

Membrany z polidimetylosiloksanów, polisiloksanouretanów i poli(tlenku fenylenu) do separacji gazów i perwaporacji

Wiesław Capała^{1, *)}, Maria Zielecka¹⁾, Elżbieta Bujnowska¹⁾, Janusz Kozakiewicz¹⁾, Joanna Trzaskowska¹⁾, Izabela Ofat-Kawalec¹⁾, Zbigniew Wielgosz¹⁾, Angelika Kruzel¹⁾, Sławomir Tomzik¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.693](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.693)

Streszczenie: Przedstawiono prace nad otrzymywaniem membran z polidimetylosiloksanów (PDMS), polisiloksanouretanów i poli(tlenku fenylenu) (PPO). W początkowej fazie prac formowano symetryczne membrany gęste, a na kolejnym etapie polimerowe warstwy aktywne formowano bezpośrednio na komercyjnym, porowatym podłożu ceramicznym lub polimerowym. Membrany testowano w procesie rozdzielania modelowej mieszaniny gazowej o składzie 17 % CO₂, 5 % O₂ i 78 % N₂ oraz w procesie perwaporacji próżniowej 5 i 10 % mas. wodnego roztworu acetonu (50 °C). W procesie separacji gazów z zastosowaniem membran z PDMS i z polisiloksanouretanów uzyskano permeaty zawierające 40–60 % CO₂, w zależności od rodzaju membrany i warunków procesowych. W wypadku zastosowania membran z PPO stężenie CO₂ w permeacie wynosiło 26–35 %. Permeaty w procesie perwaporacji zawierały 50–84 % mas. acetonu, a współczynnik separacji β wynosił 20–57, w zależności od membrany i stężenia nadawy.

Słowa kluczowe: polidimetylosiloksany, polisiloksanouretany, poli(tlenek fenylenu), membrana, separacja gazów, perwaporacja.

Preparation of poly(dimethylsiloxane), poly(siloxane-urethane) and poly(phenylene oxide) membranes for gas separation and pervaporation

Abstract: Studies on the formation of poly(dimethylsiloxane) (PDMS), poly(siloxane-urethane) and poly(phenylene oxide) (PPO) membranes and their properties in gas separation and pervaporation have been presented. Dense symmetric membranes were initially formed in the early stages of the studies. In the next stage of the membrane development, active polymeric layers were cast directly on commercially obtained porous ceramic or polymer supports. The properties of the obtained membranes were then evaluated in the separation of a model gaseous mixture comprising CO₂ (17 %), O₂ (5 %) and N₂ (78 %) as well as in the vacuum pervaporation of aqueous solutions of acetone (5–10 wt %) at 50 °C. Depending on the type of membrane and process parameters, permeates containing 40–60 % CO₂ were obtained with the application of PDMS and poly(siloxane-urethane) membranes. 26–35 % CO₂ content was achieved in permeates in the case of PPO-derived membranes. The permeates obtained from pervaporation tests contained 50–84 wt % acetone, while the separation factor β was found to be between 20–57 depending on the type of membrane and the concentration of the feed.

Keywords: poly(dimethylsiloxane)s, poly(siloxane-urethane)s, poly(phenylene oxide), membrane, gas separation, pervaporation.

Pod koniec XX w. priorytetem dla przemysłu stało się działanie zmierzające do radykalnego zmniejszenia energochłonności procesów technologicznych i ograniczenia ich szkodliwego wpływu na środowisko. Bezodpadowe oczyszczenie strumieni technologicznych, recykling surowców i ograniczenie zużycia energii jest możliwe m.in. dzięki zastosowaniu technik membranowych.

Większość przemysłowych aplikacji technik membra-

nowych na terenie Polski została wdrożona przez firmy zagraniczne, jednak w ciągu ostatnich kilkunastu lat zwiększa się udział rozwiązań rodzimych. Przykładami krajowych technologii są: opracowana przez Instytut Chemii Przemysłowej (IChP) technologia odzysku glikolu etylenowego ze ścieków [1, 2], wdrożona na Wydziale Tlenku Etylenu i Glikolu w PKN Orlen w Płocku oraz zaprojektowana także w IChP technologia zamknięcia obiegu wodnego w galwanizerni i odzysku cynku z wód popłucznych z ocynkowni elektrolitycznych [3]. W obu rozwiązaniach do osmozy odwróconej i nanofiltracji zastosowano zagraniczne moduły membranowe.

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: wieslaw.capala@ichp.pl

Rozwój technik membranowych jest ściśle związany z badaniami nad nowymi materiałami, pozwalającymi poszerzyć zakres rozdzielanych mieszanin. Dąży się do polepszenia parametrów separacyjno-transportowych membran oraz zwiększenia ich trwałości. Nowe materiały powinny wykazywać dużą odporność chemiczną i tolerancję temperaturową. Rozwiązania światowe wykorzystują membrany ceramiczne, metaliczne i węglowe, jednak w przemyśle ciągle dominują membrany polimerowe.

Przedmiotem niniejszego artykułu jest krótka prezentacja osiągnięć IChP w dziedzinie wytwarzania nowych membran do zastosowań w separacji gazów i perwaporacji, ze szczególnym uwzględnieniem prac prowadzonych w tej tematyce w ostatnich latach.

Wybór tego kierunku zastosowań jest zgodny z, promowaną w ostatnich latach w Europie i świecie, strategią zrównoważonego rozwoju, charakteryzującą się m.in. dążeniem do ograniczenia emisji CO₂ do środowiska. Prace nad różnymi metodami usuwania ditlenku węgla z gazów kominowych (*flue gases* – gazy spalinywe z kominów elektrowni), w tym także technikami membranowymi [4–6], nie doprowadziły dotychczas do opracowania technologii akceptowalnych ekonomicznie. Dążenie do zamykania obiegów wodnych w technologiach przemysłowych i minimalizacji wielkości strumieni odpadowych obejmuje obszar zastosowań perwaporacji do usuwania substancji organicznych z roztworów wodnych [7, 8]. W obu wymienionych kierunkach badań jest możliwe opracowanie zarówno membran, jak i technologii konkurencyjnych w stosunku do dostępnych na rynku.

