

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

PŘÍPRAVA DUTO-VLÁKENNÝCH MEMBRÁN PRO SEPARACI PLYNŮ INVERZÍ FÁZÍ: VLIV SMYKOVÉ RYCHLOSTI NA SEPARAČNÍ VLASTNOSTI

ROBERT VÁLEK^a, DAVID MALÝ^a, JAKUB PETER^{a,b} a JAN ULLSPERGER^c

^a MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, ^b ÚMCH, AV ČR v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, ^c VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6
robert.valek@membrain.cz; david.maly@membrain.cz, peter@imc.cas.cz, j.ullspenger@gmail.com

Klíčová slova: separace plynů, polymerní membrána, duté vlákno, inverze fáze

Úvod

Jednou z významných technologií membránové separace plynů (MSP) dneška je zušlechťování bioplynu na biomethan, tj. odstranění zejména oxidu uhličitého z bioplynu¹, tak aby obsah methanu vzrostl na více než 95 %. Tento biomethan lze použít na pohon CNG automobilů, případně ho dodávat do sítě se zemním plynem. Další významnou aplikací MSP je membránová separace vzduchu, kde produkty jsou permeátový proud, tj. vzduch obohacený kyslíkem (na 30–60 %), a retentátový proud s obsahem dusíku až 99 %. Membrány pro separaci plynů se v dnešní době používají výhradně ve formě dutých vláken; modul z těchto membrán má nejvýhodnější poměr membránové plochy k objemu modulu. Materiály používané na výrobu membrán jsou z kategorie speciálních polymerů s vysokou teplotou skelného přechodu: polysulfony, polyetherimidy, polyimidy, polyfenylenoxid a další.

Principem separace plynů na polymerní membráně je rozpouštění a difuze plynu v polymeru, hnací silou separace je rozdíl parciálních tlaků².

Selektivita symetrické membrány $\alpha_{A/B}$ je definována poměrem permeabilit čistých složek

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1)$$

kde A je index pro plyn s vyšší permeabilitou. V případě, kdy je membrána asymetrická s obtížně měřitelnou tloušťkou separační vrstvy, je permeabilita čisté složky nahrazena permeancí P^* .

$$\alpha_{A/B}^* = \frac{P_A^*}{P_B^*} \quad (2)$$

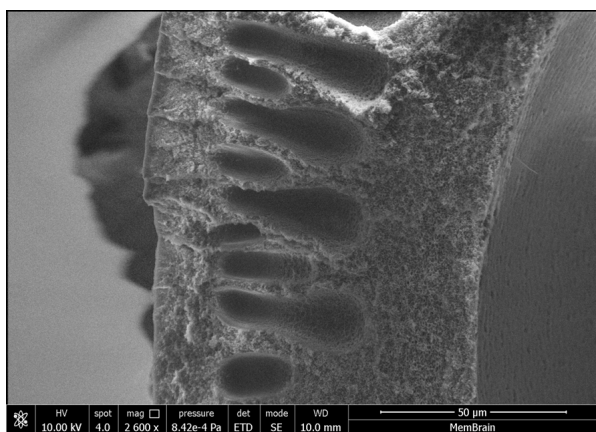
Permeance je definována jako tlakově normalizovaný objemový tok plynu přes jednotkovou plochu membrány

$$P_A^* = \frac{Q_p y_A}{(p_F x_A - p_P y_A) A} \quad (3)$$

kde Q_p je objemový tok permeátu, A je membránová plocha, závorka vyjadřuje rozdíl parciálních tlaků složky A nad a pod membránou, p_F je tlak plynu v nástřiku, x_A je objemový zlomek složky A v nástřiku, p_P je tlak permeátového proudu a y_A je objemový zlomek složky A v permeátu. Jednotkou permeance je GPU – gas permeation unit, která má rozměr $10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cmHg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Tato jednotka není konzistentní s mezinárodní soustavou jednotek SI, ale v praxi membránové separace plynů je široce používána. Permeance v SI jednotkách má rozměr $\text{m}^3(\text{STP}) \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a přepočet je $1 \text{ GPU} = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3(\text{STP}) \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Z tohoto přepočtu vyplývá, že permeance běžných membrán pak nabývá v jednotkách SI velmi nízkých hodnot, což může způsobovat komplikace například v numerickém modelování transportních jevů.

