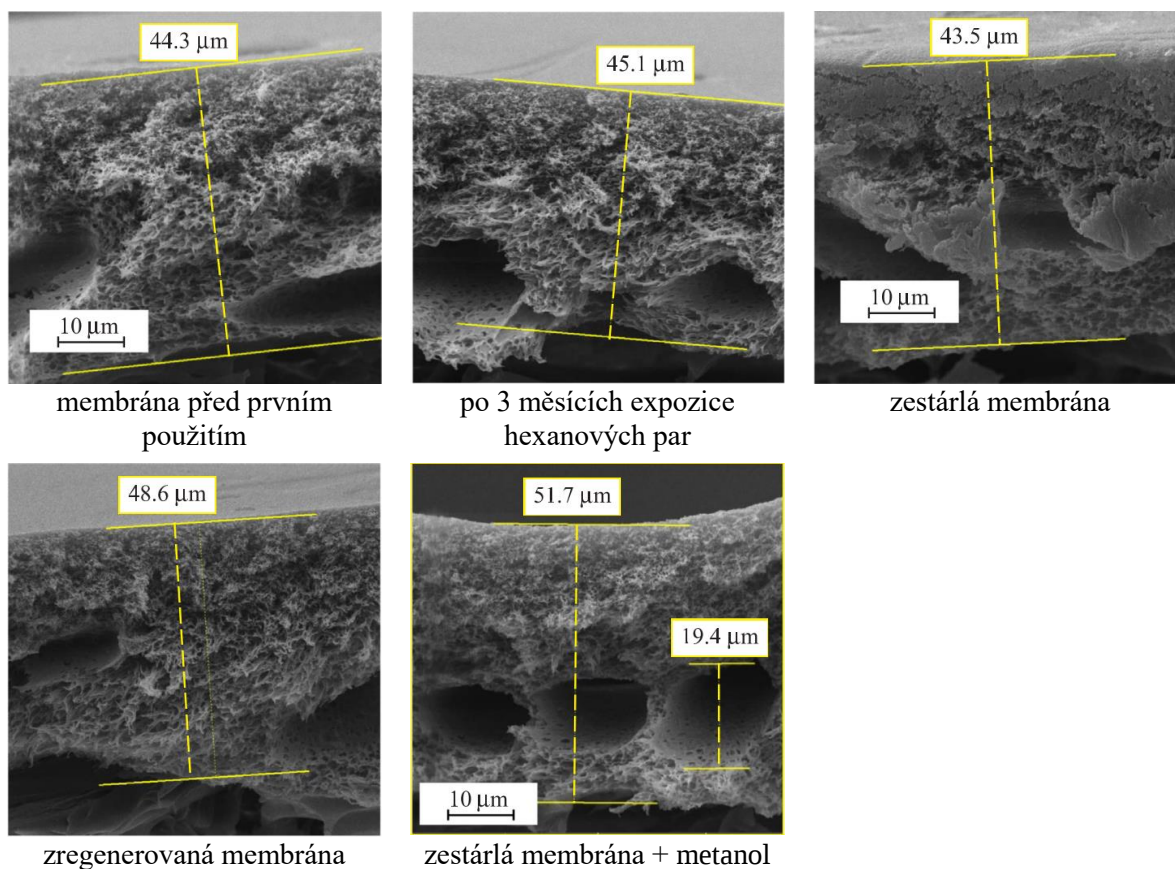
SEM analýzou membrány bylo zjištěno, že **PA membrána botnala během dlouhodobé expozice n-hexanových par**, protože došlo k nárůstu tloušťky celé kompozitní membrány oproti výchozímu stavu. Po skladování použité membrány na suchém místě použité membrány se naopak tloušťka kompozitní membrány zmenšovala. Původně velmi propustná PA membrána se stala mnohem méně propustnější s nárůstem selektivity n-hexanových par oproti dusíku. Toto pozorování je v souladu s obvyklým trendem, kdy velmi propustné membrány nemívají velkou selektivitu a naopak velmi málo propustné membrány nabízejí vysokou selektivitu.

Byl nalezen **postup** možnosti **regenerace zestárlé PA membrány**, to znamená membrány skladované na suchém místě po delší expozici n-hexanových par. Regenerace byla založen na běžném postupu při vysoušení membrán [91, 92], kdy jsou na povrch membrány postupně aplikována rozpouštědla s klesající polaritou [93]:

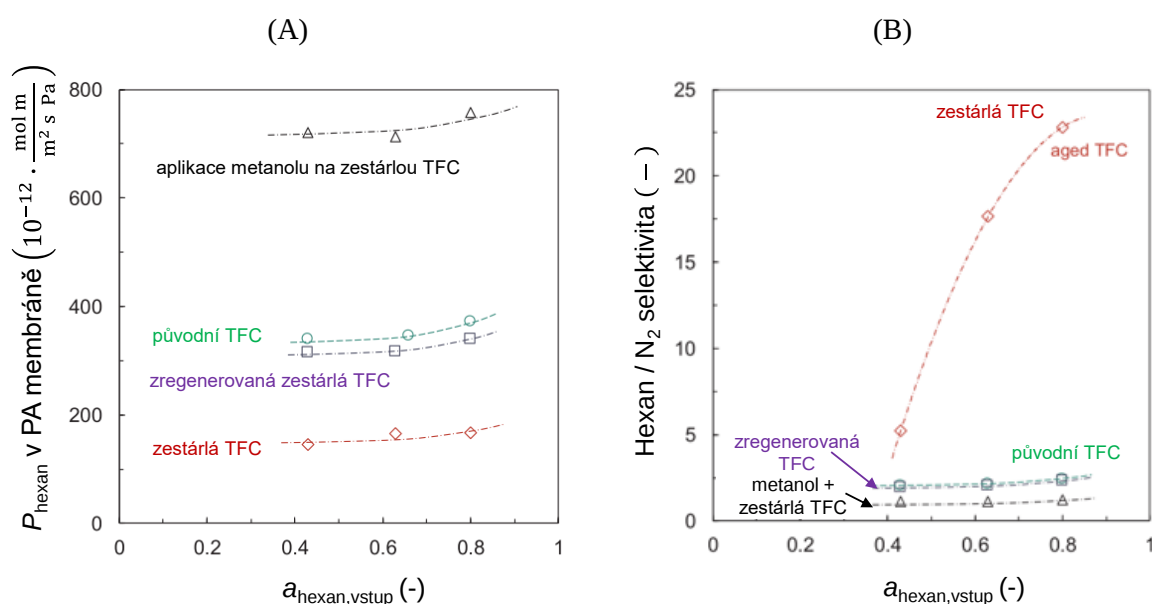
- destilovaná voda (relativní index polarity 1),
- metanol (relativní index polarity 0,762), který výrazně botná PA vrstvu a způsobuje nárůst velikosti pórů porézního podkladu a tím významně zvyšuje propustnost,
- isopropanol (relativní index polarity 0,546),
- n-hexan (relativní index polarity 0,009).

Vliv expozice hexanových par a regenerace na vnitřní strukturu PA membrány je znázorněn na snímcích ze SEM (Obr. 20). Změny transportních a separačních vlastností jsou graficky

znázorněny na Obr. 21. Je zřejmé, že regenerací získáme membránu s téměř stejnou propustností hexanových par a selektivita se vrací na původní hodnotu.



Obrázek 20. SEM snímky PA membrány [82]. Zestárlá membrána je po 3-měsíční expozici n-hexanových par skladovaná na suchém místě; regenerace pro zestárlou membránu



Obrázek 21. Permeabilita n-hexanový par PA membránou (A) a její selektivita mezi n-hexanem a dusíkem (B); TFC – zkratka kompozitní membrány (z angl. Thin Film Composite) [82].

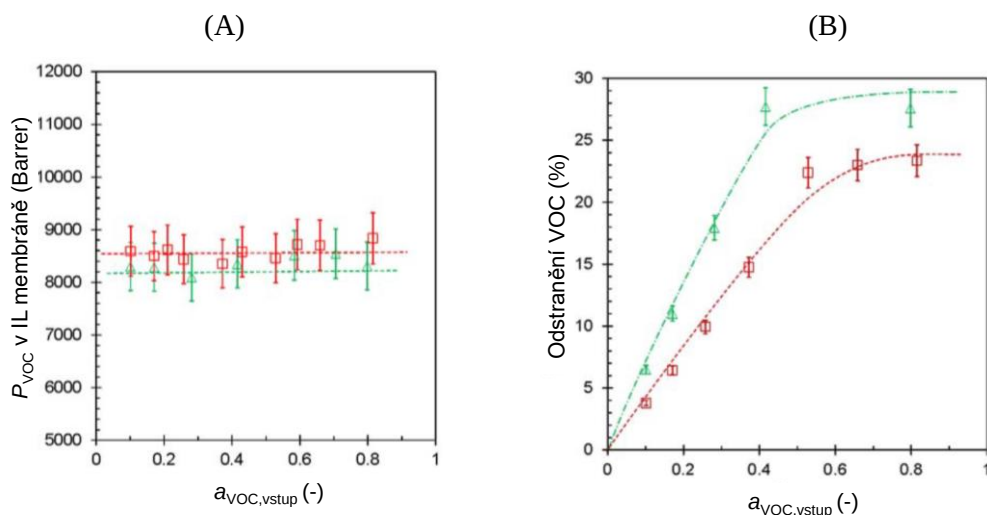
3.2.2. Membrána s vysokým obsahem iontové kapaliny

Přídavkem kapalné látky k polymerní matrici lze zvýšit difuzivitu molekul v takovéto smíšené membráně, zejména nalezneme-li vhodnou kapalnou látku s vysokou afinitou k separované molekule jako je tomu například v případě zachytu oxidu uhličitého s pomocí polyethylen glykolu [89] nebo přídavkem vhodné iontové kapaliny pro separaci plynů [70, 83, 89, 94]. Nově byla ověřována možnost využití membrány s iontovou kapalinou pro separaci VOC/N₂.

Další výzkum se věnoval **polymernímu gelu obsahující vysoké množství (80 %) iontové kapaliny [emim][Tf₂N]** pro zachyt organických par z ovzduší. Polymerním základem této membrány byl **p(VDF-HFP)**, který měl na naší permeační aparatuře neměřitelně malý tok dusíku. Přídavkem vhodné iontové kapaliny se z nepropustného materiálu stala membrána s potenciálem pro zachyt těkavých organických látek z ovzduší [45, 46]. Testování této IL membrány proběhlo s třemi vybranými VOC: n-hexanem, izooktanem a ethanolem. Permeační studie byly doplněny sorpčními experimenty kolegy z ÚFCH VŠCHT Praha. Bylo pozorováno, že **během sorpčních experimentů** s vyšší aktivitou ethanolových par **došlo k úniku a skápnutí IL z membrány** [46], zatímco žádná nestabilita nebyla pozorována při permeačních experimentech. Tento rozdíl byl pravděpodobně způsoben velkou afinitou mezi ethanolem a IL ve spojení s působením gravitační síly na vzorek membrány zavěšený na McBainových vahách. Působení gravitační síly není v případě permeačních testů tak výrazné. Vzorek pro sorpční experimenty byl mnohem menší než pro permeační testy a ani nebyl zavěšen, nýbrž ležel na podkladu ze sintrované oceli.

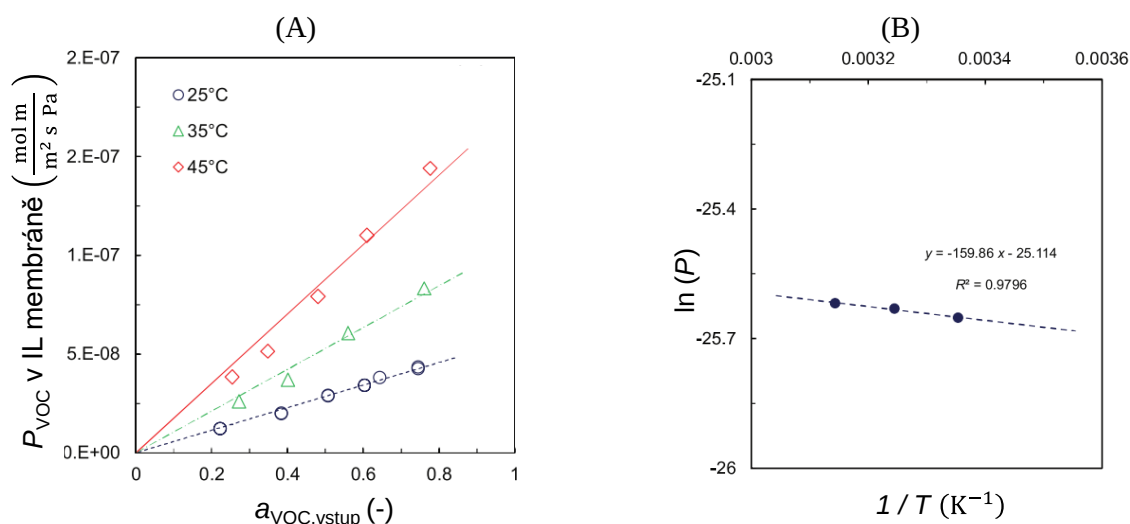
Propustnost polymeru p(VDF-HFP) nebylo možné na permeační aparatuře určit, neboť byla neměřitelně malá. Velmi malá propustnost p(VDF-HFP) je dána jeho vysokou krystalinitou, která ovlivňuje strukturu povrchu i vnitřní uspořádání. Důsledkem vysoké krystalinity tohoto polymeru, který se chová jako bariérový, je pravděpodobně příliš malý volný vnitřní objem pro propustnost dusíku [6, 95, 96].