USUWANIE CO₂ ZE STRUMIENI GAZOWYCH ZA POMOCĄ MEMBRAN

Na świecie prowadzi się setki prac badawczych dotyczących różnych rodzajów membran do usuwania CO₂, m.in.:

- membran zeolitowych typu SAPO, np. SAPO-34 (University of Colorado, USA) [9],
- membran z kopolimerów blokowych poli(tereftalan trimetyleny)-*block*-poli(tlenek etylenu) (PTT-*b*-PEO, GKSS, obecnie Helmholtz Centre Geesthacht, Niemcy) [10],
- membran z kopolimerów blokowych [wielkocząsteczkowy poli(tlenek etylenu)/poli(amido-*block*-eter), HMA-PEO/Pebax_2533] osadzonych na warstwach z polidimetylosiloksanu (PDMS) i poliakrylonitrylu (PAN), (The Peter Cook Centre for CCS Research, Australia) [11],
- membran typu *mixed matrix* na bazie polibenzo-dioksanu (PIM-1) poddanego obróbce alkoholami, aminami i innymi związkami, np. [12],
- membran metaloorganicznych z MgMOF-74 (University of Amsterdam, Holandia) [13],
- kontaktorów membranowych z różnych polimerów do sorpcji CO₂ z zastosowaniem rozmaitych rozpuszczalników (m.in. Politechnika Warszawska) [14].

W Polsce podobną tematyką zajmuje się m.in. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Gliwicach: opracowało formowanie membran z aromatycznych poliimidów [15] (we współpracy z Politechniką Warszawską), amidoimidów [16], kopolimerów z polietylenem i octanu winylu [17] oraz kopolimerów butadienowo-akrylonitrylowych [18]. Membrany do separacji gazów (odzysk helu), formowane na drodze pokrywania różnymi polimerami włókien polipropylenowych (prod. polskiej firmy Polymemtech), opracowywano na Politechnice Warszawskiej [19]. Badacze z IChP uczestniczyli w testowaniu membran z poliwinylaminy (PVAm) w skali wielkolaboratoryjnej i pilotowej w ramach międzynarodowego Projektu Ramowego Nanoglowa dotyczącego usuwania CO₂ z gazów kominowych techniką membranową [20].

Obecnie najbardziej zaawansowaną membranową technologią usuwania CO₂ dysponuje firma MTR, od lat 90. ub. wieku producent komercyjnych modułów spiralnych z membranami perwaporacyjnymi z PDMS do usuwania lotnych związków organicznych z roztworów wodnych i rozdzielania mieszanin węglowodorów oraz wydzielania monomerów z mieszanin posyntezyzowanych. Po 2000 roku firma MTR zajęła się też technologią perwaporacyjnego odwadniania alkoholi oraz membranowej separacji gazów, w tym usuwania CO₂ z gazów kominowych. Opatentowała membrany hydrofilowe POLARISTM oraz technologię usuwania CO₂ z zastosowaniem tych membran. W ciągu kilku lat firma prowadziła prace wielkolaboratoryjne na boczniku o mocy 0,05 MW [21]. Obecnie prowadzone są badania pilotowe (skala 1 MW) z wykorzystaniem ww. technologii.

PERWAPORACJA

Głównym przemysłowym zastosowaniem perwaporacji jest odwadnianie alkoholi i innych rozpuszczalników, z wykorzystaniem instalacji opartych przede wszystkim na hydrofilowych membranach wykonanych z PVAL/PAN [poli(alkohol winylowy)/poliakrylonitryl] firmy Sulzer Chemtech. Niewiele jest instalacji na bazie membran ceramicznych (Sulzer-Mitsui, Pervatech, Buss-SMS-Canzler). Polimerowe membrany hydrofobowe (a głównie takie polimery są badane w IChP), służące do usuwania związków organicznych z wody lub do rozdziału mieszanin organicznych, również nie są jeszcze rozpowszechnione. Przeważają rozwiązania oparte na polidimetylosiloksanach (PDMS; Sulzer, MTR, Borsig, PolyAn).

Naukowcy z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika (UMK) w Toruniu formowali membrany typu *mixed matrix* na bazie poliamidu 6 napełnianego cząstkami tlenków glinu, tytanu bądź cyrkonu i testowali je w procesie rozdziału metanolu (MeOH) z mieszanin MeOH/MTBE (MTBE – eter metylowo-*tert*-butylowy) oraz MeOH/DMC (DMC – węgiel dimetylu) [22]. Badacze z UMK we współpracy z Politechniką Wrocławską testowali komercyjne membrany z PDMS (Pervatech, Sulzer Pervap 1070) w procesach usuwania acetonu, butanolu i etanolu z wody w tech-

nologiach produkcji biopaliw [23, 24]. Na Politechnice Śląskiej są prowadzone prace nad rozdzielaniem mieszanin węglowodór/tiofen w celu zmniejszenia zawartości siarki w benzynie krakingowej [25].

PRACE NAD FORMOWANIEM MEMBRAN PROWADZONE W ICHP W LATACH 1995–2008

W ramach badań prowadzonych w Instytucie Chemii Przemysłowej nad opracowywaniem nowych materiałów, w tym nanokompozytów polimerowych, podjęto prace mające na celu optymalizację procesów syntezy polimerów pod kątem ich zastosowania do produkcji membran.

Zapoczątkowane pod koniec lat 90. ubiegłego wieku badania nad syntezą kopolimerów poli(siloksanowouretanowomocznikowych) zaowocowały w latach 2001–2005 wytworzeniem membran o dobrych właściwościach rozdzielczych [26, 27]. We współpracy z UMK w Toruniu zbadano ich właściwości separacyjne i transportowe w procesie perwaporacji wykorzystanym do usuwania benzenu, MTBE i octanu butylu z roztworów wodnych. Stwierdzono, że membrany takie przede wszystkim transportowały składnik organiczny, a membrana wykonana z kopolimeru o największym udziale grup siloksanowych (49 %) wykazywała większą selektywność niż komercyjne membrany firmy Sulzer Chemtech. We współpracy z GKSS Research Centre zbadano membrany siloksanowouretanowe w procesie separacji gazów [28]; wyznaczono idealne współczynniki przepuszczalności pojedynczych, czystych gazów: O₂, N₂, CO₂, CH₄ i *n*-C₄H₁₀ oraz rzeczywiste współczynniki selektywności *n*-C₄H₁₀/CH₄ w ich mieszaninie.

