

## MEMBRÁNOVÉ DĚLENÍ SMĚSÍ PLYNŮ A PAR: PRAXE

MILAN ŠÍPEK, KAREL FRIESS  
a VLADIMÍR HYNEKÚstav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická  
v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: milan.sipek@vscht.cz

Došlo 1.4.03, přepracováno 18.6.03, přijato 24.6.03.

Klíčová slova: separační faktor, propustnost plynů a par, membránové separace

## Obsah

1. Úvod
2. Výběr separační membrány
3. Průmyslové dělení směsí plynů nebo par
  - 3.1. Separace vodíku
  - 3.2. Separace helia
  - 3.3. Separace oxidu uhličitého
  - 3.4. Dělení vzduchu
  - 3.5. Separace par organických látek
4. Závěr

## 1. Úvod

Obsahem tohoto přehledného článku je praktické použití polymerních membrán pro dělení směsí plynů a par.

V předchozím přehledném článku zabývajícím se teoretickými aspekty membránového dělení směsí plynů a par nepodstatnými membránami bylo uvedeno, že dělicí schopnost (selektivitu) membrány lze kvantitativně vyjádřit ideálním separačním faktorem  $\alpha_{ij}$ , který je poměrem koeficientů propustnosti (permeability)  $P$  jednotlivých plynných nebo parních složek dělené směsi<sup>1</sup>

$$\alpha_{ij} = \Gamma_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad i \neq j \quad (1)$$

K posouzení separačních vlastností membrány je tedy nutné znát hodnoty koeficientů propustnosti jednotlivých plynů (nebo par) skrze danou polymerní membránu, které udávají množství plynu (par) v molech nebo  $\text{m}^3$  za standardních podmínek (STP – teplota  $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ , tlak  $p = 101,325 \text{ kPa}$ ), prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času při jednotkovém gradientu tlaku a tento koeficient má tudíž rozměr  $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$  nebo  $(\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$ .

Je nutné podotknout, že jednotlivé složky směsi vzájemně ovlivňují propustnost membránou, proto separační faktor vy-

počtený na základě koeficientů propustnosti čistých složek podle (1) nemusí vyjadřovat skutečnou selektivitu membrány.

Jelikož koeficient propustnosti  $P$  je součinem difuzního koeficientu  $D$  a koeficientu rozpustnosti (sorpce)  $S$  (cit.<sup>1,2</sup>)

$$P = D S \quad (2)$$

můžeme ideální separační faktor polopropustné membrány vyjádřit také vztahem

$$\alpha_{ij} = \left( \frac{D_i}{D_j} \right) \left( \frac{S_i}{S_j} \right) \quad i \neq j \quad (3)$$

Separací faktor je tedy součinem dvou faktorů – difuzivního faktoru  $(D_i/D_j)$  a rozpustnostního faktoru  $(S_i/S_j)$ . Difuzivní faktor jako podíl difuzních koeficientů dvou plynů (par) vyjadřuje selektivitu membrány související s rozdílnou difuzivitou pronikajících molekul různé velikosti, rozpustnostní faktor jako podíl koeficientů rozpustnosti (sorpce) vyjadřuje selektivitu membrány v souvislosti s rozdílem rozpustností molekul dělených plynů (par) v membráně.

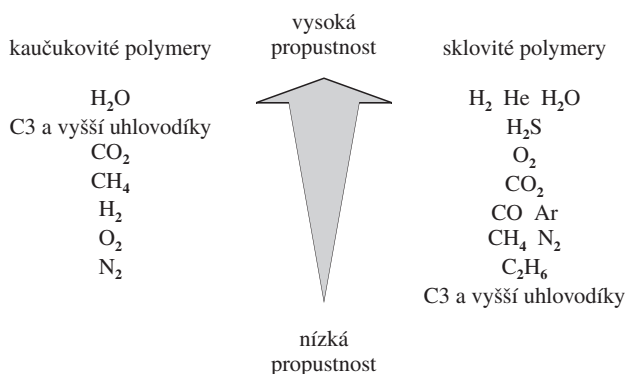
Obecně platí, že u všech polymerů je difuzivita malých molekul plynů (par) větší oproti velkým molekulám<sup>2,3</sup>. U kaučukovitých polymerů je však rozdíl v difuzivitě podstatně menší než u polymerů sklovitých. Např. v přírodním kaučuku je difuzní koeficient dusíku desetkrát vyšší než difuzní koeficient pentanu, ve sklovitém poly(vinylchloridu) je difuzní koeficient dusíku oproti pentanu vyšší stotisíckrát<sup>4</sup>. Naopak sorpční koeficienty, které souvisejí s kondenzačními vlastnostmi pronikajících molekul, vzrůstají s velikostí molekul. Proto velké molekuly např. lehce zkapalnitelných par organických látek jsou v polymerech více rozpustné než malé molekuly permanentních plynů, přičemž rozdíl v rozpustnosti těchto látek v kaučukovitých polymerech nebo ve sklovitých polymerech existuje, ale není tak markantní jako je rozdíl v jejich difuzivitách.