Alifatický i rozvětvený uhlovodík byl sorbován do zvolené IL srovnatelně stejně. Difuzní koeficienty obou uhlovodíků byly nezávislé na aktivitě organické páry při 25°C. Lze předpokládat, že sorpci v IL neovlivňuje velikost ani tvar sorbované molekuly. Propustnost hexanu a isooktanu IL membránou byla velmi podobná (Obr. 22A) a touto membránou by bylo možné zachytit více než 20 % VOC ze znečištěného vzduchu (Obr. 22B).



Obrázek 22. Permeabilita organických par IL membránou (A) množství odstraněných organických par ze směsi VOC + N_2 (B) [45]. VOC: n-hexan (□), isooktan (△).

Difuzní koeficient **ethanolových par** byl 3–4 x vyšší v IL membráně oproti čistému polymeru. Sorpce ethanolových par rostla s rostoucí teplotou pravděpodobně vlivem endotermického mísení IL a ethanolových par. Propustnost ethanolových par v samotném polymeru byla neměřitelně nízká, zatímco byla pozorována propustnost 25 000 Barrer ethanolových par IL membránou. Byl pozorován vliv teploty jak na sorpční experimenty tak i na propustnostní měření. Proto bylo možné vyhodnotit i hodnoty aktivačních energií difuze a propustnosti. **Aktivační energie propustnosti** byla vyhodnocena z dat propustností při třech různých teplotách (Obrázek 23) a její hodnota byla 1,3 kJ/mol. Tato hodnota byla ve velmi dobré shodě s odhadovanou hodnotou ze sorpčních experimentů a literárním údajem [97] .



Obrázek 23. Vliv teploty na permeabilitu ethanolových par IL membránou (A) a přirozený logaritmus permeability ethanolových par v závislosti převrácené hodnotě termodynamické teploty (B) [46]

3.2.3. Polymerní membrány: experiment versus jednoduchý odhad

Poslední vybranou studií je porovnání experimentálně stanovených propustností organických par polymerními membránami s jednoduchým odhadem na základě Hansenových rozpustnostních parametrů a Hoftyzer a van Krevelenových rozpustnostních parametrů [43]. Difuzivita a rozpustnost organických par v polymerní membráně mají zásadní vliv na transportní a separační vlastnosti. Klíčovou úlohu většinou hraje rozpustnostní vliv v případě těkavých organických látek [36, 67, 98]. Proto byly pro odhad zvoleny rozpustnostní parametry. Ačkoliv Hansenovy parametry byly původně navrženy pro aplikace s kapalnou těkavou organickou látkou, bylo prokázáno, že je lze ve vybraných případech aplikovat i na odhad pořadí propustností organických par polymerní membránou [43]. Transportní a separační vlastnosti membrán byly studovány ze vstupní binární směsi obsahující dusík nasycený různým množstvím par těkavé organické látky. Vybranými organickými látkami byly n-hexan (nasycený alifatický uhlovodík, nC_6), 2,2,4-trimethylpentan (dále označen jako isooktan, rozvětvený uhlovodík, iC_8), cyklohexan (cyklický uhlovodík, cC_6) a ethanol (druhý nejnižší alkohol, C_2OH). A další typy organických látek byly nalezeny v literatuře a byly porovnávány s odhadem z rozpustnostních parametrů. Testované membrány byly zvoleny tak, aby zahrnovaly rozdílné zástupce polymerních materiálů (Tabulka 7). **PDMS membrána** běžně využívaná pro průmyslové aplikace VOC/ N_2 [5, 36, 67] vykazovala **podle očekávání nejvyšší toky organických par membránou**: 20 500 Barrer hexanu, 13 500 Barrer cyklohexanu, 12 900 Barrer isooktanu and 11 100 Barrer ethanolu. Flexibilní anizotropní uspořádání uvnitř kopolymeru Pebax 2533 vede k dobré separaci VOC/ N_2 , které významně přispívá i organofilní charakter kopolymeru, jehož selektivita pro VOC/ N_2 byla 10x vyšší než u PDMS membrány. Flexibilita Pebax 2533 poskytující vysoké toky VOC je pozorována díky přítomnosti kyslíku na polymerním řetězci [6]. Z výsledků je zřejmé, že PDMS membrána je vhodná pro záchyt VOC z ovzduší u aplikací, kde není potřeba vysoká selektivita, a proto nevede i větší ztráty dusíku velmi propustnou membránou. Pebax 2533 nabízí vhodnou membránu s velmi dobrou selektivitou a dostatečně velký tok VOC, ačkoliv jeho propustnost je nižší než propustnost PDMS membrány. Proto je Pebax 2533 vhodný pro záchyt VOC z ovzduší v případě, že je potřeba selektivní záchyt VOC bez větších ztrát atmosférického plynu membránou.

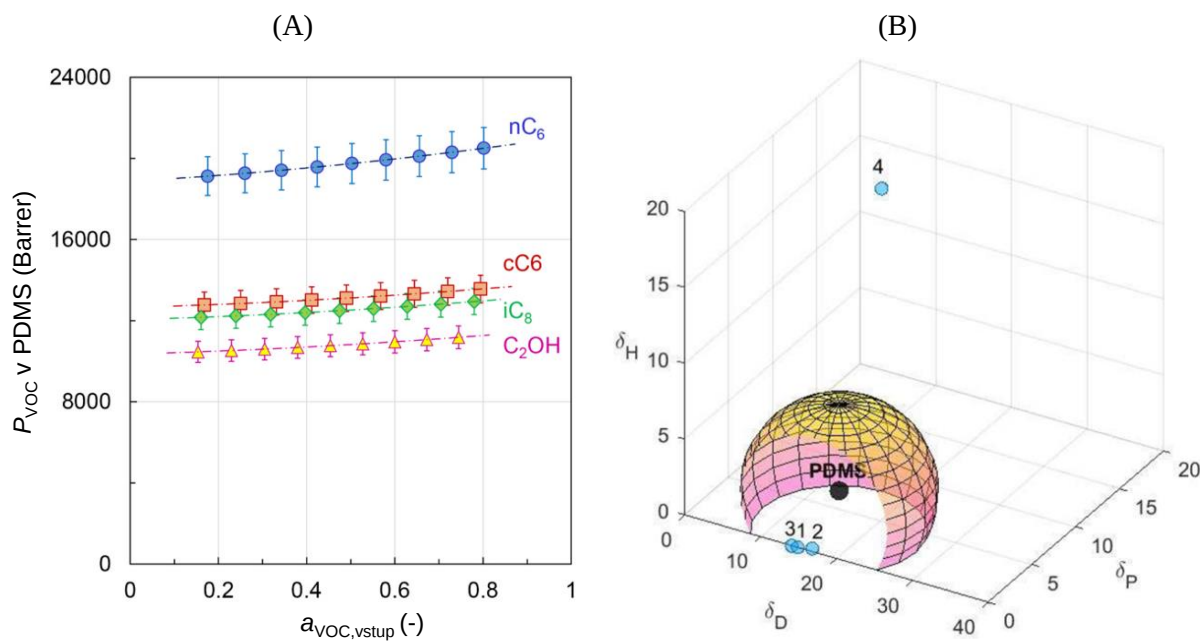
Tabulka 7. Základní vlastnosti studovaných polymerních membrán

Polymer	Označení	Vnitřní struktura	Charakter
Polyethylen	PE	semikrystalická	hydrofobní
Polydimethylsiloxan	PDMS	amorfní	organofilní
Poly(ether-blok-amid) kopolymer 1657	Peba 1657	poměr mezi flexibilními a pevnými segmenty 60 : 40	hydrofilní
Poly(ether-blok-amid) kopolymer 2533	Peba 2533	poměr mezi flexibilními a pevnými segmenty 80 : 20	organofilní

Odhad pořadí propustnosti organických par ukázal limity pro cyklické uhlovodíky pro všechny čtyři polymerní membrány. Ačkoliv je **Peba 2533 organofilní polymer, vykazoval výrazné rozdíly mezi experimentálním pořadím propustnosti organických par a odhadem** získaným z rozpustnostních koeficientů. Tyto výrazné rozdíly lze pravděpodobně připsat skutečnosti, že bude v budoucnu nutné buď **zahrnout do odhadu** pro tento anizotropní kopolymer:

- **difuzivitu**, případně zpřesnit i odhad rozpustnostních parametrů,
- **základní charakteristiky** tohoto polymeru jako jsou mechanické vlastnosti, krystalinita apod.,
- zahrnout **podobný přístup jako má Maxwellův model pro smíšené membrány** [99].

Bylo ukázáno, že **odhad lze úspěšně aplikovat pro PDMS, Peba 1657 a PE se třemi těkavými organickými látkami zastupující alifatický uhlovodík, rozvětvený uhlovodík a alkohol**. Pořadí propustnosti organických par je zobrazeno pro PDMS membránu (Obrázek 24A) společně s odhadem z Hansenových rozpustnostních koeficientů (Obrázek 24B). Odhad je zobrazen ve 3D souřadnicích představující jednotlivé příspěvky v odhadové metodě. Polymer je zobrazen pomocí koule s daným středem a poloměrem. Organické látky s dobrou afinitou k polymeru podle odhadu leží uvnitř koule představující polymer. Čím blíže středu koule bod reprezentující organickou látku leží, tím vyšší má afinitu k polymeru. Naopak, organické látky zobrazené mimo prostor koule, mají špatnou afinitu k danému polymeru. Čím dále bod představující organickou sloučeninu od koule leží, tím je vzájemná afinita mezi polymerem a organickou látkou slabší.



Obrázek 24. Permeabilita organických par PDMS membránou (A) a afinita mezi VOC a PDMS na základě Hansenových rozpustnostních parametrů (B) [43]. VOC: n-hexan (nC_6 , 1), cyklohexan (cC_6 , 2), isooktan ($isoC_8$, 3) a ethanol (C_2OH , 4)

4. Aplikační potenciál neporézních membrán

Využití membránového procesu pro separaci plynů a organických par není záležitostí pouze posledních pár let, ale je možné například nalézt patent popisující zařízení z roku 1968 [100]. V tomto patentovaném zařízení je popis využití spirálně vinutého membránového modulu. Tedy již tehdy autoři věděli, že je nezbytné využít dostatečně velkou plochu membrány v kompaktním membránovém modulu zabírající co nejméně prostoru. Stejně jako v případě současných aplikací, kdy jsou používány také spirálně vinuté membránové moduly nebo jsou použity membránové moduly s dutými vlákny [101-105]. Výhodné je sestavení separačního zařízení v mobilním kontejneru tak, aby šlo separátor přepravit na místo, kde je potřeba (viz ilustrační fotografie na Obrázku 24).



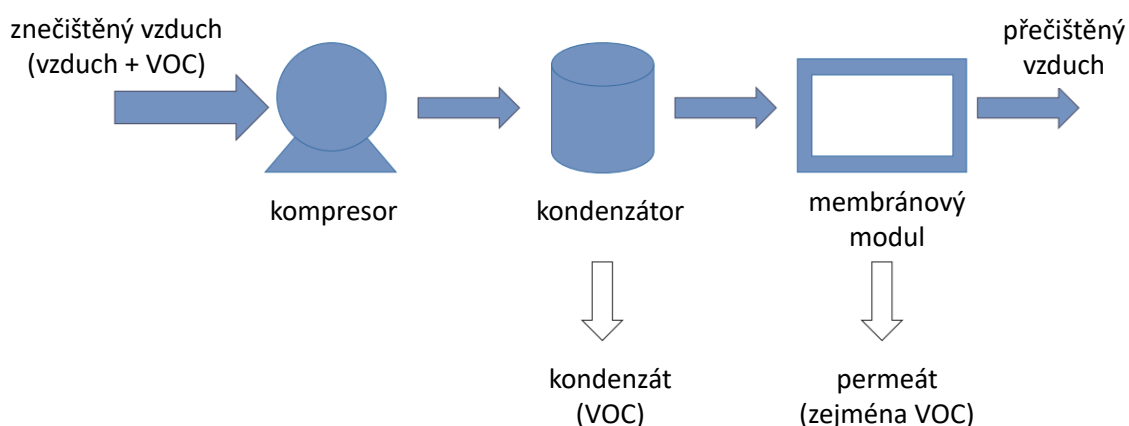
fotografie poskytnutá kolegou doc. Ing. Pavlem Izákem, Ph.D.