W latach 2005–2008 w Zespole Polimerów Krzemu IChP opracowano metodę syntezy polimetylosulfonosiłoksanów (PMSS) charakteryzujących się większą zdolnością jonowymienną niż polimer perfluorosulfonowy (Nafion), stosowany jako materiał membran PEM (*Proton-Exchange Membrane*) do ogniw paliwowych. Niektóre z wytworzonych membran wykazywały dostateczną stabilność, pozwalającą na otrzymanie ogniwa paliwowego standardowymi metodami.

Celem omawianych prac IChP było wytworzenie membran o właściwościach rozdzielczych umożliwiających zastosowanie ich w procesie membranowej separacji CO₂

z gazów kominowych lub/i w procesie perwaporacji do usuwania związków organicznych z roztworów wodnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Formowanie membran

Do badań wytypowano trzy grupy polimerów: poli(2,6-dimetylo-1,4-tlenek fenylenu) (PPO), polidimetylosiloksany (PDMS) i polisiloksanouretany. W latach 2013–2015 w ramach prac IChP uformowano ponad 60 rodzajów membran z PDMS, z PPO i siloksanouretanów. Początkowo były to membrany symetryczne o grubości 200–500 μm, w 2014 r. poszerzono zakres badań o wytwarzanie membran kompozytowych na płaskim, mikroporowatym podłożu ceramicznym (TAMI Industries), a w roku 2015 rozpoczęto formowanie membran kompozytowych na polietersulfonowych (PESU) suportach ultrafiltracyjnych (GE Osmonics). Prace prowadzono w skali laboratoryjnej, a wymiary arkuszy membran były na ogół zbliżone do formatu A4. Membrany formowane z PPO były węższe i miały szerokość ok. 15 cm. Testy właściwości rozdzielczych wytworzonych membran prowadzono na skonstruowanych w IChP stanowiskach laboratoryjnych do badań procesów separacji membranowej.

Membrany z PPO

Folie membranowe formowano z rozpuszczonego w chloroformie poli(2,6-dimetylo-1,4-tlenku fenylenu) o symbolach PPO253, PPOF1, PPOF2.

Polimery otrzymywano w reakcji polikondensacji 2,6-ksylenolu w obecności układu katalitycznego CuO/morfolina, w środowisku HBr (48 %). Stosunki reagentów i rozpuszczalników użytych w reakcji polimeryzacji oraz podstawowe wielkości charakteryzujące otrzymane polimery przedstawia tabela 1.

Kompleks katalityczny otrzymano w reakcji tlenku miedzi(II) (CuO) ze stężonym wodnym roztworem HBr. Produkt reakcji rozpuszczano w alkoholu, po czym dodawano morfolinę. 2,6-Ksylenol, rozpuszczony w odpowiedniej ilości alkoholu i toluenu, dozowano do reaktora zawierającego roztwór kompleksu katalitycznego w alkoholu i toluenie oraz równocześnie dozowano tlen do chwili całkowitego zaniku jego po-

T a b e l a 1. Stosunki reagentów i rozpuszczalników oraz charakterystyka zsyntetyzowanego PPO użytego do formowania membran
T a b l e 1. Reactants and solvents ratios and characteristic of PPO used for the membranes formation

Polimer	Metanol % obj.	Etanol % obj.	Toluen % obj.	2,6-Ksylenol/Cu mol/mol	GLL dL/g	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PPO253	25	–	75	280	1,07	57 314	242 150	4,22
PPOF1	20	–	80	150	2,10	396 969	634 830	1,60
PPOF2	–	20	80	150	1,42	267 602	771 120	2,88

gdzie: GLL – graniczna liczba lepkościowa, dL/g; \bar{M}_n – liczbowo średni ciężar cząsteczkowy; \bar{M}_w – masowo średni ciężar cząsteczkowy. GLL – limiting viscosity number, dL/g; \bar{M}_n – number-average molecular weight; \bar{M}_w – weight-average molecular weight.

chłaniania. W celu dezaktywacji kompleksu katalitycznego i pełnego wytrącenia polimeru do reaktora wkrapiano roztwór kwasu octowego w alkoholu. Polimer odsączano, przemywano kilkukrotnie metanolem i suszono.

Folie membranowe formowano metodą wylewania roztworu PPO w chloroformie, a o grubości otrzymanej folii membranowej decydowało stężenie polimeru w rozpuszczalniku (2–5 %). Roztwór wylewano na wypoziomowaną płytę szklaną ograniczoną ramką o wymiarach 16 x 30 cm i przykrywano szklaną pokrywą. Po swobodnym odparowaniu rozpuszczalnika (przez szczeliny między ramką a pokrywą, 12 h) membranę oddzielano od szkła pod strumieniem wody, suszono przez kilka godzin w temperaturze pokojowej, a następnie w suszarce w strumieniu powietrza o temp. 40–90 °C. Otrzymano folie o grubości 20–100 µm.

Membrany polisiloksanowe

Do wytwarzania membran zastosowano kauczuki produkcji Zakładu Chemicznego Silikony Polskie Sp. z o.o w Nowej Sarzynie:

- silikony sieciowane na gorąco POLSIL®GUM (HTV),
- kauczuki silikonowe dwuskładnikowe POLASTOSIL® utwardzane w obecności katalizatora OI-1 w układzie kondensacyjnym,
- kauczuki dwuskładnikowe typu GUMOSIL®AD-1 i AD-3 utwardzane w obecności katalizatora AD/B w układzie addycyjnym.

Wiele technologii i patentów Zakładu Chemicznego Silikony Polskie Sp. z o.o. (przed laty oddziału IChP) opracowano przy udziale Instytutu. W badaniach tych zadaniem IChP był dobór optymalnych warunków formowania membran, w tym rodzaju i ilości katalizatora, rozpuszczalnika, warunków procesu sieciowania (temperatura, ciśnienie, czas) i sposobu nanoszenia membran symetrycznych lub osadzania warstw aktywnych na podłożu ceramicznym lub polimerowym.

Kauczuki POLSIL®GUM sieciowano pod ciśnieniem 15 MPa, po wstępnym prasowaniu na zimno, w ciągu 10 min w temp. 135 °C, po dodaniu 1,5 % mas. nadtlenu 2,4-dichlorobenzoiłu w postaci 50 % pasty w oleju silikonowym. Otrzymano folie membranowe o średniej grubości 300–400 µm.