Oba tyto faktory, rozdílné pro sklovité a kaučukovité polymery, rozhodují o celkové selektivitě dané polymerní membrány. U sklovitých polymerů je dominující difuzivní faktor, u kaučukovitých polymerů zase rozpustnostní faktor<sup>4</sup>.

I když propustnosti plynů (par) membránou se řádově liší, jejich relativní propustnosti danou polymerní membránou se příliš nemění<sup>4,5</sup>. Proto můžeme plyny (páry) rozdělit na „dobře“ nebo „špatně“ propustné, což je pro kaučukovité i sklovité polymery znázorněno na obr. 1. Jestliže u sklovitých polymerů patří ke špatně propustným látkám uhlovodíky s  $C > 2$ , pak propustnost kaučukovitých polymerů pro tyto látky je vysoká a naopak propustnost vodíku nebo dusíku je podstatně nižší<sup>4,5</sup>.

## 2. Výběr separační membrány

Při membránovém dělení směsí plynů nebo par obecně platí, že membrána s vysokou propustností má obvykle nízkou



Obr. 1. Relativní propustnosti polymerních membrán

selektivitu. Např. kaučukovité polymery vykazují vysokou propustnost pro plyny, jejich selektivita je však nízká. Naopak sklovité polymery se vyznačují obvykle vysokou selektivitou, avšak nízkou propustností<sup>6</sup>.

Oba tyto faktory jsou rozhodující pro výběr vhodné separační membrány, která musí vykazovat dostatečnou propustnost i selektivitu.

Pro propustnost (výkon) membrány je rovněž důležitá její tloušťka a plocha, neboť propustnost membrány vzrůstá s plochou a naopak klesá s její tloušťkou<sup>6</sup>. Tloušťka membrány je však limitována mechanickými vlastnostmi, její plocha je limitována prostorovými možnostmi.

V tabulce I jsou uvedeny koeficienty propustnosti  $P$  ( $\text{m}^3(\text{STP})\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ) při 30 °C pěti technicky významných plynů skrze některé polymery vhodné pro dělení plyných směsí<sup>4,5,7,8</sup>.

V praxi se však pro dělení plyných směsí nejčastěji používají membrány vyrobené z acetátu celulózy, polysulfonů, polyamidů nebo poly[trimethyl(vinyl)silanu].

Snahou polymerních chemiků je syntéza nových nebo substituovaných polymerů, kopolymerů nebo polymerních směsí pro výrobu mechanicky i tepelně stabilních membrán s vysokou propustností i dobrými separačními vlastnostmi na bázi např. aromatických kopolyimidů, polytriazolů, polyorganofosfazenů, poly[trimethyl(vinyl)silanu] (PVMTS), substituovaných polyacetylenů např. poly[1-(trimethylsilyl)prop-1-ynu] (PTMSP) a poly(4-methylpent-2-ynu) (PMP) (cit.<sup>4,5</sup>).

### 3. Průmyslové dělení směsí plynů nebo par

V technologické praxi se pro dělení směsí plynů (par) nejčastěji používají asymetrické polymerní membrány kompozitní nebo integrální<sup>4,5</sup>. Dostatečné propustnosti membrány (výkonu) i její selektivitu je dosaženo tím, že asymetrická membrána má na povrchu neporézní separační vrstvu tloušťky 0,1–1  $\mu\text{m}$ , v případě kompozitní membrány je na porézní podložce tloušťky 50–150  $\mu\text{m}$  nanášena separační vrstva sklovitého polymeru nebo elastomeru o tloušťce 0,1–1  $\mu\text{m}$ . Dostatečné plochy separačních membrán je dosaženo tím, že jsou vyráběny ve formě dutých vláken a svazek těchto dutých vláken (řádově několik milionů) tvoří tzv. modul, který je umístěn v separátoru směsí plynů nebo par a jehož schéma je na obr. 2.

Například v separátoru firmy DuPont Permasep je 50 milionů dutých polyesterových vláken (Dakron) o vnějším průměru 32–38  $\mu\text{m}$  a vnitřním průměru 18  $\mu\text{m}$  (tzn. tloušťce stěny 14–20  $\mu\text{m}$ ), které poskytují plochu 20 000  $\text{m}^2$ .

Vyššího separačního účinku lze dosáhnout zapojením separátorů do série. Výkon separátorů je několik desítek tisíc  $\text{m}^3$  za hodinu v závislosti na počtu použitých modulů.

Někdy jsou separační membrány vyráběny ve formě plochých listů svinutých do spirálových modulů, které rovněž zajišťují dostatečně velkou plochu.