Obrázek 25. Mobilní zařízení pro separaci bioplynu

Z reálného bioplynu lze díky membránové separaci získat plyn obsahující 95 obj.% a více CH₄. Tento plyn obohacený o methan lze dále využít pro pohon motorových vozidel jako alternativu ke stlačenému zemnímu plynu (označovanému jako palivo CNG) [106]. Využití spirálně vinutého membránového modulu bylo nejprve testováno v laboratorním měřítku během kontinuálního provozu [7-9]. Tento membránový modul je komerčně dostupný pro jinou běžnou membránovou aplikaci – reverzní osmózu. Membránový modul zahrnuje kompozitní membránu tvořenou tenkou polyamidovou selektivní neporézní vrstvou na porézním podkladu

tvořeném netkanou textilií. Vzhledem k tomu, že tento membránový modul byl původně vyvinut pro aplikace s vodnými roztoky, nepoškodí jej ani dlouhodobá expozice vody přítomné v reálném bioplynu. Naopak tato přítomná voda pomáhá udržet selektivní polyamidovou vrstvu membrány rovnoměrně a stabilně zbotnalou. Díky velmi malé rozpustnosti methanu ve vodě a naopak velmi dobré rozpustnosti oxidu uhličitého a případně sulfanu, je-li v bioplynu přítomen, dochází k selektivní separaci bio-methanu z bioplynu [107]. Přestože voda přítomná v bioplynu pomáhá k udržení zbotnání selektivní vrstvy membrány, na počátku membránové separace je nezbytné připravit membránový modul tak, aby byl dostatečně zvlhčený. Avšak je nezbytné jej ani nezahltit příliš velkým množstvím vody. Musíme nalézt optimální počáteční podmínky pro dlouhodobý kontinuální separační proces. Je žádoucí konstruovat membránové zařízení obsahující dva membránové moduly, kdy jeden je takzvaně pracovní a druhý lze mezitím zregenerovat proplachem vodou. Během regenerace jsou odstraněny případné nečistoty a desorbován oxid uhličitý obsažený ve zbotnalé polymerní vrstvě.

Další potenciálně vhodnou aplikací membránové separace je **záchyt těkavých organických látek z ovzduší**. Membránová technologie nabízí ekologickou separační metodu, kdy nevzniká navíc žádný nový odpad. V současné době je nejčastěji využívána sorpční metoda s použitím aktivního uhlí. Membránové separace zatím nedokáží plně konkurovat této metodě, ale lze je s výhodou využít v kombinaci s některou klasickou separační technikou – ať již se zmíněnou sorpcí na aktivním uhlí nebo například kondenzace s využitím kompresoru [36, 67, 108, 109]. Těmto procesům, kdy je využita kombinace různých separačních metod, se říká hybridní separační procesy (Obr. 26). Tyto hybridní procesy jsou využívány například pro záchyt těkavých organických látek unikajících do ovzduší z výrobních chemických procesů nebo při lakování [110, 111].



Obrázek 26. Schéma hybridního kontinuálního procesu zachytu těkavých organických látek z ovzduší. VOC - těkavá organická látka (z angl. volatile organic compound) [36].

5. Závěr

Zkušenost během studia membránové separace **na pracovišti CNR-ITM** v italské Kalábrii ukázala, jak **důležité je definovat přesnou hodnotu laboratorní teploty**. Pokud by byl publikován obecný závěr, že „**roztok polymeru Pebax 1657 zgelovatí při laboratorní teplotě**“, nebylo by možné tento jev pozorovat kdekoli jinde nebo i v Kalábrii v jiném ročním období. Zgelování tohoto polymerního roztoku bylo pozorováno po chladné noci, kdy ranní „laboratorní teplota“ byla pouze 8°C. Tento roztok byl připraven pro přípravu kompozitního membránového modulu s tenkou selektivní vrstvou polymeru Pebax 1657. Úspěšnou přípravu tenké polymerní vrstvy při přípravě kompozitní membrány si můžeme ověřit pomocí zobrazení z elektronového mikroskopu a infračervenou spektroskopií. Elektronový mikroskop zobrazí, zda se podařilo porézní podklad potáhnout homogenní vrstvou polymeru z pohledu na povrch membrány nebo z pohledu na vnitřní řez membránou. Infračervená mikroskopie nám ukáže přítomnost polymeru podle jeho typického spektra. Tato základní charakterizace základních vlastností membrány přispěla k **nalezení optimálních podmínek pro potažení polymerní vrstvou povrchu dutého vlákna**. Na počátku byl zvolen vyšší tlak pro vhánění polymerního roztoku do membránového modulu, protože bylo předpokládáno, že polymerní roztok je velmi viskózní a polymer zůstane na povrchu dutého vlákna, zatímco méně viskózní rozpouštědlo proteče skrz duté vlákno. Avšak analýza připraveného membránového modulu vyvrátila tuto počáteční hypotézu, neboť byl polymer Pebax 1657 nalezen i na druhé straně dutého vlákna. Proto je **nutné vždy ověřovat pravdivost výchozích hypotéz a studovat základní fyzikálně-chemické vlastnosti polymerních roztoků a studovat podrobně i membránový materiál**.

Kompozitní **reverzně-osmotické membrány** testované pro separaci bioplynu měly:

- rozdílnou strukturu povrchu i rozdílnou vnitřní strukturu porézního podkladu,
- rozdílnou schopnost botnání, proto byly pozorovány rozdíly v množství CH₄ v retentátu a rozdíly v množství zachyceného CO₂,
- rozdílnou dobu náběhu separace dosahující v retentátovém proudu 95 obj.% CH₄ a více,
- schopnost botnáním zvětšit průměry pórů v porézním podkladu po expozici metanolu,
- schopnost regenerace zestárlého modulu po skladování na suchém místě s využitím expozice rozpouštědel běžně používaných k sušení membrán v následujícím pořadí: metanol, isopropanol a n-hexan.

Vhodná membrána pro **praktické využití** musí být dostatečně mechanicky a chemicky odolná, nesmí se její vlastnosti významně měnit v čase, nesmí podléhat rychlému fyzikálně-chemickému stárnutí a v neposlední řadě by měla být ekonomicky dostupná. Právě proto

prozatím vypadávají **membrány s iontovými kapalinami** z perspektivních možností praktické aplikace, ačkoliv **vykazují velmi vysokou selektivitu a výrazně vyšší tok oproti čistě polymerní membráně**, neboť 1 gram iontové kapaliny stojí často okolo tisíce Kč a více.

Membránové separace jsou často označovány jako **bezodpadové ekologické procesy**. Pokud se skutečně podíváme pouze na samotný separační proces, lze s tímto tvrzením souhlasit. Membránovou separací nevzniká žádný nový odpad, který nebyl ve vstupní směsi přítomen, jako například u extrakcí, kde k separaci využíváme přídatku rozpouštědla. U membránového procesu, ale **musíme vše posoudit ze širší perspektivy** takzvaně „od kolébky ke hrobu“, proto musíme zohlednit:

- vzniká-li odpad během vlastní výroby membránového modulu,
- existuje-li ekologické řešení, co bude dál s retentátovým a permeátovým proudem,
- vzniká-li nějaký odpad během regenerace membránového modulu,
- zda můžeme použitý membránový modul po konci jeho funkčnosti ekologicky zlikvidovat.

Pokud i po analýze výše uvedených bodů můžeme konstatovat, že membránová separace je ekologická a téměř bezodpadová technologie, je vhodné využít všechny výhody tohoto procesu v praxi. Ačkoliv dnes většinou membránové separace nejsou využívány samostatně pro separační procesy, jsou velmi úspěšné v takzvaných hybridních procesech, tedy ve spojení s další separační metodou nebo dalšími separačními technikami. Vhodnost využití membránové technologie je prokázána pro **závěrečný separační proces díky vysoké selektivitě**. Tato selektivita vychází z velmi dobré afinity mezi membránovým materiálem a separovanými molekulami. Afinity úzce **souvisí s fyzikálně-chemickými vlastnostmi** separovaných molekul a membránových materiálů, proto má smysl pokračovat ve studiu základních fyzikálně-chemických vlastností, vnitřní struktury membránových materiálů, v neposlední řadě i interakcí mezi separovanými látkami a membránami.

Základní výzkum membránových separací **přispívá k lepšímu pochopení interakcí mezi separovanými molekulami a membránovými materiály**. Díky lepší znalosti a pochopení těchto interakcí můžeme vyvozovat, jakou membránu bude vhodné zvolit pro danou separaci. Pochopíme-li pozorované jevy a jejich souvislosti se separačními a transportními vlastnostmi, **můžeme snáze najít i řešení technických obtíží během reálné separace ve větším měřítku**. **Záchyt těkavých organických látek z ovzduší** lze pro vybrané typy organických sloučenin **odhadnout například na základě znalostí Hansenových rozpustnostních parametrů**. Tyto rozpustnostní parametry byly původně navrženy pro hledání vhodného polymerního materiálu k výrobě ochranných rukavic do chemické laboratoře. **Na základě znalostí kontaktních úhlů**

organických rozpouštědel na povrchu polymerního materiálu byly nalezeny polymery odolné vůči pronikání kapalných organických látek pro ochranu pokožky během laboratorní práce. Dalším praktickým využitím Hansenových rozpustnostních parametrů je určení vhodného rozpouštědla pro konkrétní polymer. Nově byla ověřována možnost odhadu pořadí propustností organických par polymerním materiálem. **V budoucnu bude tento odhad rozšířen i pro další typy organických látek a skleníkových plynů.**

V budoucnu může pomoci další **zpřesňování odhadových metod a matematických simulací:**

- k snazšímu výběru membrány na míru danému separačnímu procesu,
- hlubšímu pochopení interakcí mezi separovanými látkami a membránami,
- odhadu transportních a separačních vlastností membrán,
- popis prostupu molekul uvnitř membrán a přechodových jevů uvnitř membrán a na rozhraní mezi vnitřkem membrány a její retentátovou nebo permeátovou stranou.

6. Seznam použitých prací

Metodika při studiu propustnosti neporézních membrán

- # 1 [44] **Z. Petrusova***, L. Moravkova, J. Vejrazka, Z. Vajglova, J.C. Jansen, P. Izak, Comparison of Hexane Vapour Permeation in Two Different Polymeric Membranes via an Innovative In-line FID Detection Method, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 31 (2017) 145-160. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2016.1017>
- # 2 [49] P. Dytrych, Z. Vajglová, L. Morávková, V. Jandová, P. Izák, **Z. Petrusová***, Minimization of the Theoretical Error of Input Parameters for a Vapor Permeation Apparatus, Chemical Engineering & Technology, 41 (2018) 1727-1736. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800163>

Separace bioplynu

- # 3 [10] E. Esposito, G. Clarizia, P. Bernardo, J.C. Jansen, **Z. Sedláková***, P. Izák, S. Curcio, B.d. Cindio, F. Tasselli, Pebax®/PAN hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 94 (2015) 53-61. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.016>
- # 4 [8] P. Dolejš, V. Poštulka, **Z. Sedláková***, V. Jandová, J. Vejražka, E. Esposito, J.C. Jansen, P. Izák, Simultaneous hydrogen sulphide and carbon dioxide removal from biogas by water-swollen reverse osmosis membrane, Separation and Purification Technology, 131 (2014) 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.041>
- # 5 [7] M. Simcik, M.C. Ruzicka, M. Karaszova, **Z. Sedlakova***, J. Vejrazka, M. Vesely, P. Capek, K. Friess, P. Izak, Polyamide thin-film composite membranes for potential raw biogas purification: Experiments and modeling, Separation and Purification Technology, 167 (2016) 163-173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.008>
- # 6 [9] **Z. Sedláková***, M. Kárászová, J. Vejražka, L. Morávková, E. Esposito, A. Fuoco, J.C. Jansen, P. Izák, Biomethane Production from Biogas by Separation Using Thin-Film Composite Membranes, Chemical Engineering & Technology, 40 (2017) 821-828. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600612>

Separace VOC/N₂

- # 7 [82] **Z. Petrusová***, L. Morávková, P. Stanovský, K. Machanová, M. Koštejn, V. Jandová, P. Izák, Regeneration of thin-film composite membrane used for permeation of hexane vapors, Separation and Purification Technology, 224 (2019) 62-69. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.087>
- # 8 [45] L. Moravkova, O. Vopicka, J. Vejrazka, H. Vychodilova, **Z. Sedlakova***, K. Friess, P. Izak, Vapour permeation and sorption in fluoropolymer gel membrane based on ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide, Chem. Pap., 68 (2014) 1739-1746. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0623-x>
- # 9 [46] O. Vopička, L. Morávková, J. Vejražka, **Z. Sedláková***, K. Friess, P. Izák, Ethanol sorption and permeation in fluoropolymer gel membrane containing 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liθuid, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 94 (2015) 72-77. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.02.008>