Kauczuki dwuskładnikowe miesza się z środkiem sieciującym bezpośrednio przed procesem sieciowania. W zależności od budowy chemicznej polimeru i zastosowanego układu sieciującego rozróżniamy dwa typy sieciowania wpływające na właściwości otrzymanych membran: kondensacyjny i addycyjny [29].

Sieciowanie kondensacyjne polega na reakcji kondensacji grup silanolowych polidimetylosiloksanolu z alkoksylanem jako środkiem sieciującym w obecności katalizatora. Użyte katalizatory zawierały silanolany cynoorganiczne zdolne do bezpośredniej, niezależnej od ilości wody, kondensacji z grupami silanolowymi łańcucha polidimetylosiloksanolowego. W reakcji wydziela się alkohol, co ujemnie wpływa na właściwości otrzymanej membrany, gdyż powo-

duje skurcz materiału po usieciowaniu wynoszący 0,1–1,0 %.

Zjawisko to nie występuje w wypadku kauczuków sieciowanych addycyjnie. Reakcja sieciowania polega na addycji grupy Si-H z polimetylowodorosiloksanu do grupy winylowej polimetylowinylosiloksanu. Reakcja ta przebiega w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej w obecności katalizatora, najczęściej platynowego, bez wydzielania produktów ubocznych.

Próbki membran sieciowanych kondensacyjnie i addycyjnie otrzymywano w wyniku dokładnego wymieszania składników kompozycji, odpowietrzenia pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie wylania na roboczą folię podkładową i rozprowadzenia aplikatorem o szczelinie 0,2 mm. W wybranych próbach GUMOSIL® rozpuszczano w toluenie. Membrany z siloksanów sieciowanych w układzie kondensacyjnym bądź addycyjnym były cieńsze niż membrany z siloksanów sieciowanych na gorąco i w początkowej fazie badań miały grubość 140–320 µm.

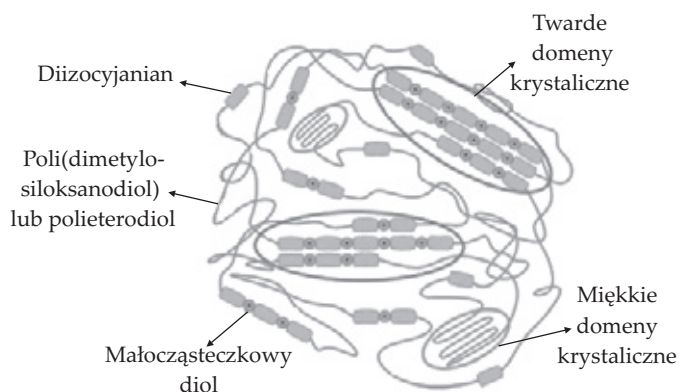
Membrany z siloksanów sieciowanych na gorąco wykazywały mniejszą selektywność niż membrany sieciowane kondensacyjnie albo addycyjnie. Miały też inne wady – największą nierównomierność grubości w obrębie pojedynczej membrany (różnica do 200 µm), powodującą trudności w doszczelnieniu membrany w komorze testowej, oraz największą ilość niejednorodności strukturalnych. Czynnikiem decydującym o zakończeniu prac nad tymi materiałami były trudności związane z formowaniem membran kompozytowych na podłożach ceramicznych lub polimerowych wynikające z konieczności stosowania wysokiego ciśnienia i temperatury niezbędnych do usieciowania, przy ograniczonej odporności podłoża. Podczas prób rozdziału gazów (ciśnienie nadawy 0,3 MPa) membrany usieciowane kondensacyjnie i addycyjnie nie wykazały istotnych różnic właściwości separacyjno-transportowych. W kolejnych testach w warunkach wyższych wartości ciśnienia nadawy (0,5–0,7 MPa) stwierdzono, że membrany sieciowane kondensacyjnie tracą szczelność w komorze membranowej.

Na kolejnym etapie prac skoncentrowano się więc na membranach sieciowanych addycyjnie. Zmniejszono grubość formowanych membran symetrycznych do 65 µm; warstwy aktywne z PDMS, osadzone bezpośrednio na podłożach ceramicznych, miały grubość 30 µm, natomiast na suportach polimerowych – 15, 19 i 45 µm.

Membrany z polisiloksanouretanów*)

Łańcuch polisiloksanouretanów jest zbudowany z naprzemiennych sekwencji segmentów elastycznych tworzonych przez użyty makrodiol oraz segmentów sztywnych, będących produktem reakcji diizocyjanianu z małącząsteczkowym diolem {rys. 1 zaadaptowany z pracy A. Saralegi [30], dodano poli(dimetylosiloksanodiol)}.

*) Ta grupa polimerów, nazywana ogólnie polisiloksanouretanami, obejmuje także polisiloksanomoczniki i polisiloksanouretanomoczniki.



Rys. 1. Schemat mikrostruktury poliuretanu/polisiloksanouretanu

Fig. 1. Schematic representation of polyurethanes/poly(siloxane-urethane) microstructure

Do wytworzenia membran wykorzystywano wodne dyspersje polisiloksanouretanomoczników o strukturze zbliżonej do przedstawionej na rys. 1, z udziałem dodatkowo ugrupowań jonowych, wprowadzanych na drodze reakcji diizocyjanianu z jednym z dioli – dihydroksykwasem – i następnego zobojętniania otrzymanego prepolimeru zawierającego grupy karboksylowe aminą trzeciorzędową [31]. W syntezach stosowano izofofonodiizocyjanian, kwas 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowy oraz poli(dimetylosiloksanodiol) (Tegomery H-Si, Goldschmidt) i PTMG (politetrahydrofuran, BASF, Sigma-Aldrich) o różnym ciężarze cząsteczkowym. Dodatkowo, w wypadku wybranych dyspersji, do syntezy użyto silikonowoakrylowego nanonapełniacza hybrydowego typu *core-shell* NP 360 BR w ilości 1 % mas. w przeliczeniu na masę suchej membrany. Grupy COOH w prepolimerze zobojętniano jednofunkcyjną trietyloaminą (TEA) albo dwufunkcyjną trzeciorzędową *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminą (TMEDA). Na drodze odpowiedniego doboru rodzaju polioliu lub ich mieszaniny regulowano zawartość miękkich segmentów polisiloksanowych w zsyntetyzowanych dyspersjach.