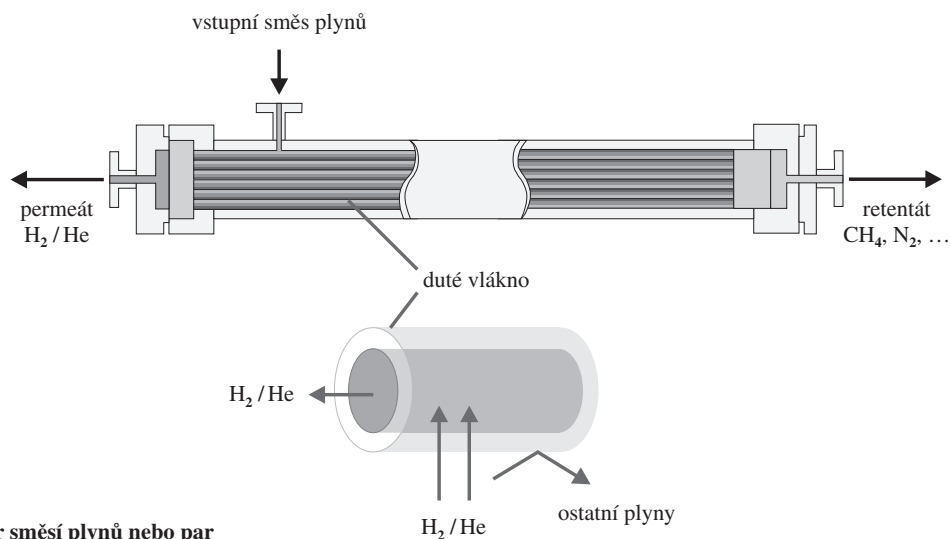
Hnací silou při dělení směsí plynů a par je gradient tlaku. Rozdíl tlaků po obou stranách membrány je někdy až 10 MPa, a proto separační membrány musí mít i dobré mechanické vlastnosti. Obtížnost dělení směsí plynů (par) závisí na složení dělené směsi. Obecně platí, že snadno lze rozdělit „dobře“ propustné plyny od plynů relativně „špatně“ propustných. Z toho plyne, že nejsnadněji lze oddělit helium, vodík a vodní páry od ostatních složek směsi. Rovněž oddělení  $\text{CO}_2$  od nízkomolekulárních uhlovodíků, zvláště  $\text{CH}_4$ , není obtížné. Obtížnější je dělení směsí kyslíku a dusíku, nejobtížnější je oddělení dusíku od  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  a jiných uhlovodíků<sup>4,5</sup>.

Separací schopnost závisí také na charakteru (chemickém složení) membrány. Je pochopitelné, že vodní páry propouští hydrofilní membrána (např. z acetátu celulózy), naopak hydrofobní (organofobní) membrána (např. polypropylen) propouští páry organických látek. Jestliže se dříve k dělení směsí používaly membrány z acetátu celulózy, pak v současné době jsou tyto membrány vyráběny např. z polyamidů, polycarbonátů, poly[trimethyl(vinyl)silanu], poly(fenyleneoxidu), polysulfonu (separátor Prism<sup>®</sup> americké firmy Monsanto, dnes

Tabulka I

Koeficienty propustnosti plynů  $P$  ( $\text{m}^3(\text{STP})\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ) skrze vybrané polymery

| Polymer                     | $P \cdot 10^{18}$ |               |              |              |               |
|-----------------------------|-------------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
|                             | $\text{H}_2$      | $\text{CO}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{N}_2$ | $\text{CH}_4$ |
| Acetát celulózy             | 19,73             | 47,25         | 4,42         | 1,57         | 1,55          |
| Bromovaný polykarbonát      | –                 | 31,72         | 10,20        | 1,35         | 0,975         |
| Poly(dimethylsiloxan)       | 4125              | 20250         | 3750         | 1875         | 6000          |
| Polyimid (Matrinid)         | 210,75            | 80,25         | 15,97        | 2,40         | 1,875         |
| Poly(methylpenten)          | 937,50            | 634,50        | 202,50       | 50,25        | 111,75        |
| Poly(fenyleneoxid)          | 847,50            | 568,50        | 126          | 28,57        | 82,5          |
| Polysulfony                 | 105               | 42            | 10,50        | 1,87         | 1,85          |
| Poly[trimethyl(vinyl)silan] | 1500              | 1400          | 330          | 82,5         | 100           |



Obr. 2. Separátor směsí plynů nebo par

Permea) nebo aromatických polyimidů (separátor plynů japonské firmy UBE)<sup>1,4,5,7,8</sup>.

Membránové separační procesy jsou dnes součástí řady technologických procesů v chemickém, petrochemickém, farmaceutickém nebo potravinářském průmyslu. Nejvýznamnější praktické aplikace membrán pro dělení směsí plynů (par) budou nyní popsány jen stručně, neboť velmi podrobné informace lze najít ve dvou monografiích nazvaných *Polymeric Gas Separation Membranes* a knize *Membrane Technology in the Chemical Industry*<sup>4,5,8</sup>. Souhrnně lze říci, že technologicky se membrány používají k získání helia ze zemního plynu, k oddělení vodíku od uhlovodíků, oxidu uhelnatého nebo dusíku, k oddělení oxidu uhličitého, sirovodíku a vodních par od uhlovodíků, k obohacení vzduchu kyslíkem, získání dusíku ze vzduchu, k odvodnění zemního plynu a odstranění par organických látek ze vzduchu.