Formování výrobku z roztoku polymeru metodou inverze fáze nepatří mezi běžné způsoby zpracování polymerů, jako jsou vstřikovávání, extruze, vyfukování, lisování a další, pro výrobu polymerních membrán je však metodou klíčovou. Lze takto vyrábět i ploché asymetrické membrány, ale předmětem tohoto příspěvku je tvorba asymetrické membrány ve formě dutého vlákna. Asymetrická membrána má tenkou kompaktní separační vrstvu zpravidla na vnějším povrchu, která je celistvě spojena se silnou porézní strukturou stěny vlákna (obr. 1).

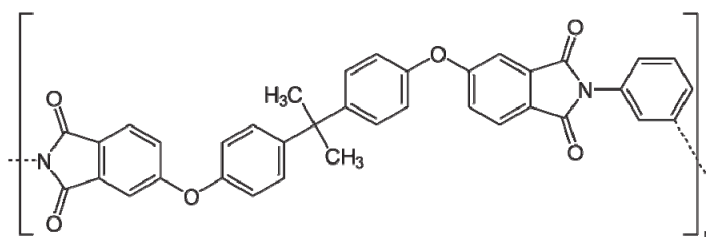
Příprava membrán ve formě dutých vláken je znázorněna na obr. 2. Roztok polymeru je ze zásobní nádoby dopravován do zvláknovací trysky, kterou tvoří dvě koaxiální trubičky. Mezikružím je přiváděn zvláknovací roztok polymeru a do vnitřní trubičky je přiváděna středová srážecí kapalina, která formuje vnitřní povrch dutého vlákna. Vlákno je vedeno do srážecí nádrže, kde rozpouštědlo přechází do vody a polymer se sráží ve formě dutého vlákna. Vzniklé duté vlákno je odtahováno odtahovým kolem a je sbíráno ve sběrné nádobě naplněné vodou, kde dále dochází k výměně fáze mechanismem difuze rozpouštědla do okolní vody.



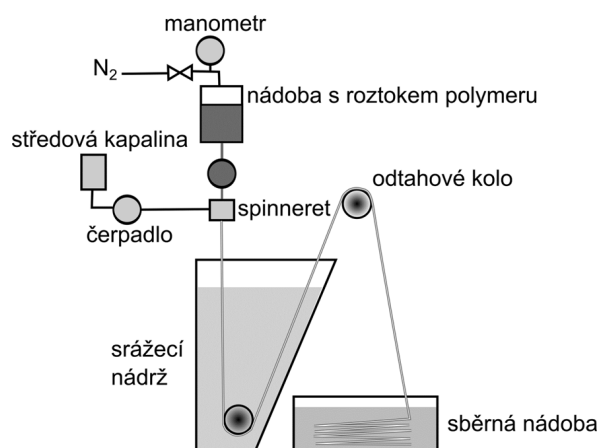
Obr. 1. Detail membrány ve formě dutého vlákna

Kvalitu membrány, její transportní a separační vlastnosti, ovlivňuje mnoho faktorů, jako jsou teplota, koncentrace a tok roztoku polymeru, složení a tok středové srážecí kapaliny, vzduchová mezera mezi zvlákňovací tryskou³ a srážecí lázní, složení a teplota srážecí lázně a v neposlední řadě odtahová rychlost vlákna⁴. Pokud je duté vlákno vyráběno z málo koncentrovaných roztoků (cca 20 hm.%), vzniká duté vlákno s porézní stěnou; taková membrána je pak vhodná pro ultrafiltraci nebo dialýzu. Naopak, pokud je duté vlákno odtahováno z více koncentrovaných roztoků (25–30 hm.%), vzniká membrána s kompaktní separační vrstvou, která je nutná pro separaci plynů, kde separace probíhá mechanismem rozpouštění a difuze. Bylo zjištěno, že membrány produkované při vyšších smykových rychlostech vykazují lepší separační vlastnosti⁵. Tato skutečnost je dávana do souvislosti s orientací polymerních řetězců v separační vrstvě. Autoři této práce zjistili i určitou kritickou smykovou rychlost u roztoku polysulfonu⁵, nad kterou selektivita membrány pro O₂/N₂ a CO₂/CH₄ opět klesá. Při velmi vysokých smykových rychlostech dochází při formování membrány ke ztenčení separační vrstvy, což vede ke vzniku pórů a výrazné ztrátě selektivity.

