

Wykład 6

Dyfuzyjne techniki membranowe

Nazwa techniki	Permeacja gazów GS	Przenikanie par VP	Perwaporacja PV	Dializa dyfuzyjna Dd	Hemodializa HD	Dializa Donnana DD
Typ membrany	Asymetryczna nieporowaty naskórek	Asymetryczna nieporowata	Asymetryczna nieporowata	Żelowa, jonowa	Polimer sztywny, silnie hydratowany	Żelowa, jonowa
Mechanizm/podstawa rozdziału	Sorpcyjno-dyfuzyjny	Sorpcyjno-dyfuzyjny	Sorpcyjno-dyfuzyjny	Sorpcyjno-dyfuzyjny	Transport kapilarny	Interdyfuzja/tran membranowa wymiana jonów

Współczynnik selektywności : $\alpha_{i,j} = \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \left(\frac{S_i}{S_j} \right)$

I. Permeacja (Separacja) gazów GS

1977 USA pierwsza instalacja przemysłowa (odzyskiwanie H_2 z gazów poreakcyjnych syntezy NH_3)

Rozdzielane gazy	Zastosowanie
H_2/CH_4	Wydzielanie wodoru z mieszanin po katalitycznym reformingu
H_2/CO	Uzyskiwanie stechiometrycznych mieszanin gazów do syntezy związków węgla
H_2/N_2	Odzyskiwanie wodoru z gazów po syntezie NH_3
H_2/Cl_2	Odzyskiwanie gazów po syntezie HCl
$He/N_2, He/O_2$	Odzyskiwanie helu z mieszanin gazowych
C_xH_y /powietrze	Usuwanie związków lotnych z powietrza
H_2S /gaz naturalny	Odsiarczanie gazów palnych
H_2O /powietrze	Osuszanie powietrza
CO_2/CH_4	Usuwanie CO_2 z gazów naturalnych i biogazu

Membrany w separacji gazów

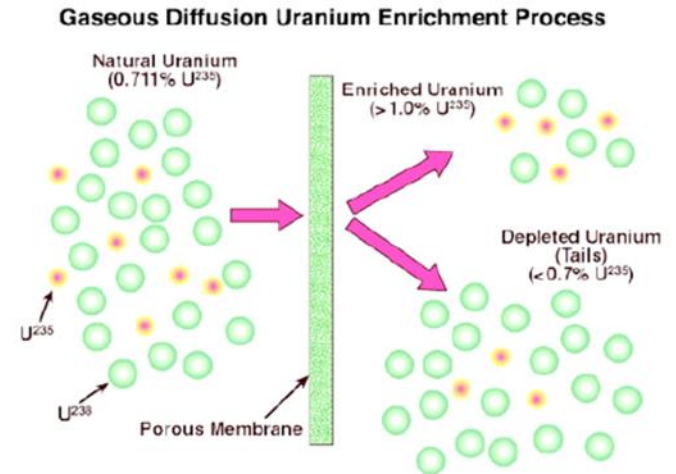
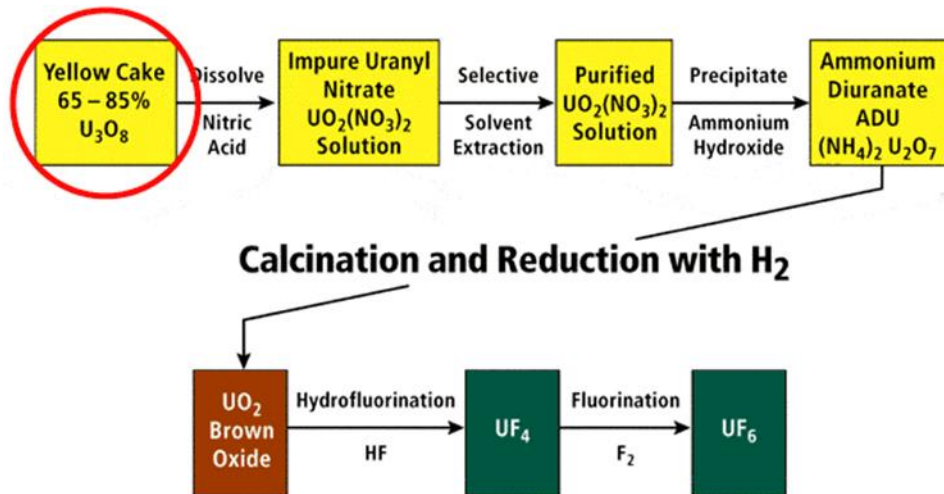
Membrany porowate – dyfuzja Knudsena (średnice porów mniejsze niż średnia droga swobodna cząsteczek gazów w ruchach translacyjnych)