- # 10 [43] K. Jirsáková, P. Stanovský, P. Dytrych, L. Morávková, K. Přibyllová, **Z. Petrusová**, J.C. Jansen, P. Izák, Organic vapour permeation in amorphous and semi-crystalline rubbery membranes: Experimental data versus prediction by solubility parameters, Journal of Membrane Science, 627 (2021) 119211.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119211>

Aplikační potenciál vybraných membránových procesů

- # 11 [107] Žák M., Izák P., **Petrusová Z.**, Morávková L., Šolcová O.: Zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu. [A Device for Separating Carbon Dioxide from Biogas.] Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i. Datum udělení vzoru: 27.11.2017. Číslo užitého vzoru: 31256, 2017.
- # 12 [36] **Z. Petrusová**, K. Machanová, P. Stanovský, P. Izák, Separation of organic compounds from gaseous mixtures by vapor permeation, Separation and Purification Technology, 217 (2019) 95-107.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.028>

7. Seznam literatury

- [1] J. Macoun, History of fighting air pollution, *Meteorologické Zprávy*, 70 (2017) 187-189.
- [2] M. Kárászová, B. Zach, Z. Petrusová, V. Červenka, M. Bobák, M. Šyc, P. Izák, Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review, *Separation and Purification Technology*, 238 (2020) 116448.
- [3] L. Ye, F. Chen, J. Liu, A. Gao, G. Kircher, W. Liu, M. Kappl, S. Wegner, H.-J. Butt, W. Steffen, Responsive Ionogel Surface with Renewable Antibiofouling Properties, *Macromolecular Rapid Communications*, 40 (2019) 1900395.
- [4] J.C. Jansen, K. Friess, G. Clarizia, J. Schauer, P. Izák, High Ionic Liquid Content Polymeric Gel Membranes: Preparation and Performance, *Macromolecules*, 44 (2011) 39-45.
- [5] R.W. Baker, Overview of Membrane Science and Technology, in: *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012, pp. 1-14.
- [6] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1996.
- [7] M. Simcik, M.C. Ruzicka, M. Karaszova, Z. Sedlakova, J. Vejrazka, M. Vesely, P. Capek, K. Friess, P. Izak, Polyamide thin-film composite membranes for potential raw biogas purification: Experiments and modeling, *Separation and Purification Technology*, 167 (2016) 163-173.
- [8] P. Dolejš, V. Poštulka, Z. Sedláková, V. Jandová, J. Vejražka, E. Esposito, J.C. Jansen, P. Izák, Simultaneous hydrogen sulphide and carbon dioxide removal from biogas by water-swollen reverse osmosis membrane, *Separation and Purification Technology*, 131 (2014) 108-116.
- [9] Z. Sedláková, M. Kárászová, J. Vejražka, L. Morávková, E. Esposito, A. Fuoco, J.C. Jansen, P. Izák, Biomethane Production from Biogas by Separation Using Thin-Film Composite Membranes, *Chemical Engineering & Technology*, 40 (2017) 821-828.
- [10] E. Esposito, G. Clarizia, P. Bernardo, J.C. Jansen, Z. Sedláková, P. Izák, S. Curcio, B.D. Cindio, F. Tasselli, Pebax®/PAN hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 94 (2015) 53-61.
- [11] J. Novák, *Fyzikální chemie: bakalářský kurz, první vydání ed.*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2005.
- [12] P. Atkins, J.d. Paula, *Fyzikální chemie, český překlad vydán VŠCHT v Praze*, Praha, 2013.
- [13] A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic solvents: Physical properties and methods of purification*, Wiley, New York, 1986.
- [14] V. Teplyakov, P. Meares, Correlation aspects of the selective gas permeabilities of polymeric materials and membranes, *Gas Separation & Purification*, 4 (1990) 66-74.
- [15] M. Abdirakhimov, M.H. Al-Rashed, J. Wójcik, Recent Attempts on the Removal of H₂S from Various Gas Mixtures Using Zeolites and Waste-Based Adsorbents, *Energies*, 15 (2022) 5391.
- [16] Y. Jin, Y. Fan, X. Meng, W. Zhang, B. Meng, N. Yang, S. Liu, Theoretical and Experimental Insights into the Mechanism for Gas Separation through Nanochannels in 2D Laminar MXene Membranes, *Processes*, 7 (2019) 751.
- [17] S.S. Ashraf Talesh, S. Fatemi, S.J. Hashemi, P. Emrani, Comparative Study of Carbon Dioxide and Methane Adsorption by Synthesized Fine Particles of SAPO-34 Molecular Sieve, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 29 (2010) 37-45.
- [18] M. Kanezashi, T. Tsuru, Chapter 6 - Gas Permeation Properties of Helium, Hydrogen, and Polar Molecules Through Microporous Silica Membranes at High Temperatures: Correlation with Silica Network Structure, in: S.T. Oyama, S.M. Stagg-Williams (Eds.) *Membrane Science and Technology*, Elsevier, 2011, pp. 117-136.
- [19] F. Jiménez-Cruz, G.C. Laredo, Molecular size evaluation of linear and branched paraffins from the gasoline pool by DFT quantum chemical calculations, *Fuel*, 83 (2004) 2183-2188.

- [20] B.L. Suh, J. Kim, Reverse shape selectivity of hexane isomer in ligand inserted MOF-74, *RSC Advances*, 10 (2020) 22601-22605.
- [21] V.K. Saini, J. Pires, Development of metal organic framework-199 immobilized zeolite foam for adsorption of common indoor VOCs, *Journal of Environmental Sciences*, 55 (2017) 321-330.
- [22] H.H. Funke, A.M. Argo, C.D. Baertsch, J.L. Falconer, R.D. Noble, Separation of close-boiling hydrocarbons with silicalite zeolite membranes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92 (1996) 2499-2502.
- [23] C.E. Webster, R.S. Drago, M.C. Zerner, A Method for Characterizing Effective Pore Sizes of Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 1242-1249.
- [24] J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber, Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion, *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 257-268.
- [25] K.R. Shabolaghi, M. Irani, Ethanol adsorption in cation-exchanged linde type L zeolite, studied by molecular simulations, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1207 (2022) 113498.
- [26] K. Ramezani Shabolaghi, M. Irani, Ethanol adsorption in cation-exchanged linde type L zeolite, studied by molecular simulations, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1207 (2022) 113498.
- [27] R. Sander, Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, *Atmos. Chem. Phys.*, 15 (2015) 4399-4981.
- [28] NIST Chemistry WebBook, in: P.J.L.a.W.G. Mallard (Ed.) NIST Standard Reference Database Number 69, 17. 3. 2025.
- [29] F. Sahena, I.S.M. Zaidul, S. Jinap, A.A. Karim, K.A. Abbas, N.A.N. Norulaini, A.K.M. Omar, Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review, *Journal of Food Engineering*, 95 (2009) 240-253.
- [30] D. Božović, N. Teslić, S. Milošević, S. Hourani, Z. Zeković, B. Pavlić, Chapter 14 - Chemistry of supercritical CO₂ processing, in: B. K. Tiwari, M.L. Bhavya (Eds.) *Chemistry of Thermal and Non-Thermal Food Processing Technologies*, Academic Press, 2025, pp. 313-351.
- [31] A.R. Olivira, H. Munarko, J. Jariyah, L.M. Salleh, Supercritical carbon dioxide extraction as an alternative method to extract natural bioactive compounds, 2025, 19 (2025) 13.
- [32] A. Delle Site, The Vapor Pressure of Environmentally Significant Organic Chemicals: A Review of Methods and Data at Ambient Temperature, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26 (1997) 157-193.
- [33] E.H. Leslie, A.R. Carr, Vapor Pressure of Organic Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry*, 17 (1925) 810-817.
- [34] R.K. Jonathan Williams, *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview*, Blackwell Publishing, Germany, 2007.
- [35] G.R. Parmar, N.N. and Rao, Emerging Control Technologies for Volatile Organic Compounds, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (2008) 41-78.
- [36] Z. Petrusová, K. Machanová, P. Stanovský, P. Izák, Separation of organic compounds from gaseous mixtures by vapor permeation, *Separation and Purification Technology*, 217 (2019) 95-107.
- [37] *Encyclopedia of Toxicology*, Third Edition ed., US National Library of Medicine, Bethesda, MD, USA, 2014.
- [38] M. Elkelawy, E.A. El Shenawy, S.k.A. Almonem, M.H. Nasef, H. Panchal, H.A.-E. Bastawissi, K.K. Sadasivuni, A.K. Choudhary, D. Sharma, M. Khalid, Experimental study on combustion, performance, and emission behaviours of diesel /WCO biodiesel/Cyclohexane blends in DI-CI engine, *Process Safety and Environmental Protection*, 149 (2021) 684-697.

- [39] C.B. Williamham, W.J. Taylor, J.M. Pignocco, F.D. Rossini, Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 35 (1945) 219-244.
- [40] G. Milazzo, Tensioni di Vapore di Alcune Sostanze Organiche a Bassa Temperatura, *Annales de Chimie*, 46 (1956) 1105-1111.
- [41] C.B. Kretschmer, R. Wiebe, Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol--Toluene Solutions, *Journal of the American Chemical Society*, 71 (1949) 1793-1797.
- [42] K.S. Pitzer, D.W. Scott, The thermodynamics and molecular structure of benzene and its methyl derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 65 (1943) 803-829.
- [43] K. Jirsáková, P. Stanovský, P. Dytrych, L. Morávková, K. Příbylová, Z. Petrusová, J.C. Jansen, P. Izák, Organic vapour permeation in amorphous and semi-crystalline rubbery membranes: Experimental data versus prediction by solubility parameters, *Journal of Membrane Science*, 627 (2021) 119211.
- [44] Z. Petrusova, L. Moravkova, J. Vejrazka, Z. Vajglova, J.C. Jansen, P. Izak, Comparison of Hexane Vapour Permeation in Two Different Polymeric Membranes via an Innovative In-line FID Detection Method, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 31 (2017) 145-160.
- [45] L. Moravkova, O. Vopicka, J. Vejrazka, H. Vychodilova, Z. Sedlakova, K. Friess, P. Izak, Vapour permeation and sorption in fluoropolymer gel membrane based on ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Chem. Pap.*, 68 (2014) 1739-1746.
- [46] O. Vopicka, L. Morávková, J. Vejražka, Z. Sedláková, K. Friess, P. Izák, Ethanol sorption and permeation in fluoropolymer gel membrane containing 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 94 (2015) 72-77.
- [47] M. Klepić, J.C. Jansen, A. Fuoco, E. Esposito, P. Izák, Z. Petrusová, I.F.J. Vankelecom, A. Randová, V. Fíla, M. Lanč, K. Friess, Gas separation performance of carbon dioxide-selective poly(vinyl alcohol) – ionic liquid blend membranes: The effect of temperature, feed pressure and humidity, *Separation and Purification Technology*, 270 (2021) 118812.
- [48] K. Friess, J.C. Jansen, F. Bazzarelli, P. Izák, V. Jarmarová, M. Kačírková, J. Schauer, G. Clarizia, P. Bernardo, High ionic liquid content polymeric gel membranes: Correlation of membrane structure with gas and vapour transport properties, *Journal of Membrane Science*, 415–416 (2012) 801-809.
- [49] P. Dytrych, Z. Vajglová, L. Morávková, V. Jandová, P. Izák, Z. Petrusová, Minimization of the Theoretical Error of Input Parameters for a Vapor Permeation Apparatus, *Chemical Engineering & Technology*, 41 (2018) 1727-1736.
- [50] J. Cais, *Elektronová mikroskopie*, Centrum pro vysokoškolské studium, 2015.
- [51] D.R. Paul, *Polymeric Gas Separation Membranes*, (1st ed.), CRC Press, 1994.
- [52] E.J.H. J.D. Seader, D.K. Roper, *Membrane Separations (Chemical nad Biochemical Operations)*, in: *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [53] M. Gilbert, Chapter 18 - Aliphatic Polyamides, in: M. Gilbert (Ed.) *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 487-511.
- [54] J.M. García, F.C. García, F. Serna, J.L. de la Peña, High-performance aromatic polyamides, *Progress in Polymer Science*, 35 (2010) 623-686.
- [55] M. Takayanagi, O. Takayuki, M. Masanori, T. and Kai, Polymer composites of rigid and flexible molecules: System of wholly aromatic and aliphatic polyamides, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 17 (1980) 591-615.
- [56] C. Panayiotou, Thermodynamics of the Glassy Polymer State: Equilibrium and Non-Equilibrium Aspects, *Polymers*, 16 (2024) 298.
- [57] W. Zhao, P. Steinmann, S. Pfaller, Modeling steady state rate- and temperature-dependent strain hardening behavior of glassy polymers, *Mechanics of Materials*, 195 (2024) 105044.