### 3.1. Separace vodíku

Vodík je technicky významný plyn, který nachází široké uplatnění v chemickém, petrochemickém, farmaceutickém i potravinářském průmyslu. Jde o relativně drahý plyn, jehož spotřeba v průmyslu je obrovská a jeho přírodní zdroje jsou velmi malé.

Vzhledem k vysoké propustnosti membrán pro vodík lze jej velmi snadno separovat z plyných směsí pomocí asymetrické integrální acetylcelulózy membrány (separátor Separax, USA), asymetrické integrální polyimidové membrány (separátor plynů UBE, Japonsko) nebo asymetrické kompozitní membrány z polysulfonu a silikonového kaučuku (separátor Prism<sup>®</sup>, USA).

Vodík se používá např. při hydrogenaci tuků nebo ropných frakcí, je výchozí látkou pro výrobu chlorovodíku, amoniaku, methanolu, může však být také vedlejším produktem řady chemických procesů jako je pyrolýza uhlovodíků nebo reformování benzinů.

Vodík získávaný v rafineriích katalytickým reformingem benzinů je po řadě cyklických hydrogenačních procesů (hydrogenační rafinaci, hydrokrakování) znečištěn mnohými látkami, např. N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S a C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, které zhoršují průběh

těchto procesů a někdy působí jako katalytické jedy. Zařazením membránového separátoru do tohoto cyklu lze tyto látky oddělit, získat čistý vodík v množstvích 6000–8000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> (cit.<sup>9</sup>) a vrátit jej do vlastních hydrogenačních procesů nebo použít při jiných hydrogenačních procesech.

Jednou z prvních a důležitých aplikací membránového dělení plyných směsí bylo použití separátoru Prism<sup>®</sup> při vysokotlaké (30 MPa) katalytické syntéze čpavku z vodíku a dusíku. Pro reakci N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub> → 2 NH<sub>3</sub> je stupeň přeměny v rozmezí 0,3–0,4, ale postupně klesá, neboť v reakčních produktech se kumulují argon a methan, které se do směsi výchozích látek dostávají s dusíkem a s vodíkem získaným parním reformingem zemního plynu nebo uhlovodíků. Po odstranění čpavku se směs plynů (61 % H<sub>2</sub>, 20 % N<sub>2</sub> a 19 % směsi Ar, CH<sub>4</sub>, He) odvádí do separátoru, kde se pomocí membránových modulů dělí na permeát s obsahem 90 % H<sub>2</sub>, 4 % N<sub>2</sub> a 6 % směsi inertů a retentát obsahující 11 % H<sub>2</sub>, 49 % N<sub>2</sub> a 40 % směsi inertů. Do cyklicky pracujícího reaktoru lze tedy znovu vrátit až 95 % H<sub>2</sub> v závislosti na tlaku, při kterém syntéza probíhá. Retentát lze použít jako palivo nebo kryogenní metodou z něj získat argon. Od počátku osmdesátých let byly po celém světě instalovány stovky těchto membránových separátorů schopných rozdělit několik desítek m<sup>3</sup>(STP) plyných směsí za hodinu<sup>8</sup>.

Parním reformingem zemního plynu získaný syntetický plyn obsahuje CO a H<sub>2</sub> v molárním poměru 1:3. Tyto plyny mohou vzájemně reagovat za tvorby četných produktů, např. methanolu, kyseliny octové či ethylenglykolu<sup>8</sup>.

Polymerní membrány lze použít k regulaci složení cirkulujících směsí CO a H<sub>2</sub> pro požadovaný produkt. Z těchto karbonylačních procesů je významná vysokotlaká katalytická syntéza methanolu, při které výchozí reagující směs vedle vodíku a oxidu uhelnatého obsahuje také CO<sub>2</sub> a malé množství CH<sub>4</sub>. V průběhu syntézy methanolu se v cirkulujících reakčních produktech vedle methanolu a vodních par kumulují inertní látky (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, Ar), které snižují parciální tlak reagujících látek i stupeň přeměny této reakce. Proto po odstranění methanolu a vodních par kondenzací je plyná směs obsahující 58 % H<sub>2</sub>, 4 % CO, 5 % CO<sub>2</sub> a 33 % směsi CH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub> separována pomocí membránového modulu tak, že se do

reaktoru vrací 60 až 90 % původního množství vodíku a 40 až 60 % původního množství oxidu uhličitého v závislosti na tom, zda syntéza probíhá při tlaku 6 MPa nebo 10 MPa. Jestliže na výrobu 1 t methanolu se spotřebuje 3000 m<sup>3</sup> syntetického plynu, a množství „odplynů“, ze kterých se membránovým dělením získává zpět směs H<sub>2</sub>, CO a CO<sub>2</sub>, je 600–700 m<sup>3</sup>, pak úspora syntézního plynu představuje 5–10 % (cit.<sup>9</sup>).