wówczas współczynnik separacji: $\alpha_{1,2} \sim \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2}$ zwykle bardzo małe np.

dla O_2/N_2 $\alpha = 1.07$.

Zastosowanie GS w procesie wzbogacania uranu

$\alpha = 1.004$

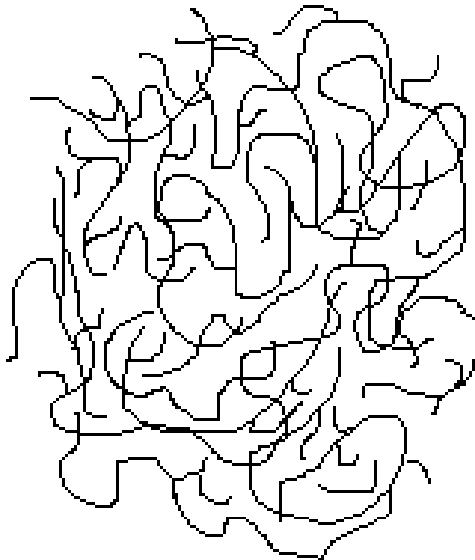


The uranium enrichment process increases the concentration of U^{235} to the amount needed for use in reactor fuel.

Membrany w separacji gazów

Polimery amorficzne

- Stan ciecży przechłodzonej, makrocząsteczki w formie nieuporządkowanych kłębków, a między nimi słabe oddziaływania, uporządkowanie jedynie bliskiego zasięgu.



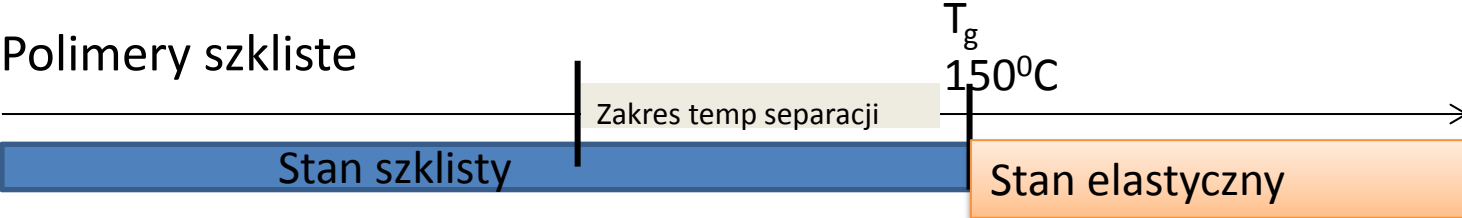
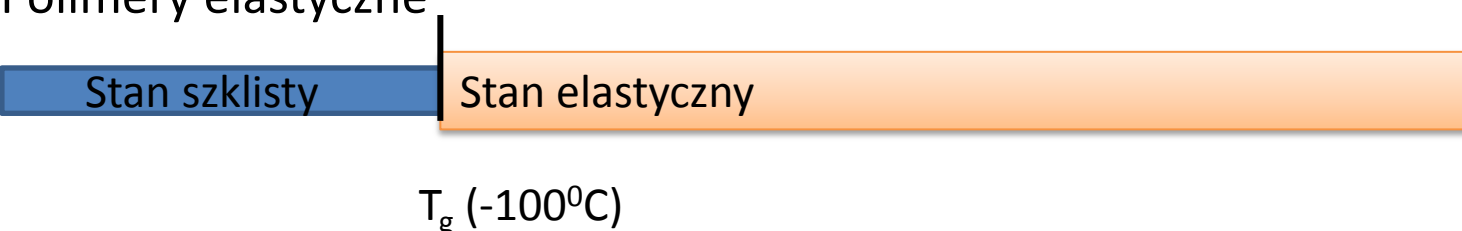
Mogą znajdować się w stanie:

- Szklistym
- Lepkosprężystym (elastycznym)
- Wysokoelastycznym
- Plastycznym (ciekłym)

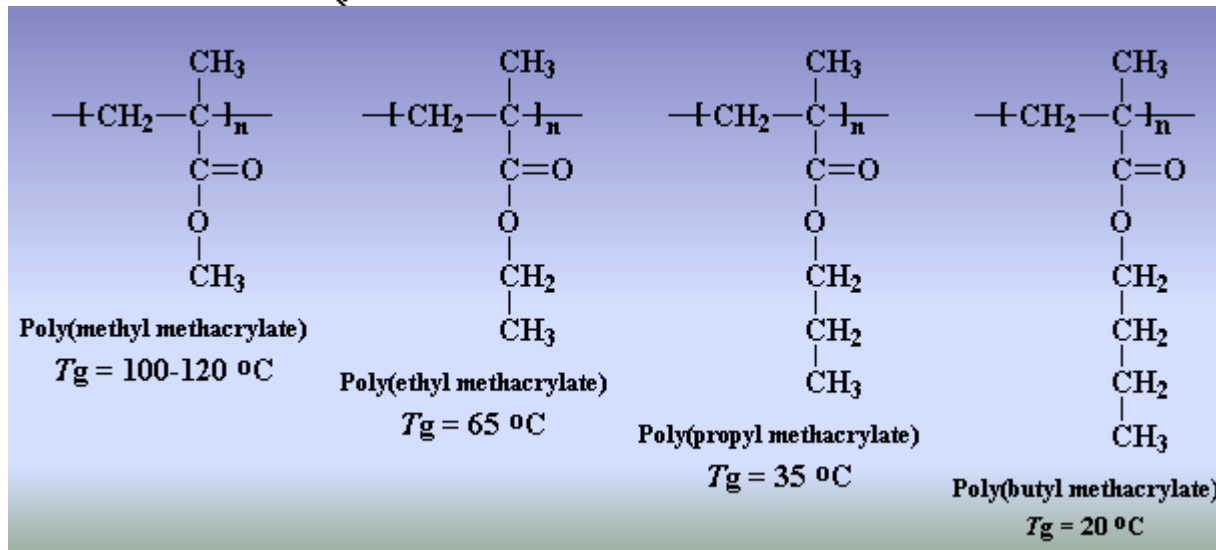
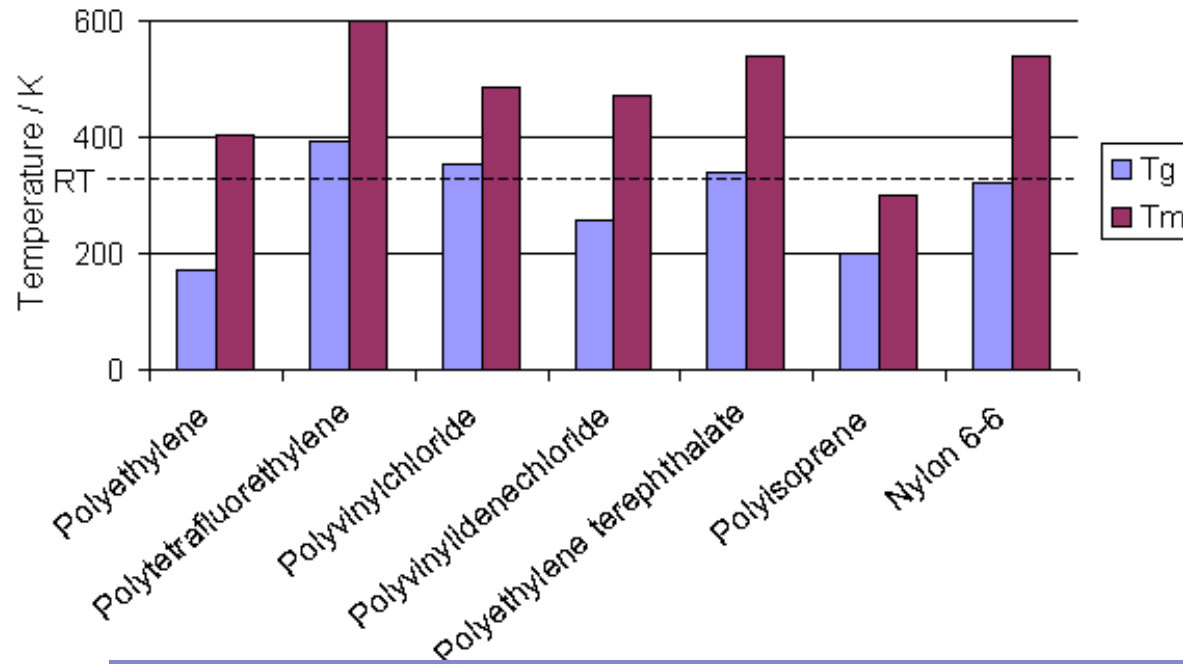
Membrany w separacji gazów