Cílem této práce bylo zjistit vliv nízké a vyšší smykové rychlosti roztoku polyetherimidu ve zvlákňovací trysce na separační vlastnosti membrány pro směs oxidu uhličitého a methanu.



Obr. 3. Opakující se konstituční jednotka polyetherimidu ULTEM 1000



Obr. 2. Schéma výroby membrán ve formě dutých vláken metodou inverze fází

Experimentální část

Materiály

Membrány ve formě dutých vláken byly taženy z roztoku polyetherimidu (PEI) v *N*-methylpyrrolidonu (NMP) s přidavkem ethanolu, složení zvlákňovacího roztoku bylo: 29 % PEI, 60 % NMP a 11 % EtOH. Polyetherimid (struktura viz obr. 3) s komerčním názvem ULTEM 1000 je produktem firmy Sabcic, má dobré separační vlastnosti pro směs CO₂/CH₄, ideální selektivita pro čisté plyny je 38 (cit.⁶), materiál není náchylný k plastifikaci vlivem sorpce oxidu uhličitého na rozdíl od jiných polyimidů⁷. NMP o čistotě 99,5 % byl získán od společnosti Sigma-Aldrich a absolutní ethanol od firmy Fisher Chemicals. Středovou srážecí kapalinou byl 10% roztok NMP ve vodě. Srážení probíhalo do nádrže s RO vodou.

Příprava membrán

Roztok o složení 27 hm.% PEI, 12 hm.% EtOH a 61 hm.% NMP byl použit pro výrobu membrán ve formě dutých vláken. Tento roztok byl zvlákňován při 50 °C do srážecí lázně naplněné RO vodou. Během výroby membrán byl měněn průtok polymeru zvlákňovací tryskou, vzdálenost trysky od srážecí lázně (vzduchová mezera),

Tabulka I
Výrobní podmínky membrán ve formě dutých vláken

Membrána	Tok polymeru [ml min ⁻¹]	Středová kapalina [g min ⁻¹]	Odtahová rychlost [m min ⁻¹]	Vzduchová mezera [cm]
A9_1	1,2	0,38	9,5	4
A9_2	1,2	0,38	8	4
A9_3	1,2	0,3	9,5	4
A9_4	1,2	0,3	8	4
A9_5	2,7	3,0	17	9
A9_6	2,7	3,0	15	9
A9_7	2,7	2,6	17	9
A9_8	2,7	2,6	15	9

odtahová rychlost vlákna a tok středové kapaliny. V této sérii bylo vyrobeno 8 vláken, jejichž podmínky výroby jsou uvedeny v tab. I. Následně byla dutá vlákna promyta vodou (2 × 24 hodin), etanolem (2 × 24 hodin) a hexanem (2 × 24 hodin). Před samotným měřením transportních a separačních vlastností byl povrch membrán upraven silikonovým kaučukem, který chrání separační vrstvu na vnějším povrchu vlákna a zakryje mikroskopické defekty ve vlákne.

Měření transportních a separačních vlastností asymetrických membrán

Z připravených a povrchově upravených vláken byly vyrobeny laboratorní moduly s přibližně dvaceti vlákny. Vlákna v modulu mají uzavřený jeden konec, plyn je přiváděn na vnější povrch vláken a permeát je odváděn ze středu vláken střídavě na průtokoměr nebo hmotnostní spektrometr, kterým bylo analyzováno složení permeátu. Současně bylo testováno až šest modulů spojených sériově, kdy retentát z jednoho modulu přichází jako vstupní plyn na následující sériově připojený modul. Toto uspořádání zkracuje dobu měření a je možné jen za podmínky, kdy je tok vstupního plynu mnohem větší než tok permeátu. To znamená, že vstupní plyn má na všech modulech podobné složení. Průtok, složení vstupního plynu a tlak v membránových modulech byl regulován pomocí permeometru Neptunus od výrobce Convergence. Průtok byl ve všech případech 80 dm³ h⁻¹ (STP), membrány byly testovány za přetlaku 6, 8, 11 a 14 bar a testování probíhalo na směsi CO₂ a CH₄ v objemovém poměru 1:1.