Separáčnické polymerní membrány se uplatňují také při dvou-  
stupňovém dělení syntézního plynu, kdy při tlaku 2,7 MPa lze získat 2200 m<sup>3</sup>(STP).h<sup>-1</sup> oxidu uhelnatého 98% čistoty.

Nejvíce se však polymerní membrány uplatňují při hydrogenaci nenasycených uhlovodíků nebo hydrogenační rafinaci ropy a ropných frakcí s odstraněním sloučenin síry a dusíku<sup>9</sup>. V podstatě jde o opětovné získání vodíku ze směsi s methanem a inertní látky. Methan a inertní látky se při hydrogenaci kumulují v reaktoru, snižují parciální tlak vodíku i reakční rychlost. Proto je nutno tyto látky odstranit a vodík recyklovat do reaktorového systému. K separaci se používají zmíněné separátory – Separex, jehož membrány mají  $\alpha(P_{H_2}/P_{CH_4}) = 45\text{--}55$ , Prism<sup>®</sup> s membránami majícími  $\alpha(P_{H_2}/P_{CH_4}) = 30\text{--}60$  a UBE, jehož asymetrická polyimidová dutá vlákna vykazují  $\alpha(P_{H_2}/P_{CH_4})$  v rozmezí 200–250. Tyto separátory dokáží recyklovat 85 až 95 % vodíku o čistotě 90–95 %.

Polymerní membrány se používají také k oddělení vodíku ze směsi s methanem, která vzniká např. při pyrolyze ethanu a obsahuje až 70–75 % vodíku.

Za použití polymerních membrán se získává vodík z kokosárenského plynu vznikajícího při vysokotepele karbonizaci černého uhlí, které obsahuje hlavně H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>S.

Membránové separace se používají také pro zlepšení kvality topných plynů s vysokým obsahem vodíku, neboť spalné teplo vodíku je třetinové oproti methanu nebo uhlovodíkům. Po odstranění vodíku může být topný plyn použit pro spalování v běžných topných hořácích určených pro spalování zemního plynu. Při separaci vodíku z plynných směsí se v praxi mnohdy kombinuje membránový a klasický separáčnický proces např. metoda střídání tlaků (pressure swing adsorption).

### 3.2. Separace helia

Helium podobně jako vodík patří k plynům, jejichž propustnost sklovitými polymerními membránami je vysoká, a proto jej lze snadno oddělit ze směsi s jinými, méně propustnými plyny. Této vlastnosti se využívá při získávání helia ze zemního plynu. Existují zemní plyny s vyšším obsahem helia, ale většina zemních plynů obsahuje helia méně než 1 %, a proto je k jeho separaci zapotřebí membrán, jejichž  $\alpha(P_{He}/P_{CH_4}) > 10^3$ .

K oddělení He ze zemního plynu s obsahem 5 mol.% He lze použít např. separátor UBE, který při tlaku 4,2 MPa dokáže získat až 95 % helia 99% čistoty. Ze zemního plynu s obsahem 0,5 mol.% He lze za stejných podmínek získat 80 % helia o čistotě 81 %. Totéž platí při použití separátoru UBE k získání vodíku ze zemního plynu.

### 3.3. Separace oxidu uhličitého

Vedle vodíku a helia je propustnost sklovitých polymerů vysoká také pro oxid uhličitý. V případě H<sub>2</sub> a He je to důsledek vysoké difuzivity těchto malých molekul, u CO<sub>2</sub> je to způsobeno jeho vysokou rozpustností v polymeru a jeho plastifikačním účinkem<sup>2,3</sup>.

Polymerních membrán se technologicky využívá hlavně při vysokotlaké separaci CO<sub>2</sub> od methanu v zemním plynu, při vysokotlakém dělení CO<sub>2</sub> od methanu v bioplynu a ke zvýšení výtěžnosti ropných ložisek, kdy je CO<sub>2</sub> pod vysokým tlakem vhnán do vyprázdněných ropných ložisek. Oxid uhličitý difunduje ložiskem, snižuje viskozitu zbytků ropy, které vhná do existujících vrtů a vytlačuje na zemský povrch. Tento „zemní plyn“ odcházející společně s ropou je směsí uhlovodíků kontaminovanou do různého stupně oxidem uhličitým a je nutno jej před dalším použitím tohoto oxidu zbatit. Oddělený CO<sub>2</sub> lze pak po stlačení znovu vhnát do ropných ložisek. Směs uhlovodíků s CO<sub>2</sub> vycházející z ropných vrtů může obsahovat jen 5–10 % CO<sub>2</sub>, ale také až 70–90 % CO<sub>2</sub> v závislosti na tom, jak dlouho se CO<sub>2</sub> cykluje. Jestliže se vhnání CO<sub>2</sub> opakuje dvakrát, lze 70% obsahu CO<sub>2</sub> dosáhnout asi za 10 let.