Membrany formowano z zsyntezowanych wodnych dyspersji silikonouretanowych z dodatkiem 3 % mas. (w odniesieniu do masy dyspersji) środka sieciującego CL-467 (wielofunkcyjny azorydynowy środek sieciujący) w postaci 25 % roztworu wodnego. Przed naniesieniem dyspersje odpowietrzano w warunkach próżni, a w wybranych wypadkach stosowano środek odpieniający (BYK093). Dyspersje z dodatkiem środka sieciującego nanoszono na odłuszczone płytki szklane, podłoża ceramiczne lub polimerowe, po czym umieszczano w suszarce powietrznej w temp. 25 °C i sezonowano przez 48 h. Otrzymane membrany przemywano wodą destylowaną, a następnie sezonowano w temperaturze pokojowej w ciągu 24–48 h.

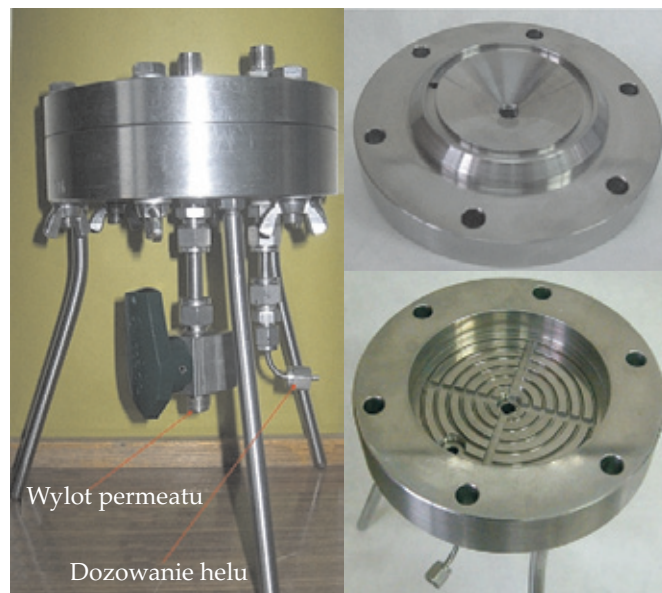
Średnia grubość symetrycznych membran polisiloksanouretanowych mieściła się w przedziale 160–300 μm. Przeprowadzono udane próby depozycji se-

lektywnego materiału polimerowego na komercyjnych podłożach ceramicznych i polimerowych (UF-PES-20). Uzyskane w ten sposób trwałe membrany kompozytowe charakteryzowały się większą równomiernością warstwy selektywnej niż formowane wcześniej membrany symetryczne.

Badania właściwości separacyjno-transportowych membran

Separacja gazów

W badaniach separacji gazów wykorzystywano dwie komory membranowe – komorę firmy Sulzer Chemtech (krążki membran polimerowych o średnicy 16 cm i powierzchni czynnej ok. 180 cm²) i komorę membranową (rys. 2) zaprojektowaną w IChP (membrany polimerowe i ceramiczne o średnicy 9 cm i powierzchni czynnej 55 cm²).

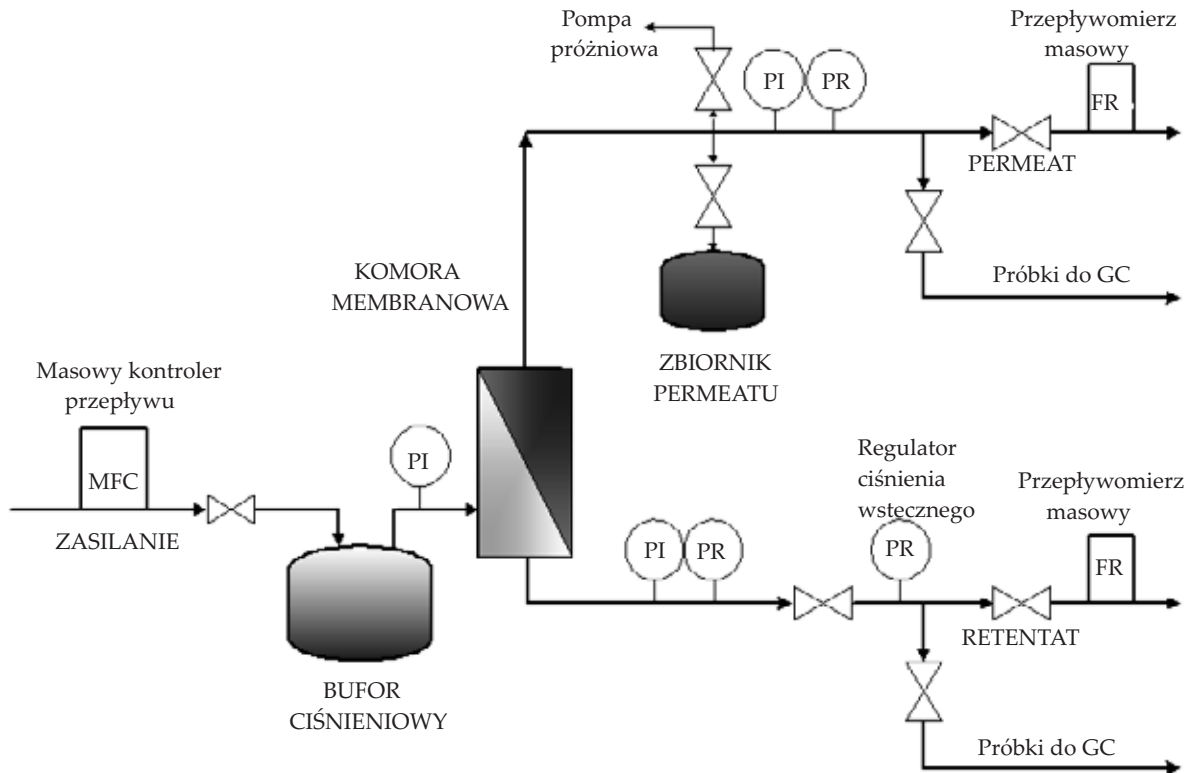


Rys. 2. Zaprojektowana w IChP komora testowa do membranowej separacji gazów i perwaporacji

Fig. 2. The Industrial Chemistry Research Institute (ICRI) test cell for membrane gas separation and pervaporation

Komorę firmy Sulzer zaadaptowano do potrzeb prowadzonych badań procesu separacji gazów – umieszczono w niej dyfuzor do wielokierunkowego dozowania nadawy. Szczelność komór sprawdzano za pomocą dozowanego czystego CO₂, a także przy użyciu folii nieprzepuszczalnej dla gazów. Schemat instalacji badawczej przedstawia rys. 3, a jej zdjęcie – rys. 4.