- [58] T.C. Merlette, J. Hem, C. Crauste-Thibierge, S. Ciliberto, F. Clément, P. Sotta, D.R. Long, Theory of Plasticity and Strain Hardening of Glassy Polymers, *Macromolecules*, 56 (2023) 6510-6526.
- [59] A.V. Tobolsky, D.W. Carlson, N. Indictor, Rubber elasticity and chain configuration, *Journal of Polymer Science*, 54 (1961) 175-192.
- [60] N. Platé, Y. Yampol'skii, Relationship Between Structure and Transport Properties for High Free Volume Polymeric Materials, in: D.R. Paul (1st Ed.) *Polymeric Gas Separation Membranes* CRC Press, Boca Raton 1994.
- [61] T. Inoue, K. Osaki, Role of Polymer Chain Flexibility on the Viscoelasticity of Amorphous Polymers around the Glass Transition Zone, *Macromolecules*, 29 (1996) 1595-1599.
- [62] D. Patterson, Role of free volume changes in polymer solution thermodynamics, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 16 (1967) 3379-3389.
- [63] L. Běhálek, Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání (09), in <https://publi.cz/books/180/09.html>: *Polymery*, 15. 3. 2025.
- [64] V.V. Teplyakov, D. Roizard, E. Favre, V.S. Khotimsky, Investigations on the peculiar permeation properties of volatile organic compounds and permanent gases through PTMSP, *Journal of Membrane Science*, 220 (2003) 165-175.
- [65] H. Raheem, B. Craster, A. Seshia, A comparison of calculation methods for the diffusion coefficient as a potential tool for identifying material alteration with time, *Polymer Testing*, 132 (2024) 108356.
- [66] R. Scheichl, M.H. Klopffer, Z. Benjelloun-Dabaghi, B. Flaconnèche, Permeation of gases in polymers: parameter identification and nonlinear regression analysis, *Journal of Membrane Science*, 254 (2005) 275-293.
- [67] W. Kujawski, Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Environmental Protection, *Polish Journal of Environmental Studies*, 9 (2000) 13-26.
- [68] R.W. Baker, N. Yoshioka, J.M. Mohr, A.J. Khan, Separation of organic vapors from air, *Journal of Membrane Science*, 31 (1987) 259-271.
- [69] M. Karaszova, Z. Sedlakova, P. Izak, Gas permeation processes in biogas upgrading: A short review, *Chem. Pap.*, 69 (2015) 1277-1283.
- [70] M. Kárászová, Z. Sedláková, K. Friess, P. Izák, Effective permeability of binary mixture of carbon dioxide and methane and pre-dried raw biogas in supported ionic liquid membranes, *Separation and Purification Technology*, 153 (2015) 14-18.
- [71] C.W. Macosko, *Rheology, Principles, Measurements and Applications*, VCH Publishers, Inc., New York, USA, 1994.
- [72] Měření viskozity, in https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html, 11. 3. 2025.
- [73] T.K.G. Dabir S. Viswanath , Dasika H. L. Prasad , Nidamarty V.K. Dutt , Kalipatnapu Y. Rani, *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*, Springer, Dordrecht, Germany, 2007.
- [74] Struktura a vlastnosti polymerů, in https://is.muni.cz/el/sci/jaro2007/C6815/Struk_vlast_polymeru.pdf, 14. 2. 2025.
- [75] M. Klepić, K. Setničková, M. Lanč, M. Žák, P. Izák, M. Dendisová, A. Fuoco, J.C. Jansen, K. Friess, Permeation and sorption properties of CO₂-selective blend membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) and 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([EMIM][DCA]) ionic liquid for effective CO₂/H₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 597 (2020) 117623.
- [76] C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [77] Úhel smáčení, in https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html, VŠCHT Praha, 11. 3. 2025.

- [78] J.C. Jansen, K. Friess, E. Drioli, Organic vapour transport in glassy perfluoropolymer membranes: A simple semi-quantitative approach to analyze clustering phenomena by time lag measurements, *Journal of Membrane Science*, 367 (2011) 141-151.
- [79] J.H. Hildebrand, R.S. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1950.
- [80] I. Prigogine, A. Bellemans, V. Mathot, *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland, Amsterdam, 1957.
- [81] D.W.v. Krevelen, *Properties of Polymers*, third ed., Elsevier, Amsterdam 1990.
- [82] Z. Petrusová, L. Morávková, P. Stanovský, K. Machanová, M. Koštejn, V. Jandová, P. Izák, Regeneration of thin-film composite membrane used for permeation of hexane vapors, *Separation and Purification Technology*, 224 (2019) 62-69.
- [83] P. Bernardo, J.C. Jansen, F. Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izák, V. Jarmarová, M. Kačírková, G. Clarizia, Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes, *Separation and Purification Technology*, 97 (2012) 73-82.
- [84] Z. Sedláková, G. Clarizia, P. Bernardo, J.C. Jansen, P. Slobodian, P. Svoboda, M. Kárászová, K. Friess, P. Izák, Carbon Nanotube- and Carbon Fiber-Reinforcement of Ethylene-Octene Copolymer Membranes for Gas and Vapor Separation, *Membranes*, 4 (2014) 20-39.
- [85] S.C. Fraga, M. Monteleone, M. Lanč, E. Esposito, A. Fuoco, L. Giorno, K. Pilnáček, K. Friess, M. Carta, N.B. McKeown, P. Izák, Z. Petrusová, J.G. Crespo, C. Brazinha, J.C. Jansen, A novel time lag method for the analysis of mixed gas diffusion in polymeric membranes by on-line mass spectrometry: Method development and validation, *Journal of Membrane Science*, 561 (2018) 39-58.
- [86] C.H. Lau, P.T. Nguyen, M.R. Hill, A.W. Thornton, K. Konstas, C.M. Doherty, R.J. Mulder, L. Bourgeois, A.C.Y. Liu, D.J. Sprouster, J.P. Sullivan, T.J. Bastow, A.J. Hill, D.L. Gin, R.D. Noble, Ending Aging in Super Glassy Polymer Membranes, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 5322-5326.
- [87] R.W. Baker, Research needs in the membrane separation industry: Looking back, looking forward, *Journal of Membrane Science*, 362 (2010) 134-136.
- [88] S. Rasi, J. Lantela, J. Rintala, Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review, *Energy Conversion and Management*, 52 (2011) 3369-3375.
- [89] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinemann, Pebax®/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: Performance with mixed gases, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 110-117.
- [90] J. Liu, T. Wang, L. Zhong, M.A. Serageldin, W.-P. Pan, Review of organic pollutants in coal combustion processes and control technologies, *Progress in Energy and Combustion Science*, 109 (2025) 101231.
- [91] A. Lui, F.D.F. Talbot, A. Fouda, T. Matsuura, S. Sourirajan, Studies on the solvent exchange technique for making dry cellulose acetate membranes for the separation of gaseous mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 36 (1988) 1809-1820.
- [92] B.S. Minhas, T. Matsuura, S. Sourirajan, Solvent-Exchange Drying of Cellulose Acetate Membranes for Separation of Hydrogen-Methane Gas Mixtures, in: *Reverse Osmosis and Ultrafiltration*, American Chemical Society, 1985, pp. 451-466.
- [93] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th, Updated and Enlarged Edition, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32473-6, (2011).
- [94] K. Friess, P. Izák, M. Kárászová, M. Pasichnyk, M. Lanč, D. Nikolaeva, P. Luis, J.C. Jansen, A Review on Ionic Liquid Gas Separation Membranes, *Membranes*, 11 (2021) 97.
- [95] S.G. Lee, J.S. Lee, J.-W. Ha, I.J. Park, S.-B. Lee, J.D. Lee, Effect of crystallinity on surface morphology and light transmittance of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) thin film, *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (2009) 3331-3337.

- [96] F. Guan, J. Wang, J. Pan, Q. Wang, L. Zhu, Effects of Polymorphism and Crystallite Size on Dipole Reorientation in Poly(vinylidene fluoride) and Its Random Copolymers, *Macromolecules*, 43 (2010) 6739-6748.
- [97] F. Xianshe, R.Y.M. Huang, Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes, *Journal of Membrane Science*, 118 (1996) 127-131.
- [98] Y. Yampolskii, L. Starannikova, N. Belov, M. Bermeshev, M. Gringolts, E. Finkelshtein, Solubility controlled permeation of hydrocarbons: New membrane materials and results, *Journal of Membrane Science*, 453 (2014) 532-545.
- [99] T.-S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 483-507.
- [100] G.A. Newby, D. Mare, A.J. Navoy, Semipermeable Membrane Separation devices and Methods of Making the Same, in: United States Patent Office, 1968.
- [101] C.G. Bernardo P., 30 Years of Membrane Technology for Gas Separation, *Chem. Eng. Trans.*, 32 (2013) 1999–2004.
- [102] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 4638-4663.
- [103] J. Zhang, L. Zheng, Y. Ma, Z. Cai, Y. Cao, K. Huang, L. Jiang, A Mini-Review on NH₃ Separation Technologies: Recent Advances and Future Directions, *Energy & Fuels*, 36 (2022) 14516-14533.
- [104] T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010) 126-139.
- [105] M. Galizia, W.S. Chi, Z.P. Smith, T.C. Merkel, R.W. Baker, B.D. Freeman, 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities, *Macromolecules*, 50 (2017) 7809-7843.
- [106] Studie využití stlačeného zemního plynu (CNG) v dopravě v Karlovarském kraji, in https://www.kr-karlovarsky.cz/system/files/migrate/samosprava/dokumentykdokumenty/svszpdk.pdf?utm_source=chatgpt.com, Ostrava, Česká republika, 2010.
- [107] I.P. Žák M., Petrusová Z., Morávková L., Šolcová O., Zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu, in: v.v.i. Ústav chemických procesů AV ČR (Ed.), 27.11.2017.
- [108] F.I. Khan, A. Kr. Ghoshal, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (2000) 527-545.
- [109] B. Belaissaoui, Y. Le Moullec, E. Favre, Energy efficiency of a hybrid membrane/condensation process for VOC (Volatile Organic Compounds) recovery from air: A generic approach, *Energy*, 95 (2016) 291-302.
- [110] X. Ruan, L. Wang, Y. Dai, N. Zhang, X. Yan, G. He, Effective reclamation of vent gas in ethylbenzene dehydrogenation by coupling multi-stage circle absorption and membrane units, *Separation and Purification Technology*, 168 (2016) 265-274.
- [111] G. Wang, Z. Zhang, Z. Hao, Recent advances in technologies for the removal of volatile methylsiloxanes: A case in biogas purification process. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49 (2019) 2257–2313.

Comparison of Hexane Vapour Permeation in Two Different Polymeric Membranes via an Innovative In-line FID Detection Method



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Z. Petrusová,^{a,*} L. Morávková,^a J. Vejražka,^a
Z. Vajglová,^a J. C. Jansen,^{b,*} and P. Izák^a

^aInstitute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v.v.i.,
Rozvojová 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic

^bInstitute on Membrane Technology, ITM-CNR,
Via P. Bucci 17/C, 87036 Rende (CS), Italy

doi: 10.15255/CABEQ.2016.1017

Original scientific paper

Received: October 14, 2016

Accepted: May 30, 2017

This manuscript presents a novel method for the analysis of vapour permeation through polymeric membranes based on in-line analysis of the permeate with an FID detector. The hexane vapour permeation was studied for two commercially available membranes, namely low-density polyethylene (LDPE) and thin-film-composite polyamide (PA) membrane. The hexane permeation was studied at temperatures of 25–45 °C, hexane vapour activity in the range of 0.2–0.8 and trans-membrane pressures of 5–50 kPa. Two fundamentally different membranes were chosen to demonstrate the potential and sensitivity of the permeation apparatus. Upon increasing the temperature from 25 to 45 °C, the flux in LDPE was found to increase almost fourfold over the whole activity range. The nonlinear increase of the flux with activity indicates plasticization of the polymer by hexane. Contrarily, the flux in the PA membrane increases almost linearly with activity, with only a minor upward curvature. Since the PA is far away from any phase transition, it is less temperature-dependent than LDPE. The activation energy for permeation demonstrates that the temperature dependence in the LDPE membrane is dominated by changes in diffusion, whereas it is dominated by changes in solubility in the PA membrane.

