Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Fakulta chemicko-inženýrská Ústav fyzikální chemie

# Habilitační práce

## Charakterizace polymerních membrán a jejich význam pro dělení obtížně dělitelných směsí

(souhrn odborných publikací s komentářem)

Ondřej Vopička

2017

#### Anotace

Předmětem předložené habilitační práce je experimentální charakterizace sorpce a transportu plynů, par, a okrajově také kapalin, v neporézních polymerních membránách. Cílem je poukázat na nové teoretické aspekty a potenciálně perspektivní aplikace membránových separací.

Na příkladech jsou diskutovány možnosti použití klasických technik pro měření rovnovážné a přechodové sorpce čistých látek v polymerech. Na základě tohoto typu měření byla vyvozena možnost dosti univerzálního popisu a interpretace sorpčních izoterem ve smyslu Guggenheimova-Andersonova-De Boerova (GAB) modelu vícevrstvé adsorpce. Rovněž byla ukázána bezespornost tohoto netradičního použití modelu GAB pro polymery ve smyslu porovnání s klasickými modely, interpretace parametrů, přechodových sorpčních charakteristik a sorpčních tepel.

Pro popis reálných separačních účinků membrán, používaných například pro dělení látek metodami permeace plynů a par či pervaporace, je klíčová vedle znalosti sorpce čistých látek také znalost reálné sorpce jejich směsí. Proto byly sestaveny a validovány originální a optimalizované aparatury pro její měření. Výsledky měření sorpce směsných plynů a par ukázaly, že při současné sorpci více látek v polymerech může docházet nejen k sorpci kompetitivní (soutěživé) či kooperativní, ale i k jejich poměrně neobvyklým kombinacím. Pro popis těchto obtížně předpověditelných jevů bylo odvozeno originální rozšíření modelu GAB pro dvojsložkové směsi. Na příkladech je v práci ukázáno, že ko-sorpční efekty významně mění preferenčnost sorpce a mohou tak měnit nejen její závislost na složení rovnovážné směsi, ale i na jejím tlaku nebo přídavku inertu.

Experimentální metody charakterizace transportu čistých látek v polymerních membránách jsou demonstrovány na příkladech experimentálního stanovení permeace plynů a par, pro která byla v přílohách této práce popsána konstrukce aparatur využívající v daném oboru klasických principů. Vedle toho je v práci popsána originální aparatura pro měření nejen ustálené, ale i přechodové permeace směsných par membránami. Je ukázáno, že uvedená technika založená na rychlé analýze permeátu umožňuje proměření přechodových dějů pro jednotlivé složky. Dále je ukázána možnost vyhodnotit z přechodových charakteristik transportní parametry, které jsou konzistentní s parametry popisujícími permeaci týchž směsí, avšak v ustáleném stavu.

Podle předkladatelova názoru je poměrně významným přínosem předložené práce studium dělení směsí methanolu a dimethyl karbonátu inverzně-selektivními membránami z hydrofobních polymerů výše uvedenými metodami. Methanol tvoří s dimethyl karbonátem azeotropickou směs, pro niž studované membrány vykazovaly dobré separační účinky jak při sorpci směsných par a při pervaporaci, tak zejména při permeaci směsných par. Tím tato práce přispívá nejen k rozvoji experimentálního studia mechanismů membránových separačních procesů, ale i k problematice dělení azeotropických směsí a obecněji také k rozvoji používání ekologicky šetrných, tzv. zelených, rozpouštědel.

#### Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou habilitační práci vypracoval samostatně a že veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Praze dne 2.2.2017

.....