Stan szklisty/elastyczny polimeru

- W stanie szklistym występuje uporządkowanie bliskiego zasięgu sąsiadujących makrocząsteczek lub ich fragmentów ruchy segmentalne są zamrożone, polimer jest sztywny i nie poddaje się odkształceniu
- W stanie elastycznym ruchy segmentalne są uwolnione odkształcenie pod wpływem działającej siły sprężyste nawet do 1000%.

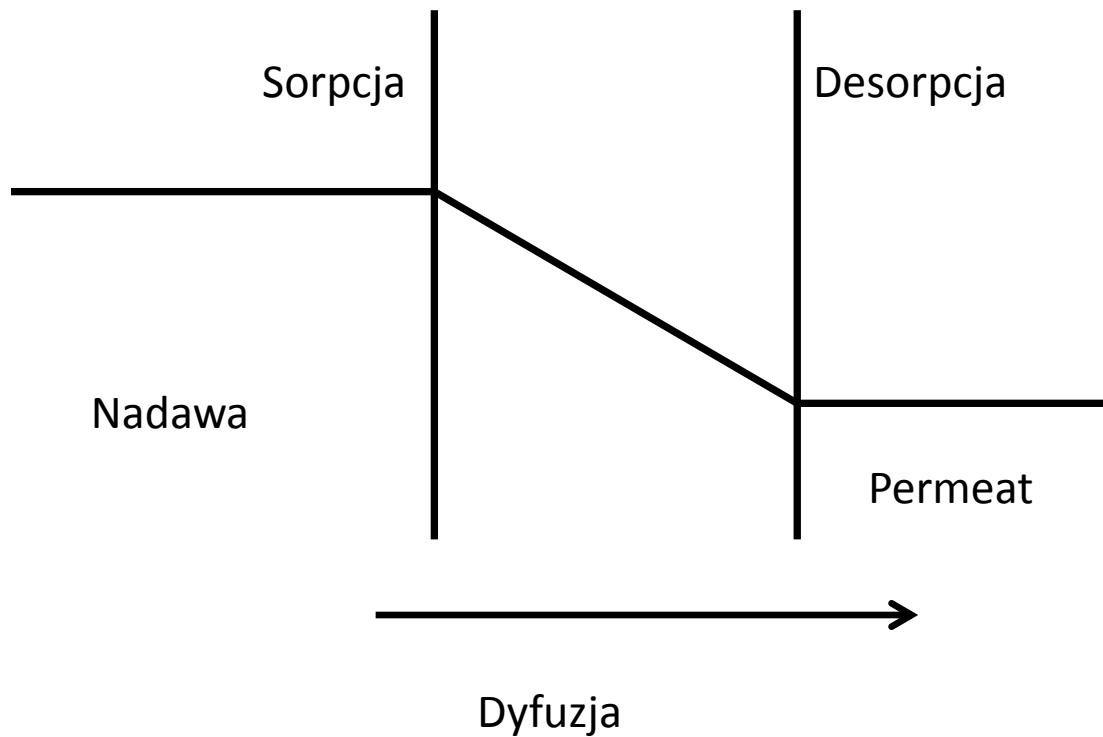
- Polimery szkliste

- Polimery elastyczne


Values of T_g and T_m for various polymers



Sorpcja i dyfuzja w membranach polimerowych

- Model sorpcyjno-dyfuzyjny



$$P = S D$$

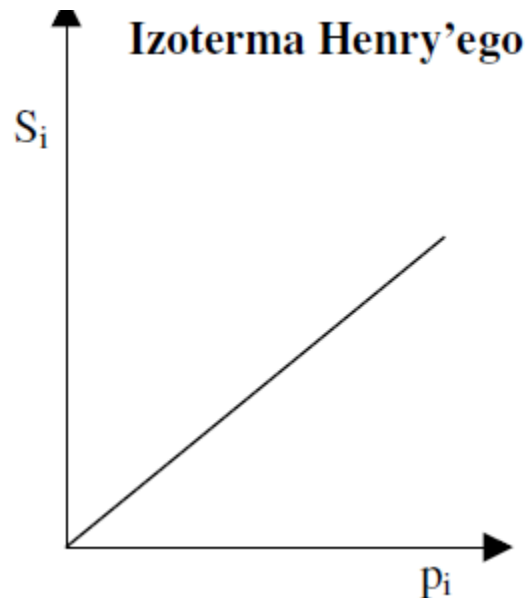
P – współczynnik permeacji

S – współczynnik sorpcji

D- współczynnik dyfuzji

Sorpcja w membranach polimerowych

- W polimerach szklistych w zakresie niskich ciśnień opisywana za pomocą prawa Henry'ego w przypadku braku oddziaływań penetranta z membraną