Key words:

sensitive permeation apparatus, low-density polyethylene, thin-film-composite membrane, gas/vapour separation, hexane permeation, in-line FID detection

*Corresponding authors: petrusova@icpf.cas.cz,
johannescarolus.jansen@cnr.it

Pavel Dytrych
Zuzana Vajglová
Lenka Morávková
Věra Jandová
Pavel Izák
Zuzana Petrusová*

Minimization of the Theoretical Error of Input Parameters for a Vapor Permeation Apparatus

All input experimental errors for membrane flux determination were analyzed. The overall error in pressure did not largely influence the determination of membrane flux. The main contribution to errors was ascribed to flow meters and membrane thickness. The choice of an optimal operational range for input parameters led to elimination of at least 2/3 of the theoretical relative error for subsequent evaluation of the permeability of individual species. This is especially valuable for low-permeable membranes, whereas a very low relative theoretical error can be obtained in the case of highly permeable materials.

Keywords: Error identification, Hexane vapor, Membrane flux, Membrane permeation, Theoretical error, Vapor permeation

Received: April 05, 2018; *revised:* May 03, 2018; *accepted:* June 20, 2018

DOI: 10.1002/ceat.201800163

Dr. Pavel Dytrych, Dr. Zuzana Vajglová, Lenka Morávková, Dr. Věra Jandová, Prof. Pavel Izák, Dr. Zuzana Petrusová
petrusova@icpf.cas.cz
Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, Rozvojová 135/2, 16502 Prague, Czech Republic.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing: Process Intensification

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Pebax[®]/PAN hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation



Elisa Esposito^a, Gabriele Clarizia^{a,*}, Paola Bernardo^a, Johannes Carolus Jansen^a,
Zuzana Sedláková^b, Pavel Izák^b, Stefano Curcio^c, Bruno de Cindio^c, Franco Tasselli^a

^a Institute on Membrane Technology, ITM-CNR, Via P. Bucci 17/C, 87036 Rende, CS, Italy

^b Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Prague 6-Suchbát, Czech Republic

^c University of Calabria, Department of Informatics, Modeling, Electronics and Systems Engineering (D.I.M.E.S.), Via P. Bucci 39/C, 87030 Rende, CS, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 October 2014

Received in revised form 10 March 2015

Accepted 14 March 2015

Available online 18 March 2015

Keywords:

Composite membrane

Pebax[®]

Hollow fibers

CO₂/CH₄ separation

Biogas

ABSTRACT

Poly(ether-b-amide) (Pebax[®] 1657)/polyacrylonitrile (PAN) composite hollow fiber membranes for a potential use in CO₂/CH₄ separation were prepared by a new continuous coating method, referred to as cross-flow filtration. This technique allows to obtain the simultaneous coating of a large number of fibers, facilitating the scale-up. The dense layer was deposited in the lumen of the fibers allowing the coating of all the fibers in a single step. The coating on the inner surface of the fibers avoids the negative effects such as sticking or accidental mechanical damages occurring in the case of external coating. The membrane preparation was optimized by modulating different parameters. The optimal range of viscosity and concentration of the polymer solution to obtain a selective homogeneous Pebax[®] layer was identified. The presence of the Pebax[®] 1657 dense layer was confirmed by IR spectroscopy and the morphology of the composite membranes was observed by SEM analysis. The gas separation performance of the membrane modules was determined by single gas permeation measurements. A preliminary optimization yielded membranes with $P_{CO_2} = 5 \times 10^{-3} \text{ (m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1})$, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 18$ equal to that of the neat dense polymer. The PEBAX[®]/PAN hollow fibers modules are potentially useful for application in the purification of biogas.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +39 0984492037.

E-mail address: g.clarizia@itm.cnr.it (G. Clarizia).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.016>

0255-2701/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur



Simultaneous hydrogen sulphide and carbon dioxide removal from biogas by water-swollen reverse osmosis membrane



Petr Dolejš^{a,b}, Václav Poštulka^{a,b}, Zuzana Sedláková^{a,c,*}, Věra Jandová^a, Jiří Vejražka^a, Elisa Esposito^c, Johannes Carolus Jansen^c, Pavel Izák^a

^a Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Prague 6 – Suchbát, Czech Republic

^b Institute of Chemical Technology, Faculty of Environmental Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6 – Dejvice, Czech Republic

^c Institute on Membrane Technology, ITM-CNR, Via P. Bucci 17/C, 87036 Rende, CS, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 January 2014

Received in revised form 23 April 2014

Accepted 25 April 2014

Available online 6 May 2014

Keywords:

Agro-biogas upgrading

Biomethane

Water vapour

SEM and EDX analysis

Porosimetry

Carbon dioxide

ABSTRACT

Biogas is a suitable alternative fuel if unwanted impurities are removed to avoid corrosion of the inner parts of an engine. A recent breakthrough in biogas purification showed that a thin hydrophilic composite membrane can create the selective water swollen barrier able to remove unwanted sour gases such as carbon dioxide and hydrogen sulphide owing to significantly higher water solubility of the latter in comparison to methane. This work presents the use of water-swollen membranes for the simultaneous removal of carbon dioxide, hydrogen sulphide and water vapour from agro-biogas. Up to 82 vol.% of carbon dioxide and 77 vol.% of hydrogen sulphide were successfully removed from the feed stream at a pressure of 220 kPa. The selection of the most suitable thin hydrophilic composite membrane based on the knowledge of its basic characteristics is discussed. SEM analysis showed that the surface of the best performing composites changed significantly upon swelling by water. It was found that a compact structure of the upper selective thin layer after the swelling by water is fundamental for obtaining a selective water-swollen membrane. The next key factor is a high porosity of the membrane support. A detailed comparison of various systems and their performance is presented.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Prague 6 – Suchbát, Czech Republic. Tel.: +420 220390133.

E-mail addresses: dolejs@vscht.cz (P. Dolejš), postulka@vscht.cz (V. Poštulka), sedlakova@icpf.cas.cz (Z. Sedláková), jandova@icpf.cas.cz (V. Jandová), vejrazka@icpf.cas.cz (J. Vejražka), izak@icpf.cas.cz (P. Izák).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.041>
1383-5866/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur



Polyamide thin-film composite membranes for potential raw biogas purification: Experiments and modeling



M. Simcik^a, M.C. Ruzicka^a, M. Karaszova^a, Z. Sedlakova^{a,*}, J. Vejrazka^a, M. Vesely^b, P. Capek^b, K. Friess^c, P. Izak^a

^aInstitute of Chemical Process Fundamentals, Czech Academy of Sciences, Rozvojova 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic¹

^bDepartment of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague, Technicka 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic²

^cDepartment of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague, Technicka 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic²

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 January 2016

Received in revised form 3 May 2016

Accepted 4 May 2016

Available online 7 May 2016

Keywords:

Thin film composite membrane

Biogas membrane separation

Transport modeling

Mass transport coefficients

Scale-up consideration

ABSTRACT

This work reports on raw biogas purification method via swollen polyamide thin-film composite membranes. Experiments on permeation of gas mixture through two commercial thin-film polyamide composite (TFC) membranes were performed using an in-house permeation apparatus. The active polyamide top layer of TFC membranes was swollen by water present in a feed stream of raw biogas, whose relative humidity was higher than 85%. An effective CO₂/CH₄ separation was based on the significantly higher solubility of carbon dioxide in water compared to that of methane. The transport properties of both composite membranes are discussed together with the structure of membrane top active layer. One-dimensional mathematical model for flow and mass transport in the membrane cell was developed. The model enables the evaluation of the mass transport coefficients by the iterative fitting of experimental data in the co-current and counter-current flow arrangements. The model also determines concentration profiles of gas component on both sides of the membrane, which are otherwise immeasurable experimentally. The model can be used to evaluate the effect of changing the membrane area on the performance of the membrane module. Model results are discussed with respect to the required CH₄ enrichment.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail address: sedlakova@icpf.cas.cz (Z. Sedlakova).

¹ www.icpf.cas.cz

² www.vscht.cz

<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.008>

1383-5866/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Zuzana Sedláková¹
Magda Kárászová¹
Jiří Vejražka¹
Lenka Morávková¹
Elisa Esposito²
Alessio Fuoco²
Johannes Carolus Jansen²
Pavel Izák^{1,*}

Biomethane Production from Biogas by Separation Using Thin-Film Composite Membranes

Raw biogas obtained from a sewage plant was successfully purified by a single-step method to a quality compatible with compressed natural gas (CNG) standards. For this purpose, thin-film composite membranes with polyamide skin layer were evaluated at varying temperatures, pressures, feed and sweep flow rates. The wetting of the polyamide skin layer was analyzed under different experimental conditions. Optimization of the purification process resulted in a better separation than that in previous studies. The achieved CH₄ and H₂S levels are conform to the required standards for commercialization in the Czech Republic. A unique feature of the presented approach, distinguishing the water-swollen thin-film composite membranes from polymeric membranes under dry conditions, is that the condensing water absorbs a significant amount of the minor impurities of biogas, such as H₂S.

Keywords: Biogas purification, Biomethane, Gas separation, Polymeric membrane, Thin-film composite membrane

Received: October 31, 2016; *revised:* January 16, 2017; *accepted:* January 16, 2017

DOI: 10.1002/ceat.201600612



Supporting Information
available online

¹Dr. Zuzana Sedláková, Dr. Magda Kárászová, Dr. Jiří Vejražka, Lenka Morávková, Prof. Pavel Izák
izak@icpf.cas.cz

Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v.v.i. Rozvojová 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic.

²Dr. Elisa Esposito, Dr. Alessio Fuoco, Dr. Johannes Carolus Jansen
Institute on Membrane Technology, ITM-CNR, Via Pietro Bucci, Cubo 17C, 87036 Rende (CS), Italy.



Contents lists available at ScienceDirect

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur



Regeneration of thin-film composite membrane used for permeation of hexane vapors



Zuzana Petrusová^{*}, Lenka Morávková, Petr Stanovský, Karolina Machanová, Martin Koštejn, Věra Jandová, Pavel Izák

Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, v. v. i., Rozvojová 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Membrane aging
Membrane regeneration
Membrane swelling
Hexane permeation

ABSTRACT

Thin-film polyamide composite membrane (TFC) is a good representative model of highly permeable membrane. SEM analysis showed that TFC membrane structure is swelled by hexane vapors. Contrary, its porous structure collapsed when the used membrane is stored at dry conditions. The aging of membrane causes significant decrease of both hexane vapors and nitrogen permeances while the selectivity increases tenfold. The study is based on time influence and on wetting by various solvents. Methanol treatment opens and swells the pores of aged membrane. Furthermore, the transport and separation properties were studied after gradual wetting by mutually miscible solvents with decreasing polarity (methanol, isopropanol and hexane) that are commonly used for membrane drying. Surprisingly, this solvent exchange drying procedure leads to a regeneration of the TFC membrane. The regenerated membrane shows the same transport and separation properties as the pristine TFC membrane.

^{*} Corresponding author.

E-mail address: petrusova@icpf.cas.cz (Z. Petrusová).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.087>

Received 15 January 2019; Received in revised form 29 April 2019; Accepted 29 April 2019

Available online 30 April 2019

1383-5866/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

ORIGINAL PAPER

Vapour permeation and sorption in fluoropolymer gel membrane based on ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide

^aLenka Morávková, ^bOndřej Vopička, ^aJiří Vejražka, ^aHana Vychodilová, ^aZuzana Sedláková*, ^bKarel Friess, ^aPavel Izák^a*Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i., Rozvojová 135, 16502 Prague 6, Czech Republic*^b*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 16628 Prague 6, Czech Republic*

Received 28 January 2014; Revised 2 June 2014; Accepted 14 June 2014

Dedicated to the memory of professor Elemír Kossaczky

The emissions of hydrocarbons from fossil fuels into atmosphere entail both an economic loss and an environmental pollution. Membrane separations can be used for vapour recovery and/or vapour removal from the permanent gas stream, given that the appropriate membrane is identified. A neat poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) membrane is impermeable to both the representatives of aliphatic hydrocarbons and branched hydrocarbons, namely hexane and isooctane, whereas the permeation flux is enhanced by the presence of 80 mass % of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide in the membrane, as detailed in this work. The permeabilities of hydrocarbon vapours were determined from the binary mixture containing hydrocarbon and nitrogen to simulate the real input of an air stream containing a condensable hydrocarbon. The diffusion coefficient determined from sorption measurements was higher for hexane, as would be expected for a smaller molecule, whereas both the sorption isotherms and permeabilities of the hydrocarbons studied were found to be almost identical. It is possible that the sorption effect predominates in the transport mechanism for VOCs/N₂ separations.