Tokový profil ve zvláknovací trysce

Existuje analytické řešení pro výpočet smykové a lineární rychlosti mezikružím pro newtonskou kapalinu⁸ a laminární proudění. Roztoky polymerů jsou sice obecně neneutronské kapaliny, ale často vykazují pseudoplastické chování, kdy při vysokých smykových rychlostech dosa-

hují konstantní, tzv. asymptotické viskozity η_w . Tyto podmínky jsou dobře splněny v případě toku polymerního roztoku zvláknovací tryskou při výrobě dutých vláken, kdy je přepravován relativně velký objem v řádu jednotek ml min⁻¹ mezikružím o ploše v řádu desetin milimetrů čtverečních, čímž jsou generovány vysoké smykové rychlosti a zároveň Reynoldsovo kritérium nabývá hodnot $\approx 0,5$. Průběh lineární, resp. smykové rychlosti kapaliny, v , resp. $\dot{\gamma}$, v závislosti na poloměru mezikružím r lze vypočítat dle rovnice (4), resp. (5).

$$v_x(r) = \frac{2Q}{\pi} \frac{\frac{(R_{out}^2 - R_{in}^2) \ln\left(\frac{R_{out}}{r}\right)}{\ln\left(\frac{R_{out}}{R_{in}}\right)} - (R_{out}^2 - r^2)}{\frac{(R_{out}^2 - R_{in}^2)^2}{\ln\left(\frac{R_{out}}{R_{in}}\right)} - (R_{out}^4 - R_{in}^4)} \quad (4)$$

a

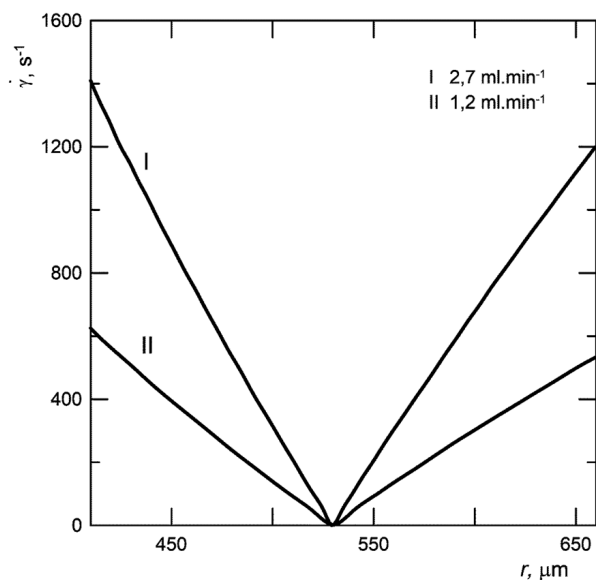
$$\dot{\gamma}(r) = \left(\frac{8Q}{\pi} \frac{1}{\frac{(R_{out}^2 - R_{in}^2)^2}{\ln\left(\frac{R_{out}}{R_{in}}\right)} - (R_{out}^4 - R_{in}^4)} \right) \cdot \left(\frac{r}{2} + \frac{(R_{out}^2 - R_{in}^2)}{4r \ln\left(\frac{R_{in}}{R_{out}}\right)} \right) \quad (5)$$

Průběhy smykové a lineární rychlosti v mezikružím s vnitřním poloměrem $R_{in} = 0,42$ mm a vnějším poloměrem $R_{out} = 0,66$ mm, které odpovídá svými rozměry zvláknovací trysce použité v tomto experimentu, jsou znázorněny na obr. 4 a 5.

Výsledky a diskuse

Smyková a lineární rychlost ve zvlákňovací trysce

Smyková rychlost v polymerním roztoku je nejvyšší u stěn zvlákňovací trysky a přibližně lineárně klesá až k nule ve středu mezikruží (obr. 4). Smyková i lineární rychlost je přímo úměrná průtoku kapaliny mezikružím. V tomto experimentu bylo dosaženo ve zvlákňovací trysce smykových rychlostí 1400 s^{-1} při průtoku $2,7 \text{ ml min}^{-1}$ a 600 s^{-1} při průtoku roztoku polymeru $1,2 \text{ ml min}^{-1}$. Profil lineární rychlosti má parabolický tvar, kdy při stěně je nulová rychlost proudění a roste směrem ke středu mezikruží (viz obr. 5).