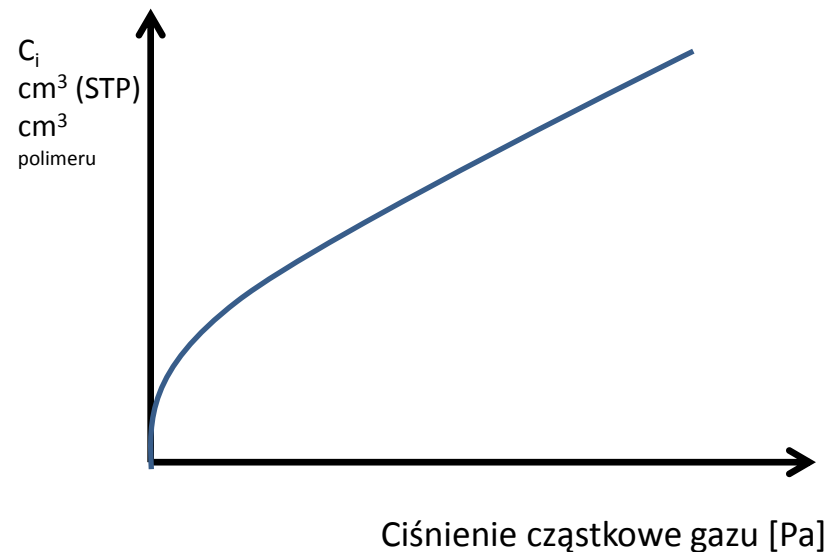
$$C = k_H p$$

C- stężenie gazu

p – ciśnienie gazu

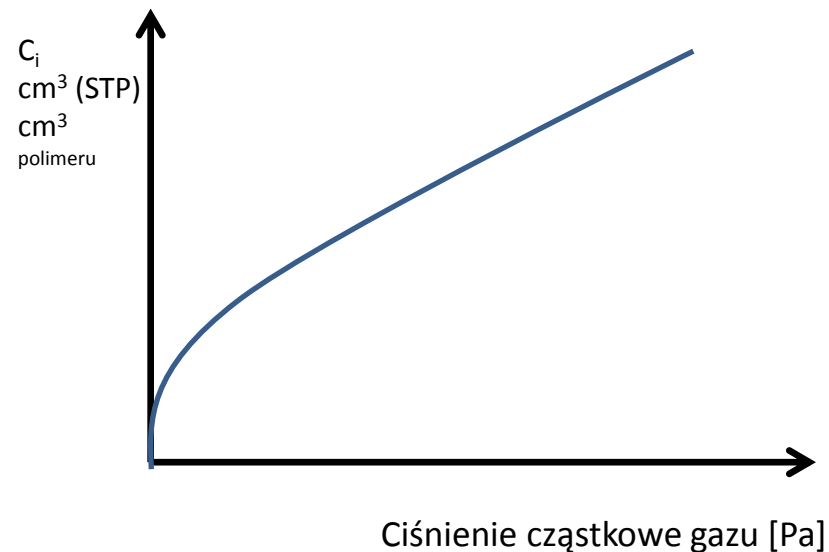
Sorpcja w membranach polimerowych

- Jeśli dyfundujący związek oddziałuje z polimerem (np. CO_2 z membraną z PET) sorpcja Henry'ego nakłada się na sorpcję Langmuira, co prowadzi do izotermy wypadkowej.



Sorpcja w membranach polimerowych

- Jeśli dyfundujący związek oddziałuje z polimerem (np. CO_2 z membraną z PET) sorpcja Henry'ego nakłada się na sorpcję Langmuira, co prowadzi do izotermy wypadkowej.



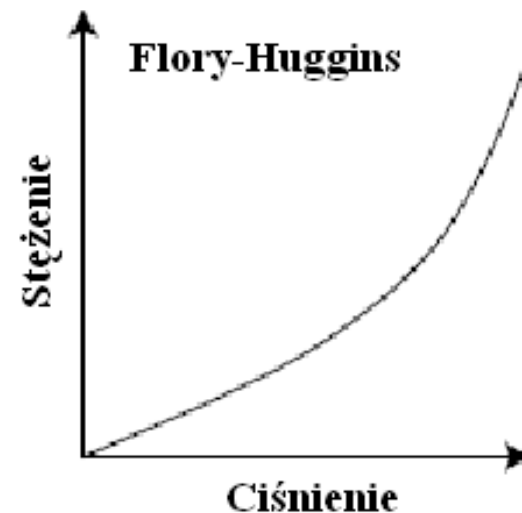
Sorpcja w membranach polimerowych

- W membranach z polimerów elastycznych sorpcja jest znacznie większa, polimer działa jak rozpuszczalnik w stosunku do związku dyfundującego.

Dla membrany kauczukowej:

Gaz	S [cm ³ cm ⁻¹ cm Hg]
H ₂	0.0050
N ₂	0.0010
O ₂	0.0015
CH ₄	0.0035
CO ₂	0.0120

Membrany polimerowe w stanie elastycznym np. silikon, kauczuk ułatwiają transport cząsteczek dużych.



Tab. 3. Współczynniki sorpcji S [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{bar}$] i dyfuzji D [$10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$] gazów w wybranych polimerach w temperaturze 298 K [6]