Ondřej Vopička

#### Přehled vybraných odborných publikací autora – seznam příloh

- 1. Vopička, O., Hynek, V., Friess, K., Šípek, M., Sysel, P. Aparatura pro stanovení sorpce par v polymerech (2009) Chemické Listy, 103 (4), pp. 310-314.
- Vopička, O., Friess, K., van Langenhove, H., Dewulf, J., Dingemans, M., Hynek, V., Šípek, M. Evaluation of two methods for measuring vapor sorption in polymers (2010) Separation Science and Technology, 45 (9), pp. 1260-1264.
- Číhal, P., Vopička, O., Pilnáček, K., Poustka, J., Friess, K., Hajšlová, J., Dobiáš, J., Dole, P. Aroma scalping characteristics of polybutylene succinate based films (2015) Polymer Testing, 46, pp. 108-115.
- Vopička, O., Hynek, V., Zgažar, M., Friess, K., Šípek, M. A new sorption model with a dynamic correction for the determination of diffusion coefficients (2009) Journal of Membrane Science, 330 (1-2), pp. 51-56.
- Vopička, O., Hynek, V., Friess, K., Izák, P. Blended silicone-ionic liquid membranes: Transport properties of butan-1-ol vapor (2010) European Polymer Journal, 46 (1), pp. 123-128.
- Morávková, L., Vopička, O., Vejražka, J., Vychodilová, H., Sedláková, Z., Friess, K., Izák, P. Vapour permeation and sorption in fluoropolymer gel membrane based on ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide (2014) Chemical Papers, 68 (12), pp. 1739-1746.
- Vopička, O., Morávková, L., Vejražka, J., Sedláková, Z., Friess, K., Izák, P. Ethanol sorption and permeation in fluoropolymer gel membrane containing 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid (2015) Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 94, pp. 72-77.
- Friess, K., Jansen, J.C., Poživil, J., Hanta, V., Hynek, V., Vopička, O., Zgažar, M., Bernardo, P., Izák, P., Drioli, E. Anomalous phenomena occurring during permeation and sorption of C<sub>1</sub>– C<sub>6</sub> alcohol vapors in Teflon AF 2400 (2013) Industrial and Engineering Chemistry Research, 52 (31), pp. 10406-10417.
- 9. Friess, K., Hynek, V., Šípek, M., Kujawski, W.M., Vopička, O., Zgažar, M., Kujawski, M.W. Permeation and sorption properties of poly(ether-block-amide) membranes filled by two types of zeolites (2011) Separation and Purification Technology, 80 (3), pp. 418-427.
- 10. Vopička, O., Friess, K. Analysis of gas sorption in glassy polymers with the GAB model: An alternative to the dual mode sorption model (2014) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 52 (22), pp. 1490-1495.
- 11. Vopička, O., Randová, A., Friess, K. Sorption of vapours and liquids in PDMS: Novel data and analysis with the GAB model of multilayer adsorption (2014) European Polymer Journal, 60, pp. 49-57.
- 12. Vopička, O., Pilnáček, K., Číhal, P., Friess, K. Sorption of methanol, dimethyl carbonate, methyl acetate, and acetone vapors in CTA and PTMSP: General findings from the GAB Analysis (2016) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 54 (5), pp. 561-569.
- Vopička, O., Friess, K., Hynek, V., Sysel, P., Zgažar, M., Šípek, M., Pilnáček, K., Lanč, M., Jansen, J.C., Mason, C.R., Budd, P.M. Equilibrium and transient sorption of vapours and gases in the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 (2013) Journal of Membrane Science, 434, pp. 148-160.
- 14. Minelli, M., Friess, K., Vopička, O., De Angelis, M.G. Modeling gas and vapor sorption in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) (2013) Fluid Phase Equilibria, 347, pp. 35-44.
- 15. Pilnáček, K., Vopička, O., Lanč, M., Dendisová, M., Zgažar, M., Budd, P.M., Carta, M., Malpass-Evans, R., McKeown, N.B., Friess, K. Aging of polymers of intrinsic microporosity tracked by methanol vapour permeation (2016) Journal of Membrane Science, 520, pp. 895-906.
- 16. Vopička, O., Radotínský, D., Friess, K. Sorption of vapour mixtures of methanol and dimethyl carbonate in PDMS: Experimental study (2015) European Polymer Journal, 73, pp. 480-486.