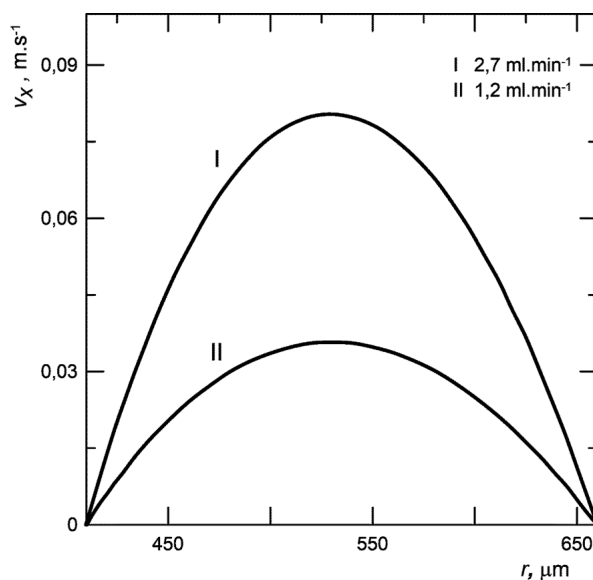


Obr. 4. Průběh smykové rychlosti ve zvlákňovací trysce pro dané průtoky

Transportní a separační vlastnosti

Výsledky permeačních testů jsou shrnuty v tab. II. Z těchto výsledků jasně vyplývá, že membrány A9_1 až A9_4 vyrobené při nižším toku polymerního roztoku (nižší smykové rychlosti) mají horší separační vlastnosti ve srovnání s membránami A9_5 až A9_8. Z tabulky také vyplývá, že v tomto případě tloušťka stěny nesouvisí přímo úměrně s permeancí a selektivitou membrány. Z mikroskopického hlediska příznivý vliv na selektivitu má orientace polymerních řetězců, způsobená vysokou smykovou rychlostí polymerního roztoku v zvlákňovací trysce.

Výsledky testování membrán ve formě dutých vláken A9 jsou shrnuty i v grafu na obr. 6, který je analogický

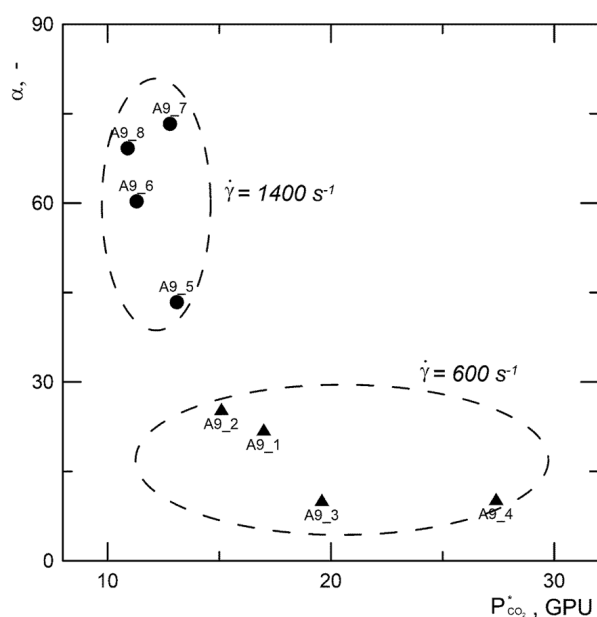


Obr. 5. Průběh lineární rychlosti ve zvlákňovací trysce pro dané průtoky

Tabulka II

Parametry membrán ve formě dutých vláken

Membrána	Vnější průměr D [μm]	Tloušťka stěny h [μm]	Permeance P^* [GPU]	Selektivita CO_2/CH_4
A9_1	347	102	17,0	22,0
A9_2	377	113	15,1	25,5
A9_3	344	108	19,6	10,2
A9_4	377	120	27,4	10,4
A9_5	454	85	13,1	43,4
A9_6	492	90	11,3	60,3
A9_7	447	87	12,8	73,3
A9_8	471	92	10,9	69,2