Strumień surowca doprowadzany od strony nadawy do powierzchni membrany był na niej rozdzielany na permeat i retentat. Po ustaleniu się warunków procesowych (ciśnienia i przepływów strumieni) strumienie permeatu i retentatu kierowano do przyłączonego bezpośrednio chromatografu gazowego VARIAN 450 w celu oznaczania stężeń składników. Chromatograf był



Rys. 3. Schemat instalacji laboratoryjnej IChP do badań membranowej separacji gazów
 Fig. 3. Scheme of the ICRI laboratory set-up for membrane gas separation

wyposażony w podwójny detektor TCD, dwie kolumny Select Permanent Gases/CO₂ i dwie pętle, co umożliwiło równoczesne oznaczanie dwóch próbek gazowych.

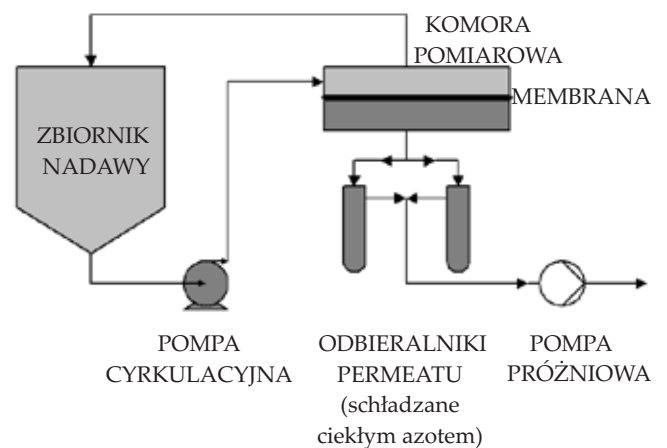
Do analizy wybrano 40 reprezentatywnych próbek membran użytych w procesie rozdzielania mieszaniny gazowej o składzie 17 % CO₂, 5 % O₂ i 78 % N₂, symulującym usuwanie CO₂ z gazów kominowych z elektrowni na paliwa stałe. Stosowano trzy ciśnienia nadawy: 0,3; 0,5 i 0,7 MPa, permeat odbierano pod ciśnieniem atmosferycznym. Strumień dozowanej nadawy utrzymywano w zakresie 280–1130 cm³/min, tak aby przepływ permeatu stanowił mniej niż 1 % przepływu nadawy.



Rys. 4. Stanowisko laboratoryjne IChP do badań procesu separacji gazów (GC online)
 Fig. 4. The ICRI laboratory test rig for membrane gas separation (GC online)

Perwaporacja

W ramach prac prowadzonych w IChP zbadano proces perwaporacji, w którym zastosowano dwie symetryczne membrany uformowane z PDMS i trzy symetryczne membrany siloksanouretanowe. Testy prowadzono na stanowisku wyposażonym w komorę Sulzera (rys. 5). Roztwór nadawy, termostatowany w temp. 50 °C, recyrkulował w obiegu zamkniętym (ciśnienie atmosferyczne), permeat odbierano pod ciśnieniem 2 hPa abs. naprzemiennie do dwóch odbieralników. Testowano rozdział wodnych roztworów acetonu o stężeniu ok.



Rys. 5. Schemat instalacji laboratoryjnej IChP do badań perwaporacji
 Fig. 5. Scheme of the ICRI pervaporation set-up

5 i 10 % mas., a wyniki porównano z wynikami badań własnych rozdziału takich mieszanin za pomocą membran komercyjnych.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Usuwanie CO₂ z mieszanin gazów

W wypadku zastosowania membran polidimetylosiloksanowych i siloksanowouretanowych (symetrycznych i kompozytowych) stwierdzono wyraźne rozdzielanie mieszaniny nadawy; otrzymano permeaty o zawartości CO₂ od 40 % (0,3 MPa) do 60 % (0,7 MPa). Rysunki 6 i 7 przedstawiają efekt rozdziału przy użyciu reprezentatywnych membran:

- mem547 ceramika – membrana siloksanowouretanowa na suporcie ceramicznym TAMI,
- mem571 – membrana symetryczna siloksanowouretanowa,
- mem565+1% – membrana symetryczna siloksanowouretanowa z dodatkiem 1 % mas. NP 360 BR,
- MEM8 – membrana symetryczna z PDMS.

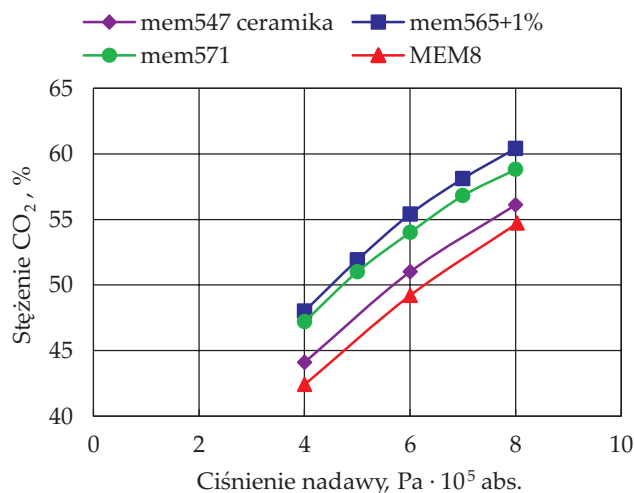
W niniejszych badaniach strumień cząstkowy $J_{CO_2,p}$ obliczano ze wzoru (1) na podstawie zmierzonych wartości natężenia przepływu permeatu $[q_p, m^3 (STP)/h]$ i ułamka molowego CO₂ w permeacie (obliczonego na podstawie analizy GC) ($x_{CO_2,p}$) oraz powierzchni membrany (A, m^2).