Pomocí separátoru Prism<sup>®</sup> lze např. vstupující směs obsahující 70 % CO<sub>2</sub>, 15 % CH<sub>4</sub>, 2 % H<sub>2</sub> a 13 % uhlovodíků C2 a vyšších (C2+) rozdělit při tlaku 1,8 MPa na permeát o tlaku 345 kPa a složení 96 % CO<sub>2</sub>, 3 % CH<sub>4</sub>, 1 % C2, méně než 1 % H<sub>2</sub> a retentát o tlaku 1,725 MPa a složení 8 % CO<sub>2</sub>, 43 % CH<sub>4</sub>, 41 % C2+ a 8 % N<sub>2</sub>.

Technologicky významné je použití polymerních separáčnických membrán při úpravě surového zemního plynu na topný plyn takové kvality, aby mohl být ke spotřebitelům transportován potrubím. Tato úprava spočívá mimo jiné i v odstranění oxidu uhličitého, jehož koncentrace v surových zemních plynech je proměnlivá, od 3 do 10 %. Tlak zemního plynu se pohybuje obvykle v rozmezí 4 až 7 MPa, což je dostatečný tlak k tomu, aby se membránami např. z modifikovaného triacetátu celulózy nebo polysulfonu s  $\alpha(P_{CO_2}/P_{CH_4}) = 25\text{--}35$  obsah CO<sub>2</sub> snížil na požadovanou hodnotu, tj. méně než 2 %.

Polysulfonovými membránami lze např. zemní plyn o tlaku 5,9 MPa, průtoku 22 000 m<sup>3</sup>(STP).h<sup>-1</sup> a složení 93 % CH<sub>4</sub> a 7 % CO<sub>2</sub> v jednom stupni rozdělit na permeát o složení 63,4 % CH<sub>4</sub> a 36,6 % CO<sub>2</sub> a retentát o složení 98 % CH<sub>4</sub> a 2 % CO<sub>2</sub>, tzn. získat zpět 90,2 % methanu. Při vícestupňové separaci lze při stejném složení vstupní směsi a stejném tlaku získat zpět 94,6 % methanu.

Membránové separátory zaujímají málo místa, a proto se používají na ropných plošinách k úpravě zemního plynu získávaného při těžbě ropy z mořského dna.

Zemní plyn obsahuje vedle oxidu uhličitého také sirovodík a vodní páry. Všechny tyto složky jsou korozivní, H<sub>2</sub>S je navíc toxický. Při použití polymerních membrán lze snížit koncentraci těchto látek v zemním plynu na požadované hodnoty (např. 4 ppm H<sub>2</sub>S), neboť jejich propustnost sklovitou polymerní membránou je podstatně vyšší než propustnost uhlovodíků.

Pokud zemní plyn obsahuje 4–20 % dusíku, lze ke snížení tohoto obsahu na požadovanou hodnotu použít kaučukovitých polymerních membrán, které propouštějí methan a ostatní uhlovodíky více než dusík.

Anaerobním rozkladem kalů nebo zemědělských odpadů se získá bioplyn, anaerobním rozkladem městských odpadů umístěných na skládkách se získá skládkový plyn.

Složení bioplynu a skládkového plynu je proměnlivé, v podstatě jde však o směs 55–80 % CH<sub>4</sub>, 20–45 % CO<sub>2</sub> spolu s H<sub>2</sub>S (1,5 %), NH<sub>3</sub> (0,05 %) a vodními parami. Produkce těchto plynů se pohybuje v rozmezí od 1000 do 100 000 m<sup>3</sup> za den v závislosti na množství odpadu a jeho složení, u skládkového plynu také na velikosti a hloubce skládky a také na materiálu použitém na zakrytí skládky.



Polymerní membrány umožňují získat metan z bioplynu a skládkového plynu, jelikož všechny ostatní složky ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ) procházejí do permeátu, kdežto v retentátu zůstává převážně metan. Membránové separátory umožňují získat 80 % i více  $\text{CH}_4$ , jehož čistota je 95 %. Takto získaný metan je možno použít jako palivo nebo jej přidávat k upravenému zemnímu plynu.

V souvislosti s odstraňováním  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , oxidů dusíku a jiných podobných látek nejen ze zemního plynu, bioplynu, skládkového plynu, ale i z jiných plynných směsí polymerními membránami je nutno říci, že jejich použití je někdy problematické. Agresivita složek plynných směsí vůči polymernímu materiálu, který má omezenou chemickou stabilitu, zhoršuje separační vlastnosti membrán. Podobně – omezená tepelná stabilita membrán způsobuje zhoršení jejich vlastností, pokud směsi plynů mají vysokou teplotu. Rovněž nízký parciální tlak složek v dělené plynné směsi snižuje účinnost membránového separačního procesu. Proto se k oddělení těchto látek často používají klasické separační metody (např. adsorpce nebo absorpce vhodnými médii) nebo se oba separační procesy kombinují.