© 2014 Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences

Keywords: volatile organic compound removal, ionic liquid membrane, [C₂mim][Tf₂N], hexane (*n*-hexane), isooctane (2,2,4-trimethylpentane), hydrocarbon removal

*Corresponding author, e-mail: sedlakova@icpf.cas.cz



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing:
Process Intensificationjournal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Ethanol sorption and permeation in fluoropolymer gel membrane containing 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid

O. Vopička^a, L. Morávková^b, J. Vejražka^b, Z. Sedláková^{b,*}, K. Friess^a, P. Izák^b^a Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, 16628 Prague 6, Czech Republic^b Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, v.v.i., Rozvojová 135, 16502 Prague 6, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 October 2014

Received in revised form 24 February 2015

Accepted 27 February 2015

Available online 16 March 2015

Keywords:

Ethanol sorption

Ethanol diffusivity

Ethanol permeation

Ionic liquid membrane

Activation energy of diffusion

Activation energy of permeation

ABSTRACT

This study reports on the sorption and permeation of ethanol vapors in the ionic liquid polymer gel membrane. The gel membrane was based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), which contained 80 wt.% of the imidazolium-based ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Ethanol sorption in ionic liquid membrane was compared with that in the neat polymer. Further, from experimental data followed that the diffusion coefficient of ethanol was 3 orders of magnitude higher in ionic liquid membrane in comparison with neat polymer membrane. Interestingly, ethanol permeability was found immeasurably low in neat polymer membrane while ethanol permeability reached approximately 25,000 Barrer in the ionic liquid membrane at the highest ethanol vapor activity. The values of the activation energy of diffusion and permeation were determined from the temperature dependences of the sorption and permeation experimental data.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +420 220390133.

E-mail address: sedlakova@icpf.cas.cz (Z. Sedláková).<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.02.008>

0255-2701/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Membrane Science

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/memsci>

Organic vapour permeation in amorphous and semi-crystalline rubbery membranes: Experimental data versus prediction by solubility parameters

Karolina Jirsáková^a, Petr Stanovský^a, Pavel Dytrych^{a,b}, Lenka Morávková^a,
Kateřina Příbylová^c, Zuzana Petrusová^{a,c}, Johannes C. Jansen^{d,**}, Pavel Izák^{a,*}^a Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, v. v. i., Rozvojová 135, 165 02, Prague 6, Czech Republic^b Institut für Elektrochemie, Ulm University, Albert-Einstein-Alle 47, Ulm, 89034, Germany^c Jan Evangelista Purkyně University in Ústí nad Labem, Pasteurova 1, 400 96, Ústí nad Labem, Czech Republic^d Institute on Membrane Technology, CNR-ITM, Via P. Bucci 17/C, 87036, Rende, CS, Italy

ARTICLE INFO

Keywords:

Organic vapour permeation
VOC separation from air
Hansen solubility parameters
Hofyzer and van Krevelen solubility
parameters
Prediction of VOC permeability order

ABSTRACT

The applicability of Hansen and Hofyzer and van Krevelen solubility parameters for the prediction of potential VOC/N₂ separation efficiency was analysed with both new experiments and literature data. It was found that Hansen solubility parameters can be successfully applied for the prediction of permeability order of some types of volatile organic compounds (VOC). The results show limited predictability of solubility parameters for a cyclic hydrocarbon. The principle was tested with the low-permeable polyethylene representing an organophilic membrane material with very similar Hansen solubility parameters as polydimethylsiloxane (PDMS). PDMS was selected as a commercially used membrane material in VOC/N₂ separation with high permeability, above 20,500 Barrer for hexane, 13,500 Barrer for cyclohexane, 12,900 Barrer for 2,2,4-trimethylpentane and 11,100 Barrer for ethanol vapours, respectively. The analysis was extended to two polyether-polyamide block-copolymers (Pebax® 2533 and Pebax® 1657) to cover different polymeric materials in the whole Hansen database. The analysis showed a deviating trend for Pebax® 2533, caused by its anisotropic microstructure, in which the transport is dominated by the flexible poly (tetramethylene oxide) phase. This suggests the need for a revised model, including parameters that describe the microstructure for this type of copolymer. Further tuning of the model is needed to improve the predictions for cyclic and aromatic compounds, for instance by introducing properties that correlate with diffusivity.

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: johannescarolus.jansen@cnr.it (J.C. Jansen), izak@icpf.cas.cz (P. Izák).<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119211>

Received 26 November 2020; Received in revised form 12 February 2021; Accepted 17 February 2021

Available online 4 March 2021

0376-7388/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

31 256

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01D 63/12 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)
B01D 53/00 (2006.01)
C10L 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-34269**
(22) Přihlášeno: **30.10.2017**
(47) Zapsáno: **27.11.2017**

(73) Majitel:
Ústav chemických procesů, AV ČR, v. v. i., Praha
6, Suchbát, CZ

(72) Původce:
Ing. Michal Žák, Praha 6, Veleslavín, CZ
Ing. Pavel Izák, Ph.D., DSc., Praha 9, Koloděje, CZ
Ing. Zuzana Petrusová, Ph.D., Ústí nad Labem, Ústí
nad Labem-centrum, CZ
Ing. Lenka Morávková, Praha 8, Bohnice, CZ
Ing. Olga Šolcová, CSc., DSc., Praha 2, Nové
Město, CZ

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Husova tř.
1847/5, 370 01 České Budějovice, České
Budějovice 3

(54) Název užitého vzoru:
**Zařízení pro separaci oxidu uhličitého z
bioplynu**

CZ 31256 U1

Zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu

Oblast techniky

Technické řešení se týká oblasti produkce biopaliv, konkrétně zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu.

5 Dosavadní stav techniky

Výzkum a vývoj v oblasti alternativních zdrojů energie je nezbytný pro zajištění koncepce trvale udržitelného rozvoje. Nové zdroje by měly být levné, snadno dostupné, obnovitelné, bezpečné a šetrné k životnímu prostředí. Nadějným kandidátem splňující zmíněná kritéria je bioplyn. Tento produkt anaerobní digesce – fermentace neboli kontrolované mikrobiální přeměny organických látek bez přístupu vzduchu za vzniku bioplynu a digestátu – tuhých odpadních materiálů živočišného a/nebo rostlinného původu obsahuje především methan CH_4 a oxid uhličitý CO_2 , přičemž jejich poměr se liší podle původu bioplynu.

Při úpravě bioplynu je nejprve potřeba odseparovat z bioplynu nečistoty a oxid uhličitý. Cílem je zvýšit obsah methanu nad 95 % obj., aby mohl být vyprodukovaný methan použit stejně jako zemní plyn, resp. jako CNG. Složitost efektivní separace CO_2/CH_4 z bioplynu spočívá právě v jeho proměnlivém složení v závislosti na zdroji a ročním období. Kvůli balastním a korozivním složkám má ale surový bioplyn mnohem omezenější využití a i nižší výhřevnost než zemní plyn nebo čistý methan.

Existuje celá řada tradičních postupů pro separaci plynů za účelem získání čistého methanu z bioplynu. Jedná se zejména o aminové vypírky, kryogenní destilace či cyklické vysokotlaké adsorpce. Tyto separační postupy jsou vysoce nákladné a technologicky, energeticky i prostorově náročné, v čemž spočívá jejich největší nevýhoda.

V současnosti se proto úspěšně nahrazují ekologicky šetrnějšími membránovými procesy, které jsou energeticky méně náročné, pro svůj provoz nevyžadují žádné chemikálie či aditiva a jsou navíc koncepčně jednoduché, kompaktní a modulární. Jejich provoz lze tedy snadno přizpůsobit změnám ve složení, průtoku a tlaku vstupní směsi. Pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu se využívají zejména polymerní membrány. Úspěšnou úpravu surového bioplynu popisuje např. patent CZ 303106 využívající plochých membrán. Membrány se dále pro využití v provozu umísťují do pouzdra, které společně s membránou tvoří membránový modul. Při separaci se směs přivádí na vstupní stranu membránového modulu, působením hybné síly procházejí neboli permeují některé složky směsi membránou a tak vzniká jeden produkt membránového dělení – permeát. Část směsi zadržená nad vstupním povrchem membrány tvoří druhý produkt – retentát. Pro separaci plynů a par se využívají především spirálně vinuté moduly a moduly s dutými vlákny. Právě spirálně vinuté membránové moduly se mohou využít na čištění surového bioplynu až na kvalitu CNG. Spirálně vinutý membránový modul obsahuje ve středu sběrnou trubici, na kterou jsou navinuty membrány s rozdělovací sítí. Nástrík do modulu probíhá ve směru osy středové trubky, permeát prochází membránou kolmo ke středové trubce a tou je pak odváděn. Nicméně tyto moduly se po určitém provozním čase zanášejí pevnými nečistotami, případně dochází k vysychání membrány, a to významně snižuje účinnost celého zařízení, až je nutná kompletní výměna membránových modulů.

Úkolem technického řešení je proto vytvoření zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu, které by odstraňovalo výše uvedené nedostatky, jehož uspořádání by umožňovalo za provozu regenerovat spirálně vinuté membránové moduly, tedy které by zabráňovalo zanášení membrán pevnými nečistotami, čímž by byly schopné kontinuální separace oxidu uhličitého z bioplynu.

45 Podstata technického řešení

Výše uvedené nedostatky odstraňuje zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu podle tohoto technického řešení. Zařízení zahrnuje alespoň jeden spirálně vinutý membránový modul s polymerní membránou opatřený vstupem bioplynu a výstupem permeátu výstupy retentátu

a permeátu. Permeát je především oxid uhličitý a retentát methan. Podstata technického řešení spočívá v tom, že výstup retentátu je osazen uzavíratelným ventilem, průtokovým čidlem pro detekci prahové hodnoty průtoku methanu a tlakovým čidlem pro detekci prahové hodnoty tlaku methanu. Spirálně vinutý membránový modul zařízení je opatřen odvzdušňovacím ventilem. Zařízení dále zahrnuje zásobník destilované vody napojený regeneračním potrubím s regeneračním ventilem na výstup retentátu. Při dosažení prahové hodnoty průtoku methanu a/nebo prahové hodnoty tlaku methanu je uzavíratelným ventilem uzavřen výstup retentátu a regenerační ventil otevřen pro načerpání destilované vody do spirálně vinutého membránového modulu pro jeho regeneraci. Zařízení je koncipováno pro trvalý provoz, se systémem regenerace jednotlivých spirálně vinutých membránových modulů. Vždy je tedy možné regenerovat určitý spirálně vinutý membránový modul, zatímco ostatní spirálně vinuté membránové moduly jsou stále v provozu. Systém regenerace zabraňuje zanášení polymerních membrán ve spirálně vinutých membránových modulech pevnými nečistotami a především zabraňuje lokálnímu vysychání částí spirálně vinutého membránového modulu, které může nastat při kolísání vlhkosti obsažené v bioplynu vstupujícího do zařízení.

Ve výhodném provedení je zásobník destilované vody opatřen čerpadlem pro načerpání destilované vody do spirálně vinutého membránového modulu. Čerpadlo pohání destilovanou vodu regeneračním potrubím do spirálně vinutého membránového modulu, čímž dojde k jeho zaplavení a odstranění pevných nečistot z membrány spirálně vinutého membránového modulu. Spirálně vinutý membránový modul je v této fázi ponechán zaplaven po určitou dobu – v řádu několika desítek minut, a během této doby dojde k nabobtnání polymerní membrány i v místech, kde před regenerací mohlo docházet k lokálnímu vysychání.

S výhodou je výstup retentátu opatřen vypouštěcím ventilem pro vypuštění načerpané destilované vody ze spirálně vinutého membránového modulu po uplynutí doby, po kterou by spirálně vinutý membránový modul zaplaven.

Zařízení ve výhodném provedení zahrnuje alespoň dva spirálně vinuté membránové moduly umístěné paralelně vedle sebe, jejichž množství závisí na celkovém požadovaném výkonu celé jednotky. Jednotlivé moduly se postupně regenerují vždy, když jejich parametry čištění klesnou pod předem stanovenou hodnotu. Vše je řízeno dálkově počítačovou technikou. Tím je zajištěn kontinuální provoz zařízení, kdy spirálně vinutý membránový modul separuje oxid uhličitý a další nežádoucí látky ze surového bioplynu. Zatímco může probíhat regenerace odstaveného spirálně vinutého membránového modulu, tedy odstranění pevných nečistot a zaplavení, resp. zamezení vysychání polymerní membrány.

Výhody zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu podle tohoto technického řešení spočívají zejména v tom, že uspořádání zařízení umožňuje regenerovat spirálně vinuté membránové moduly za provozu, čímž zabraňuje zanášení polymerních membrán pevnými nečistotami a také vysychání polymerních membrán, čímž se zařízení stává schopným kontinuální separace oxidu uhličitého z bioplynu.

Objasnění výkresu

Uvedené technické řešení bude blíže objasněno na následujících vyobrazeních, kde:
obr. 1 znázorňuje schéma zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu.