$$J_{CO_2,p} = (q_p \cdot x_{CO_2,p}) / A \quad (1)$$

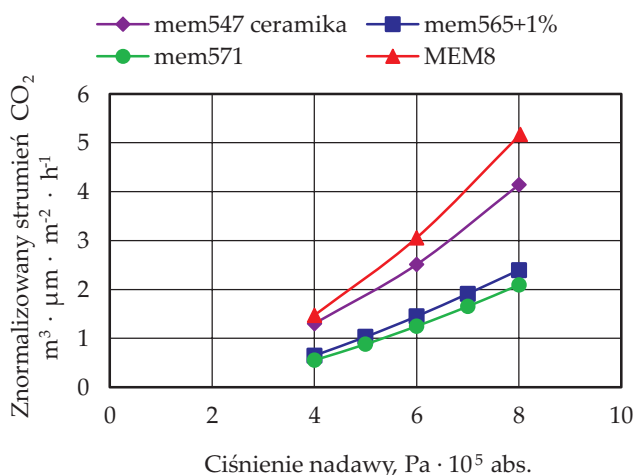
W celu porównania właściwości transportowych membran o różnej grubości strumień cząstkowy $J_{CO_2,p}$ znormalizowano w wyniku pomnożenia jego wartości przez grubość (l) danej membrany (2) (obliczone wartości zamieszczono na rys. 7). Strumień znormalizowany wyrażono w $(m^3 (STP) \cdot \mu m)/(m^2 \cdot h)$.

$$J_{norm} = J_i \cdot l \quad (2)$$

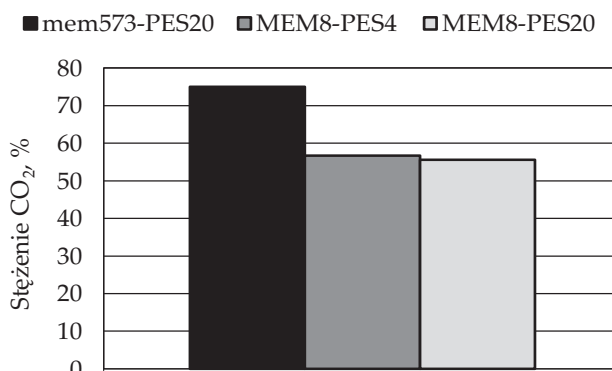
Membrany siloksanowouretanowe uformowane przy użyciu silikonowoakrylowego modyfikatora hybrydowego NP 360 BR wykazywały największą selektywność, natomiast membranę z PDMS (MEM8) cechowały gorsze właściwości separacyjne niż pozostałe badane membrany. Największy znormalizowany strumień CO₂ uzyskano w wypadku membrany z PDMS, a najmniejszy w wypadku symetrycznych membran siloksanowouretanowych. Na podstawie analizy wyników prac prowadzonych w latach 2013–2015 stwierdzono, że najlepszymi właściwościami separacyjnymi charakteryzuje się membrana siloksanowouretanowa osadzona na podłożu UF-PES-20, za jej pomocą uzyskiwano permeaty o zawartości ok. 75 % CO₂. Membrany z naskórkim PDMS: MEM8-PES4 i MEM8-PES20 pozwalały na otrzymanie permeatów o stężeniu 56 % CO₂. W próbach separacji gazów prowadzonych z zastosowaniem tych membran wartości natężenia strumienia permeatu (przy ciśnieniu nadawy



Rys. 6. Zależność stężenia CO₂ w permeacie od ciśnienia nadawy
Fig. 6. CO₂ concentration in permeate vs feed pressure



Rys. 7. Zależność znormalizowanego strumienia CO₂ (permeat) od ciśnienia nadawy
Fig. 7. Normalized flux of CO₂ (permeate) vs feed pressure



Rys. 8. Stężenie CO₂ w permeatach uzyskanych przy użyciu membran osadzonych na suporcie UF-PES; ciśnienie nadawy 0,7 MPa
Fig. 8. Concentration of CO₂ in permeates for membranes cast on UF-PES support for feed pressure 0.7 MPa

mniejszym niż 0,7 MPa) były mniejsze niż 0,5 cm³/min, co uniemożliwiało prawidłowy pobór próbek do analizy chromatograficznej. Z tego względu badania membran osadzonych na wspomnianych suportach wykonano jedynie przy ciśnieniu nadawy 0,7 MPa (rys. 8).

W wyniku separacji z zastosowaniem membran uformowanych z PPO uzyskano permeaty o zawartości 26–35 % CO₂ (ok. 2-krotnie więcej niż w surowcu), przy czym zaobserwowano niewielką zależność składu permeatu od ciśnienia nadawy.

Usuwanie acetonu metodą perwaporacji

Współczynnik separacji β w perwaporacji jest definiowany jako iloraz stosunku ułamków masowych składników permeatu do stosunku ułamków masowych składników w nadawie (indeks A określa składnik przenoszony preferencyjnie).

$$\beta = \frac{x_A''/x_B''}{x_A'/x_B'} \quad (3)$$

Zawartość acetonu w permeatach uzyskanych przy użyciu membran uformowanych z PDMS wynosiła 65–84 % mas. Wartości te były zbliżone do wartości uzyskanych za pomocą membrany komercyjnej PERVAP-1060 lub nieco od nich większe. Wartości współczynnika separacji β membran z PDMS mieściły się w przedziale 35–57, podczas gdy współczynnik β membrany PERVAP-1060 w przedziale 28,5–36,0. Stężenia acetonu w permeatach otrzymanych z zastosowaniem membran siloksanowouretanowych wynosiły 50–75 % mas., a wartości β ok. 20 (tabela 2).

Stwierdzono też, że po 3 dniach prowadzenia procesu (z przerwami nocnymi) lub po powtórny przeprowadzeniu próby membrany siloksanowouretanowe nie utrzymują szczelności w komorze, co wynika ze zmniejszenia ich średnicy o 1–3 mm.