T_g °C	Polimer	H_2		N_2		O_2		CO_2	
		S	D	S	D	S	D	S	D
-106	Polibutadien	0,033	9,6	0,045	1,1	0,097	1,5	1,00	1,05
-72	1,4-cis-poliizopren	0,037	10,2	0,055	1,1	0,112	1,6	0,90	1,1
-46	Polichloropren	0,026	4,3	0,036	0,29	0,075	0,43	0,83	0,27
-123	Polidwumetylosiloksan	0,047	75	0,081	15	0,126	25	0,43	15
-120	Polietylen	-	-	0,025	0,10	0,047	0,17	0,43	0,12
-115	Poli(tereftalan etylenu)	-	-	0,039	0,0014	0,069	0,0036	0,35	0,0015
100	Polistyren	-	4,4	-	0,06	0,055	0,11	0,65	0,06
80	Poli(chlorek winylu)	0,026	0,50	0,024	0,004	0,029	0,012	0,48	0,0025

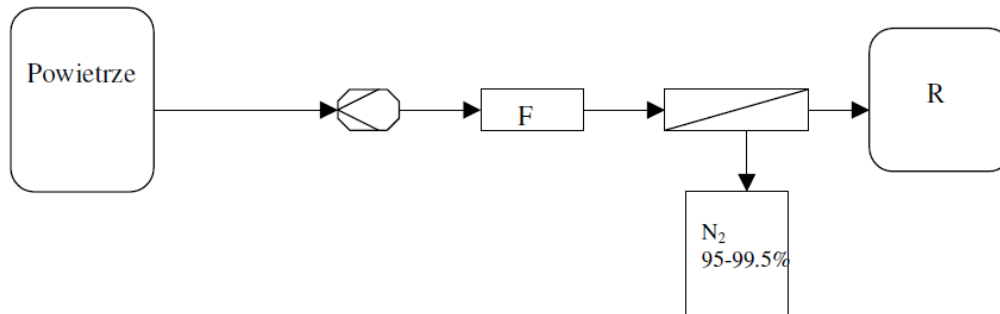
Przemysłowe zastosowania separacji gazów

- Wydzielanie azotu z powietrza

Czystość azotu 95 % - 99.99%

Firma	Materiał	Selektywność α	Współczynnik permeacji kmol/h m ² bar
A/G Technology	etyloceluloza	3-4	0.015
Du Pont Medal	poliimid	6-7	0.0058
Permea Monsanto	polisulfon	5-6	0.0018

Membrany kapilarne, moduły spiralne



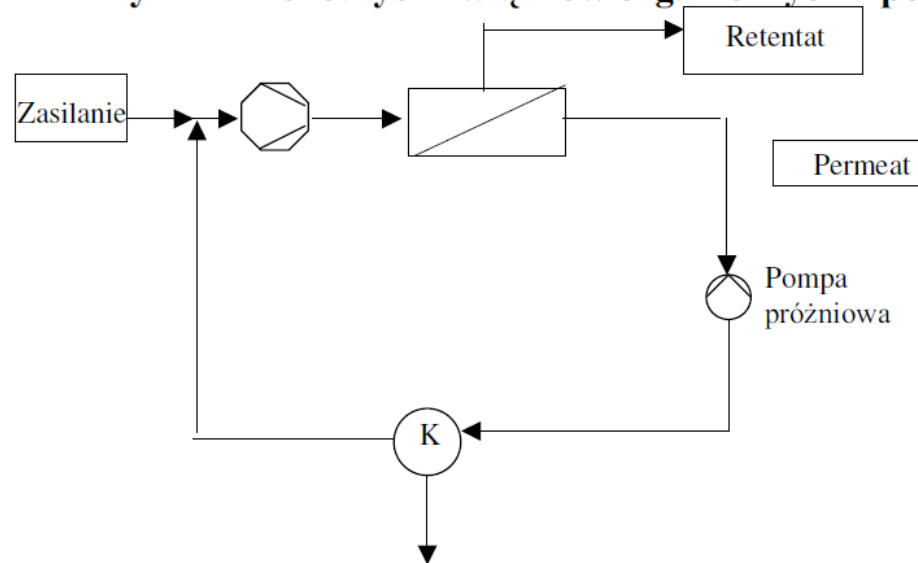
W Polsce firmy: Linde Gaz, Gaz-Pol tlen azot, argon i gazy szlachetne otrzymują z powietrza metodą separacji membranowej.