### 3.4. Dělení vzduchu

Velké uplatnění nacházejí polymerní separační membrány při separaci vzduchu jako směsi 78 % dusíku, 21 % kyslíku a 1 % jiných složek. Jelikož propustnost většiny membrán je pro kyslík větší než pro dusík, lze stlačený vzduch rozdělit separační membránou na permeát obsahující obvykle 30–45 % kyslíku a retentát s obsahem 95–99 % dusíku v závislosti na průtoku vzduchu, jeho tlaku, typu a vlastnostech separační membrány.

Polymery kaučukovitěho typu mají separační faktor  $\alpha(P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}) = 2$  až 3. Většina polymerů nemá tento faktor vyšší než 4 až 5, i když byly již syntetizovány polymery s  $\alpha(P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2})$  v rozmezí 10–12. Ačkoliv při dělení plynných směsí se obvykle požaduje separační faktor  $\alpha > 40$ , lze k rozdělení vzduchu použít polymerní membrány s podstatně nižším separačním faktorem, např. z acetátu celulózy, poly(dimethylsiloxanu), blendu polysulfonu s polybutadienem, poly(fenylenuoxidu), blokového kopolymeru polysiloxanu s polykarbonátem nebo poly(trimethyl(vinyl)silanu). Například separátor Prism<sup>®</sup> Alpha firmy Permea/Monsanto při vstupním tlaku vzduchu v rozmezí 0,5 MPa do 1 MPa produkuje za hodinu 5,4 m<sup>3</sup>(STP) až 670 m<sup>3</sup>(STP) dusíku, jehož čistota je 95 až 99 %.

Tento v podstatě čistý dusík se používá při transportu nebo skladování výbušnin, hořlavých látek, ovoce, zeleniny či jiných zemědělských produktů v inertní atmosféře, k tlakovému čištění potrubí nebo zásobníků, k vytvoření inertní atmosféry v cisternách a nádržích s pohonnými hmotami, v metalurgii např. při žitání kovů nebo v hutích, v kvasném průmyslu, v gumárenském průmyslu při výrobě pneumatik i jiných výrobků, pro huštění pneumatik letadel nebo také při zvyšování výtěžnosti ropných ložisek místo oxidu uhličitého nebo vody.

Jak již bylo uvedeno, permeát je v podstatě vzduch obohacený kyslíkem, neboť obsahuje 30–45 % kyslíku. Vzduch tohoto složení produkuje tzv. oxygenerátory, které se provozují v lékařství při léčbě astmatických pacientů. Průmyslové využití vzduchu s vyšším obsahem kyslíku je rovněž

významné, neboť jeho použití zvyšuje například účinnost spalování nebo jiných oxidačních procesů a představuje úsporu energie.

Ve srovnání s kryogenní metodou používanou k získání čistého kyslíku a dusíku ze vzduchu je membránové dělení vzduchu energeticky podstatně méně náročné a úspora energie je více než padesátiprocentní. Pro mnohé účely je totiž čistota dusíku získaného membránovou separací naprosto dostatečná.

### 3.5. Separace par organických látek

K odstranění vyšších uhlovodíků ze zemního plynu nebo oddělení cenných, nebezpečných nebo toxických par organických látek ze vzduchu se používají kaučukovité, jakož i některé sklovité polymery, např. substituované aromatické polyimidy<sup>10</sup>.

Většina membrán pro odstranění par organických látek ze vzduchu jsou kompozity, u kterých je na mikroporézní podložce nanášena 1  $\mu\text{m}$  silná vrstva z kaučukovitěho polymeru, např. poly(dimethylsiloxanu). Tyto separační membrány jsou pro organické páry vysoce propustné i dostatečně selektivní ( $\alpha = 20$ –100). U řady průmyslových procesů, v petrochemickém průmyslu, při skladování a transportu pohonných hmot, při výrobě lepidel, barev a laků, u procesů v chemických čistírnách a pod. odcházejí do ovzduší statisíce až miliony tun organických látek, které jednak silně znečišťují ovzduší, jednak způsobují velké ekonomické ztráty<sup>11</sup>.

K odstranění těchto látek ze vzduchu lze vedle membránové metody použít také klasické separační metody, jako je sorpce aktivním uhlím, kondenzace nebo spalování. O použití vhodné metody rozhodují koncentrace organických par ve vzduchu. Při koncentraci par pod 0,5 % se používá sorpční metody, při koncentraci par od 0,1 do 40 % lze výhodně použít membránovou metodu, při koncentraci již nad 5 % lze použít kondenzační metodu nebo spalování. Na rozdíl od spalování, kondenzační či membránová separační metoda umožňuje opětovné získání organických látek. Navíc spalování při teplotách 700–1000 °C vyžaduje značné množství energie a zplodiny spalování znečišťují ovzduší.