Strumienie permeatu uzyskane przy użyciu membran formowanych w IChP były 10-krotnie mniejsze niż otrzymane przy użyciu membran komercyjnych, co wy-

T a b e l a 2. Właściwości membran w procesie perwaporacji – przykłady

T a b l e 2. Properties of membranes in pervaporation process – examples

Membrana	Stężenie acetonu w nadawie % mas.	Stężenie acetonu w permeacie, % mas.	Współczynnik separacji β
MEM8 (PDMS)	8–9	78–84	35–54
MEM8 (PDMS) mem456	4	65–71	43–57
siloksanowouretanowa	10	71–75	22
PERVAP-1060	8	77–80	30–36
PERVAP-1060*)	5	60	28,5

*) Dane producenta.

*) Data provided by producer.

nikało z wielokrotnie większej ich grubości. Największy strumień acetonu otrzymano z zastosowaniem membrany uformowanej z PDMS – MEM8 (maks. 160 g/m² · h, nadawa – 10 % mas. acetonu).

PODSUMOWANIE

Obecnie w IChP są prowadzone prace nad minimalizacją grubości wytwarzanych membran, a także nad formowaniem membran kompozytowych z PDMS na podłożach mikroporowatych, głównie polimerowych, z wykorzystaniem krajowego prepolimeru GUMOSIL®AD produkcji Silikonów Polskich.

LITERATURA

- [1] Pat. PL 186 722 (2003).
- [2] Porębski T., Tomzik S., Ratajczak W.: *Przemysł Chemiczny* **2002**, 81, 803.
- [3] Porębski T., Tomzik S., Ratajczak W. i in.: *Polish Journal of Chemical Technology* **2007**, 9, 90.
- [4] Yave W., Car A., Peinemann K.-V.: *Journal of Membrane Science* **2010**, 350, 124.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.12.019>
- [5] Olajire A.A.: *Energy* **2010**, 35, 2610.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030>
- [6] Favre E.: *Chemical Engineering Journal* **2011**, 171, 782.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.010>
- [7] Shao P., Huang R.Y.M.: *Journal of Membrane Science* **2007**, 287, 162.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.043>
- [8] Kujawa J., Cerneaux S., Kujawski W.: *Journal of Membrane Science* **2015**, 474, 11.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.054>
- [9] Li S., Fan Ch.Q.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 4399.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie902082f>
- [10] Yave W., Car A., Funari S.S. i in.: *Macromolecules* **2010**, 43, 326. <http://dx.doi.org/10.1021/ma901950u>
- [11] Fu Q., Halim A., Kim. J. i in.: *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 13 769.
<http://dx.doi.org/10.1039/C3TA13066E>
- [12] Budd P.M., McKeown N.B., Ghanem B.S. i in.: *Journal of Membrane Science* **2008**, 325, 851.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.09.010>
- [13] Krishna R., van Baten J.M.: *Journal of Membrane Science* **2011**, 377, 249.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.001>
- [14] Szwast M.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* **2013**, 52, 485.
- [15] Sava I., Chisca S., Wolinska-Grabczyk A. i in.: *Polymer International* **2015**, 64, 154.
<http://dx.doi.org/10.1002/pi.4796>
- [16] Grabiec E., Schab-Balcerzak E., Wolińska-Grabczyk A. i in.: *Polymer Journal* **2011**, 43, 621.
<http://dx.doi.org/10.1038/pj.2011.28>
- [17] Wolinska-Grabczyk A., Kubica P., Jankowski A.: *Journal of Membrane Science* **2013**, 443, 227.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.057>
- [18] Wolińska-Grabczyk A., Jankowski A.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 2690.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.34314>
- [19] Szwał M., Zalewski M., Nikpour R., Sobczak A.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* **2014**, 4, 304.
- [20] Sandru M., Kim T.J., Capala W. i in.: *Energy Procedia* **2013**, 37, 6473.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.577>
- [21] Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R.: *Journal of Membrane Science* **2010**, 359, 126.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041>
- [22] Kopeć R., Meller M., Kujawski W., Kujawa J.: *Separation and Purification Technology* **2013**, 110, 63.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.007>
- [23] Niemistö J., Kujawski W., Keiski R.L.: *Journal of Membrane Science* **2013**, 434, 55.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.047>
- [24] Kujawski J., Rozicka A., Bryjak M., Kujawski W.: *Separation and Purification Technology* **2014**, 132, 422.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.047>
- [25] Rychlewska K., Konieczny K., Bodzek M.: *Archives of Environmental Protection* **2015**, 41, 3.
<http://dx.doi.org/10.1515/aep-2015-0013>
- [26] Kozakiewicz J.: *Progress in Organic Coatings* **1996**, 27, 123.
[http://dx.doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00527-7](http://dx.doi.org/10.1016/0300-9440(95)00527-7)
- [27] Czerwiński W., Ostrowska-Gumkowska B., Kozakiewicz J. i in.: *Desalination* **2004**, 163, 207.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90191-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90191-9)
- [28] Gomes D., Peinemann K.-V., Nunes S.P. i in.: *Journal of Membrane Science* **2006**, 281, 745.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.002>
- [29] Zielecka M., Bujnowska E.: *Progress in Organic Coatings* **2006**, 55, 160.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.012>
- [30] Saralegi A., Rueda L., d'Aras B.F. i in.: *Polymer International* **2013**, 62, 109.
<http://dx.doi.org/10.1002/pi.4330>
- [31] Kozakiewicz J.: *Polimery* **2015**, 60, 525.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.525>

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego w Warszawie

opracował ogólnokrajową

BAZĘ APARATURY DO OKREŚLANIA CHARAKTERYSTYKI I PRZETWÓRSTWA POLIMERÓW

będącej w posiadaniu uczelni, instytutów PAN i instytutów badawczych.

Baza jest wyposażona w funkcje umożliwiające wyszukiwanie wg zadanych parametrów: nazwy, typu lub modelu aparatu, roku produkcji, producenta, charakterystyki parametrów technicznych, zastosowania do badań, lokalizacji, słów kluczowych, sposobu wykonywania badań, numerów norm, wg których prowadzi się badania, oraz adresu i kontaktu z osobą odpowiedzialną za dany aparat. Baza jest ciągle uaktualniana.

Dostęp do danych i wyszukiwanie informacji w bazie jest bezpłatne.

Instytucje i firmy zainteresowane zamieszczeniem w bazie informacji o posiadanej aparaturze prosimy o przesłanie danych na adres polimery@ichp.pl

aparaturapolimery.ichp.pl