Obr. 6. Závislost selektivity CO₂/CH₄ na permeanci CO₂ membrán série A9

Robsonovu diagramu⁹ s tím rozdílem, že na vodorovné ose je vynesena permeance. Membrány vykazují obvyklé vlastnosti, vyšší selektivita je na úkor propustnosti membrán a naopak. Orientace polymerních řetězců způsobená tokem polymerního roztoku při vyšších smykových rychlostech způsobuje nižší tok plynů přes membránu. Podobné transportní i separační vlastnosti membrán vyjádřené permeancí a selektivitou, tak jak jsou uvedeny v tab. II, byly zjištěny i pro tlaky 6, 11 a 14 bar. Z toho jednoznačně vyplývá, že tyto vlastnosti jsou jen málo závislé na tlaku plynu vstupujícího na membránu v daném rozsahu (6 až 14 bar).

Závěr

Byly vyrobeny membrány z polyetherimidu ULTEM 1000 ve formě dutých vláken metodou inverze fází při dvou rozdílných tocích polymerního roztoku zvláknovací tryskou, čímž byly generovány rozdílné smykové rychlosti v roztoku polymeru. Vyšší smyková rychlost ve zvláknovací trysce vede k orientaci polymerních řetězců, což má příznivý vliv na selektivitu membrán pro směs CO₂/CH₄. Selektivita membrán A9_5 až A9_8 je dost vysoká na to, aby tyto membrány mohly být výhodně aplikovány na zušlechťení bioplynu. Selektivita membrán je málo závislá na tlaku v rozsahu 6–14 bar. Byl vytvořen matematický model průběhu smykové a lineární rychlosti polymerního roztoku pro konkrétní zvláknovací trysku použitou v tomto experimentu.

Tento výzkum byl realizován za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“.

LITERATURA

1. Jeon Y. W., Lee D. H.: *Environ. Eng. Sci.* 32, 71 (2015).
2. Šípek M. (ed): *Membránové dělení plynů a par.* VŠCHT, Praha 2014.
3. Chung T.-S., Xu Z.-L., Lin W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 72, 379 (1999).
4. Wang K. Y., Li D. F., Chung T. S., Chen S. B.: *Chem. Eng. Sci.* 59, 4657 (2004).
5. Sharpe I. D., Ismail A. F., Shilton S. J.: *Sep. Purif. Technol.* 17, 101 (1999).
6. Saimani S., Dal-Cin M., Kumar A., Kingston D. M.: *J. Membr. Sci.* 362, 353 (2010).
7. Bos A., Pünt I. G. M., Wessling M., Strathmann H.: *J. Membr. Sci.* 155, 67 (1999).
8. Shilton S. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 65, 1359 (1997).
9. Robeson L. M.: *J. Membr. Sci.* 320, 390 (2008).

R. Válek^a, D. Malý^a, J. Peter^{a,b}, and J. Ullsperger^c
^a MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem, ^b Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of the Sciences of the Czech Republic, Prague, ^c Department of Inorganic Technology, University of Chemistry and Technology Prague):
Preparation of Hollow Fibre Membranes for Gas Separation by the Phase Inversion Process: Influence of the Shear Rate on Separation Properties

Gas membrane separation (GMS) is one of the important technologies used in the chemical industry. The most significant advantages of GMS technologies include speed, efficiency and absence of phase transitions. This results in a relatively low energy consumption, which is a very important economic and environmental parameter. Hollow fibre membranes were prepared from the polyetherimide ULTEM 1000 solution in an aprotic solvent, *N*-methylpyrrolidone, by the phase inversion process. The influence of the shear rate of the polymer solution in the spinneret on gas transport and separation properties of the membrane was investigated. A mathematical model of the shear rate and linear velocity in the spinneret for small and high polymer solution flow was designed. Due to the potential application of these membranes for biogas upgrading, membranes were tested for CO₂/CH₄ mixture (1:1). Results clearly show that membranes prepared at higher shear rate (1400 s⁻¹) exhibited higher selectivities (80 at 8 bar and 25 °C) for CO₂/CH₄ mixture and are more suitable for biogas separation.