Příklad uskutečnění technického řešení

Zařízení 1 pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu podle tohoto technického řešení je koncipováno pro trvalý kontinuální provoz, se systémem regenerace jednotlivých spirálně vinutých membránových modulů 2, kdy je vždy možné regenerovat spirálně vinutý membránový modul 2 reverzně osmotických membrán, zatímco ostatní spirálně vinuté membránové moduly 2 v zařízení 1 jsou stále v provozu. Systém regenerace zabraňuje zanášení polymerních membrán pevnými nečistotami a především zabraňuje lokálnímu vysychání částí spirálně vinutého membránového modulu 2, které může nastat při kolísání vlhkosti obsažené v bioplynu vstupujícího do zařízení 1.

Zařízení 1 pro čištění bioplynu, resp. pro separaci oxidu uhličitého zobrazené na obr. 1 je sestaveno ze dvou spirálně vinutých membránových modulů 2. V jiném příkladu provedení může zařízení zahrnovat i vyšší počet spirálně vinutých membránových modulů 2 uspořádaných paralelně za sebou. Každý spirálně vinutý modul 2 má na začátku procesu separace oxidu uhličitého z bioplynu otevřený nástřikový ventil 15 a uzavíratelný ventil 6 a uzavřený odvědušňovací ventil 11, vypouštěcí ventil 13 a regenerační ventil 9. Spirálně vinutý membránový modul 2 je opatřen vstupem 3 bioplynu s nástřikovým ventilem 15, výstupem 4 permeátu ve formě oxidu uhličitého a výstupem 5 retentátu ve formě methanu. Výstup 5 retentátu přečištěného až na kvalitu CNG je opatřen v oblasti uzavíratelného ventilu 6 prvním průtokovým čidlem 7 pro detekci prahové hodnoty průtoku methanu a tlakovým čidlem 8 pro detekci prahové hodnoty tlaku methanu.

Pokud některý ze spirálně vinutých membránových modulů 2 vykazuje vyšší propustnost methanu než je obvyklé, dochází k lokálnímu vysychání spirálně vinutého membránového modulu 2, či pokud dochází k detekci nižších průtoků, než je obvyklé, spirálně vinutý membránový modul 2 je zanesen pevnými nečistotami. Daný spirálně vinutý membránový modul 2 je odstaven od zbytku zařízení 1 uzavřením nástřikového ventilu 15, který je regulován druhým průtokovým čidlem 16 a uzavíratelného ventilu 6. Spirálně vinutý membránový modul 2 je posléze odtlakován systémem bezpečnostních odfuků ventilace pomocí otevření odvědušňovacího ventilu 11.

Poté dochází k otevření regeneračního ventilu 9, který je regulován třetím průtokovým čidlem 17 a do spirálně vinutého membránového modulu 2 je původní cestou retentátu – methanu regeneračním potrubím 14 protiproudě, tedy zespodu nahoru oproti původnímu směru, načerpána ze zásobníku 10 destilovaná voda. Čerpadlo 12 s destilovanou vodou pracuje při průtoku 0,1 l/s, po minimálně 30 s, kde následně dojde k zaplavení spirálně vinutého membránového modulu 2 a odstranění zanesení spirálně vinutého membránového modulu 2 přepadem v systému odvědušnění ventilace odvědušňovacím ventilem 11. Poté dojde k zavření regeneračního ventilu 9 a vypnutí čerpadla 12. Spirálně vinutý membránový modul 2 je v této fázi ponechán zaplaven destilovanou vodou po dobu minimálně 30 min, během této doby dojde k nabobtnání polymerní membrány, tedy k její regeneraci i v místech, kde před regenerací mohlo docházet k lokálnímu vysychání.

Po uplynutí této doby je otevřen vypouštěcí ventil 13 a po dobu jedné minuty dochází k vypuštění vody ze spirálně vinutého membránového modulu 2 do kanalizace. V následujícím kroku je odvědušňovací ventil 11 i vypouštěcí ventil 13 uzavřen a poté dojde k otevření nástřikového ventilu 15 a dochází k opětovnému napuštění regenerovaného spirálně vinutého membránového modulu 2 bioplymem. Poté je otevřen odvědušňovací ventil 11 do systému odvědušnění a ventilace po dobu 15 s, kdy dojde pod tlakem z nezobrazeného kompresoru k dostatečnému vytlačení zbytků destilované vody ven ze spirálně vinutého membránového modulu 2 a k odtahu přebytečné vlhkosti systémem bezpečnostních odfuků ventilace. Systém bezpečnostních odfuků ventilace je poté odvědušňovacím ventilem 11 znovu uzavřen, spirálně vinutý membránový modul 2 je tlakován a po dosažení operačního tlaku, dochází k otevření uzavíratelného ventilu 6 a tedy k samotnému dokončení systému regenerace a znovuzapojení spirálně vinutého membránového modulu 2 do procesu čištění bioplynu od oxidu uhličitého. Zařízení 1 pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu je dále opatřeno nezobrazenou automatizační řídicí deskou plošných spojů reagující na hodnoty změn průtoků methanu a tlaků methanu příslušnými čidly 7, 8.

Průmyslová využitelnost

Zařízení pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu je využitelné u všech producentů bioplynu jak z čistíček odpadních vod, tak zemědělských bioplynových stanic, kteří zároveň provozují početný park motorových vozidel, kde mohou spotřebovat vyrobený methan a zároveň mají skleníky nebo nádrže, kde pěstují řasy a mají tudíž i odbyt pro oxid uhličitý.

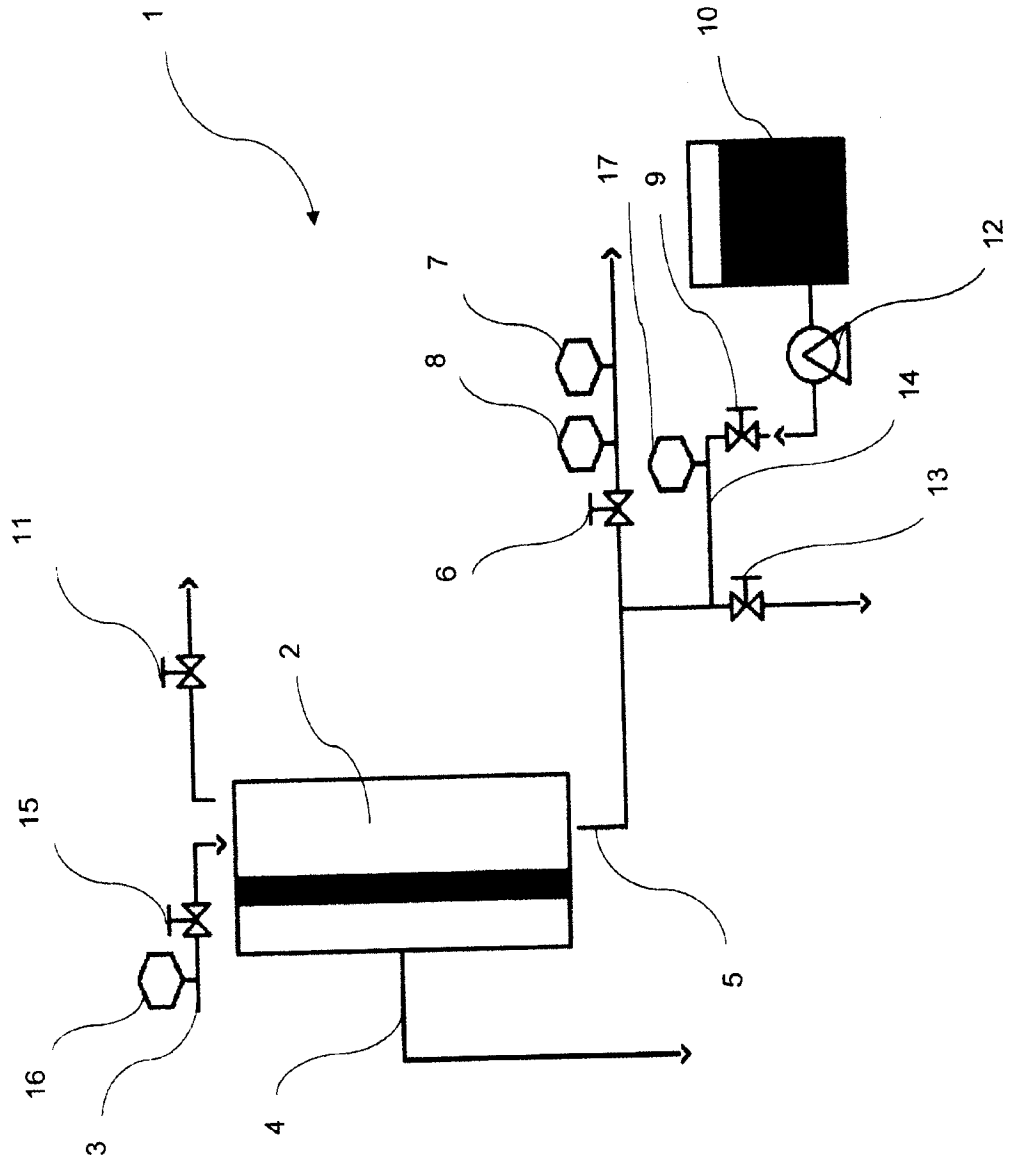
NÁROKY NA OCHRANU

1. Zařízení (1) pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu zahrnující alespoň jeden spirálně vinutý membránový modul (2) s polymerní membránou opatřený vstupem (3) bioplynu, výstupem (4) permeátu a výstupem (5) retentátu, kde permeát je oxid uhličitý a retentát je methan, **vyznačující se tím**, že výstup (5) retentátu je osazen uzavíratelným ventilem (6), průtokovým čidlem (7) pro detekci prahové hodnoty průtoku methanu a tlakovým čidlem (8) pro detekci prahové hodnoty tlaku methanu, spirálně vinutý membránový modul (2) je opatřen odvzdušňovacím ventilem (11) a zařízení dále zahrnuje zásobník (10) destilované vody napojený regeneračním potrubím (14) s regeneračním ventilem (9) na výstup (5) retentátu, přičemž při dosažení prahové hodnoty průtoku methanu a/nebo prahové hodnoty tlaku methanu je uzavíratelný ventil (6) uzavřen a regenerační ventil (9) otevřen pro načerpání destilované vody do spirálně vinutého membránového modulu (2) pro jeho regeneraci.
2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zásobník (10) destilované vody je opatřen čerpadlem (12) pro načerpání destilované vody do spirálně vinutého membránového modulu (2).
3. Zařízení podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že výstup (5) retentátu je opatřen vypouštěcím ventilem (13) pro vypuštění načerpané destilované vody ze spirálně vinutého membránového modulu (2).
4. Zařízení podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že zahrnuje alespoň dva spirálně vinuté membránové moduly paralelně zapojené pro střídání čistícího a regeneračního režimu.

1 výkres

Seznam vztahových značek:

- | | | |
|----|----|--|
| | 1 | zařízení |
| 25 | 2 | spirálně vinutý membránový modul |
| | 3 | vstup bioplynu |
| | 4 | výstup permeátu |
| | 5 | výstup retentátu |
| | 6 | uzavíratelný ventil pro výstup retentátu |
| 30 | 7 | první průtokové čidlo |
| | 8 | tlakové čidlo |
| | 9 | regenerační ventil |
| | 10 | zásobník destilované vody |
| | 11 | odvzdušňovací ventil |
| 35 | 12 | čerpadlo |
| | 13 | vypouštěcí ventil |
| | 14 | regenerační potrubí |
| | 15 | nástřikový ventil |
| | 16 | druhé průtokové čidlo |
| 40 | 17 | třetí průtokové čidlo. |



Konec dokumentu

Obr. 1



Contents lists available at ScienceDirect

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur



Review

Separation of organic compounds from gaseous mixtures by vapor permeation



Zuzana Petrusová, Karolina Machanová, Petr Stanovský, Pavel Izák*

Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v. v. i., Rozvojová 135, Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Membrane separation
Membrane technology
Vapor permeation
Volatile organic compounds
Hydrocarbon capture
Organic vapor
Industrial process
Air pollution
Air purification

ABSTRACT

Gas separation technology is a mature topic, while the vapor permeation (VP) process still needs some development. It can be presumed that VP will become extensively applied in the future, thanks to its economic and ecological advantages. Despite single vapor permeability chiefly being reported, less information is available on the binary VOC/N₂ mixture, while a multicomponent mixture is examined only rarely. Some of the newly developed membrane materials offer significant potential. Nevertheless, the long-term stability of membranes is still uncertain and more pilot plant tests are required. Our review compares the advantages and disadvantages of commonly tested membranes as well as newly developed membrane materials. Furthermore, interesting results are highlighted to encourage further research and the future needs and prospects of VP. Both academic and industrial approaches are discussed, with an emphasis on the new trends since 2000.

* Corresponding author.

E-mail address: izak@icpf.cas.cz (P. Izák).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.028>

Received 17 December 2018; Received in revised form 11 February 2019; Accepted 11 February 2019

Available online 12 February 2019

1383-5866/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.