Většinu praktickému využití membránové separace zatím brání nedostatek vhodných separačních membrán s dostatečnou výkonností, dobrými separačními charakteristikami ( $\alpha$  v rozmezí 100–200) a dlouhou životností, což souvisí s jejich termickou a chemickou stabilitou.

Membránová separace se používá ke znovuzískání drahých chlorovaných nebo fluorovaných uhlovodíků (CFC a HCFC) z koncentrovaných plynných směsí nevelkých objemů, k oddělení a opětovnému použití karcinogenního monomeru vinylchloridu při výrobě poly(vinylchloridu) nebo propenu a ethenu při výrobě polyolefinů.

Další významnou aplikací membránové separace je oddělení par uhlovodíků ze vzduchu, který je těmito parami v různé míře kontaminován při transportu a uskladnění pohonných hmot. Emise těchto par totiž nesmí překročit hodnoty dané zákonem o ochraně ovzduší, podle kterého koncentrace organických par ve vzduchu může být maximálně 0,2 až 1 % (35 g uhlovodíků na 1 m<sup>3</sup> vzduchu).

Polymerní membrány se uplatňují také při separaci par cizích organických látek ze zemního plynu, který je významný nejen jako palivo, ale i jako průmyslová surovina. Zemní plyn

většinou obsahuje 95 % methanu a vedle  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  a  $H_2O$  jen malé množství vyšších uhlovodíků. Některé zemní plyny však obsahují až 15 % ethanu, propanu, butanu a dalších vyšších uhlovodíků. Tyto uhlovodíky se odstraňují ze zemního plynu jednak proto, aby se získaly, jednak z bezpečnostních důvodů, neboť jejich koncentraci je nutno snížit tak, aby získaný zemní plyn měl požadovanou kvalitu a byl vhodný pro transport plynovým potrubím.

#### 4. Závěr

V tomto přehledném článku jsou uvedeny nejdůležitější praktické aplikace membránových separačních procesů.

Perspektiva rozšíření membránových technologií s použitím nejrůznějších separačních membrán je založena na skutečnosti, že tyto technologie v porovnání s jinými separačními postupy jsou mnohdy účinnější a energeticky i prostorově méně náročné. Umožňují jednak kontinuální recyklaci cenných složek z „odplynů“ tak, že mohou být ve velké míře opětně použity ve stejném nebo jiném chemickém procesu, jednak regulaci složení cirkulujících plyných směsí a také odstranění škodlivých či nežádoucích látek z plyných směsí (např. ze vzduchu), což je významné z ekologického hlediska.

O použití a uspořádání membránového separačního procesu rozhoduje objem dělené směsi a nároky na množství a čistotu znovuzískaných složek, tedy nároky na výkon separační membrány a její selektivitu. Polymerní chemici vyvíjejí stále nové typy separačních membrán na bázi nových polymerů, modifikovaných stávajících polymerů, kopolymerů nebo polymerních směsí, které mají vysokou propustnost i dostatečnou selektivitu. Membránové technologie se tedy v budoucnosti budou stále více uplatňovat při dělení směsí plynů a par. Lze předpokládat, že se budou uplatňovat také kombinace klasických separačních metod (sorpce, kondenzace, destilace) s membránovými separačními metodami zvláště v těch případech, kdy jsou kladeny vysoké nároky na čistotu separovaných látek a kdy to je energeticky výhodnější.

*Tato práce vznikla za podpory GA ČR (grant č. 104030388) a MŠMT (grant č. 223400008).*

#### LITERATURA

1. Osada Y., Nakagawa T.: *Membrane Science and Technology*. Dekker, New York 1992.
2. Crank J., Park G. S.: *Diffusion in Polymers*. Academic Press, London 1968.
3. Vieth W. R.: *Diffusion In and Through Polymers*. Hanser Publishers, Munich 1991.
4. Paul D. R., Yampolski Y. P.: *Polymeric Gas Separation Membranes*. CRC Press, Boca Raton 1994.
5. Kesting R. E., Fritzsche A. K.: *Polymeric Gas Separation Membranes*. Wiley, New York 1993.
6. Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1998.
7. Koros W. J., Fleming G. K., Jordan S. M., Kim T. H., Hoehn H. H.: *Prog. Polym. Sci.* 13, 339 (1988).
8. Nunes S. P., Peinemann K. V.: *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley-VCH, Chichester 2001.
9. Durgarjan S. G., Yampolski Y. P.: *Něftěchimija* 23 (5), 579 (1983).
10. Feng X., Sourirjan S., Tezel H., Matsuura T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 43, 1071 (1991).
11. Sanders U., Jansen H.: *J. Membr. Sci.* 61, 113 (1991).

**M. Šípek, K. Friess, and V. Hynek** (*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Membrane Separation of Mixtures of Gases and Vapors in Practice**

The review deals with the separation of mixtures of gases and vapors using polymer membranes. Applications of glassy and rubbery polymers as materials of asymmetric composite or asymmetric integral membranes for separation of hydrogen, helium, carbon dioxide, air and organic vapors from gaseous streams are presented and discussed.