Zastosowanie azotu:

- w przemyśle spożywczym
- w przemyśle metalowym
- w przemyśle chemicznym
- w wydobywaniu ropy naftowej i gazu ziemnego
- w okrętownictwie
- w lotnictwie

Przemysłowe zastosowania separacji gazów

Odzyskiwanie lotnych związków organicznych z powietrza



Membrany polisulfonu lub polieterosulfonu (warstwa nośna) i polidimetylosiloksanu (warstwa aktywna).

I instalacja przemysłowa w Monachium 1989 w hurtowni paliw, pierwsze zastosowanie na stacji benzynowej w Lübeck 1993 odzyskiwanie par benzyny w 90 – 95%.

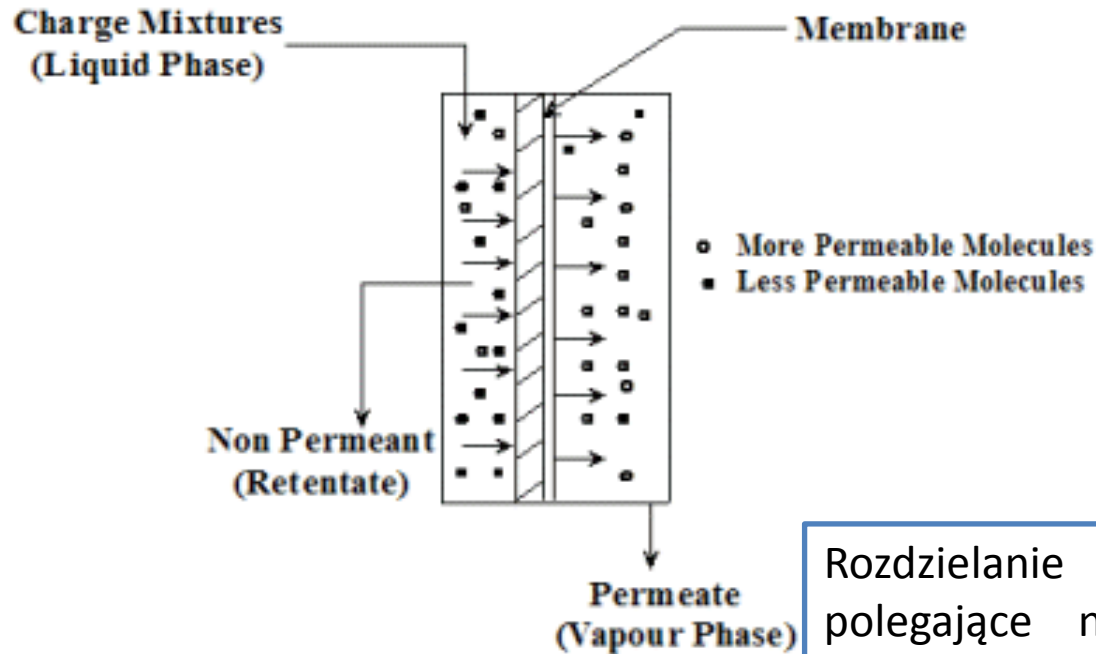
Przemysłowe zastosowania separacji gazów

Wzbogacanie powietrza w tlen

Membrana	PO_2/PN_2	% O ₂ w permeacie
Etyloceluloza	3.4	38
Politlenek fenylenu	4	43
Poliwęglany	6	49
Poliimidy	10	57

Zastosowanie medycyna (40%), przemysł chemiczny, intensyfikacja spalania.

Perwaporacja (ang. Pervaporation) PV



Rozdzielanie mieszanin ciekłych polegające na przemianie fazowej i stopnia z transportem masy przez nieporowatą liofilową membranę. Rozdział nie zależy od równowagi ciec – para.

Perwaporacja (ang. Pervaporation) PV

Sposoby prowadzenia:

- Perwaporacja próżniowa
- Perwaporacja z gazem nośnym
- Perstrakcja permeat rozcieńczany cieczą obojętną