- 17. Vopička, O., Radotínský, D., Friess, K. Sorption of vapour mixtures of methanol and dimethyl carbonate in PTMSP: Cooperative and competitive sorption in one system (2016) European Polymer Journal, 75, pp. 243-250.
- 18. Radotínský, D., Vopička, O., Hynek, V., Izák, P., Friess, K. Aparatura pro stanovení sorpce a permeace organických par v polymerech pomocí infračervené spektroskopie (2015) Chemické Listy, 109 (8), pp. 619-624.
- Vopička, O., De Angelis, M.G., Sarti, G.C. Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: I. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and *n*-C<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures sorption in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) (2014) Journal of Membrane Science, 449, pp. 97-108.
- Vopička, O., De Angelis, M.G., Du, N., Li, N., Guiver, M.D., Sarti, G.C. Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: II. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) (2014) Journal of Membrane Science, 459, pp. 264-276.
- 21. Friess, K., Sysel, P., Minko, E., Hauf, M., Vopička, O., Hynek, V., Pilnáček, K., Šípek, M. Comparison of transport properties of hyperbranched and linear polyimides (2010) Desalination and Water Treatment, 14 (1-3), pp. 165-169.
- Minko, E., Bershtein, V., Sysel, P., Egorova, L., Yakushev, P., Hynek, V., Vopička, O., Friess, K., Zgažar, M., Pilnáček, K., Šípek, M. Hyperbranched polyimide-silica hybrid materials: Synthesis, structure, dynamics, and gas transport properties (2013) Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 52 (4), pp. 632-649.
- 23. Sysel, P., Minko, E., Hauf, M., Friess, K., Hynek, V., Vopicka, O., Pilnáček, K., Šípek, M. Mixed matrix membranes based on hyperbranched polyimide and mesoporous silica for gas separation (2011) Desalination and Water Treatment, 34 (1-3), pp. 211-215.
- 24. Vopička, O., Hynek, V., Rabová, V. Measuring the transient diffusion of vapor mixtures through dense membranes (2010) Journal of Membrane Science, 350 (1-2), pp. 217-225.
- 25. Friess, K., Jansen, J.C., Vopička, O., Randová, A., Hynek, V., Šípek, M., Bartovská, L., Izák, P., Dingemans, M., Dewulf, J., Van Langenhove, H., Drioli, E. Comparative study of sorption and permeation techniques for the determination of heptane and toluene transport in polyethylene membranes (2009) Journal of Membrane Science, 338 (1-2), pp. 161-174.
- 26. Friess, K., Kuboňová-Hendrichová, M., Vopička, O., Hynek, V., Zgažar, M., Šípek, M. Coupling effect during vapour permeation of organic mixtures through polymeric membranes (2010) Desalination and Water Treatment, 14 (1-3), pp. 47-51.
- 27. Vopička, O., Pilnáček, K., Friess, K. Separation of methanol-dimethyl carbonate vapour mixtures with PDMS and PTMSP membranes (2017) Separation and Purification Technology, 174, pp. 1-11.

## Obsah

1.	Úvo	d	7
	1.1.	Separační účinek membrán	10
	1.2.	Modely transportu látek	14
	1.2.1.	Lineární nerovnovážná termodynamika	14
	1.2.2.	Rozpustnostně-difuzní model	14
	1.3.	Sorpce (rozpouštění) látek v polymerech	19
	1.4.	Principy instrumentace pro měření transportu a sorpce látek v polymerních membránác	ch
			23
2.	Expe	erimentální charakterizace separačních membrán	23
	2.1.	Sorpce čistých látek v polymerech	23
	2.1.1.	Aparatura pro měřením sorpce par čistých látek	24
	2.1.2.	Porovnání dvou nezávislých metod měření sorpce par	24
	2.1.3.	Charakterizace bariérových vlastností biodegradabilního polymeru	25
	2.1.4.	Početní oprava parazitních jevů při vyhodnocování neustálené sorpce	25
	2.1.5.	Vysvětlení různých rychlostí neustálené sorpce a desorpce butan-1-olu do/ze směsných membránách polymer-iontová kapalina	1 26
	2.1.6.	Sorpce par alkanů a ethanolu ve směsných membránách polymer-iontová kapalina	27
	2.1.7.	Sorpce par alkanolů v teflonových membránách	27
	2.1.8.	Sorpce oxidu uhličitého ve směsných membránách polyether blok amid-zeolit	27
	2.1.9.	Modelování sorpce oxidu uhličitého nad a pod T <sub>c</sub> ve sklovitých a kaučukovitých polymerech modelem GAB	28
	2.1.10.	Měření sorpce par organických látek v PDMS a její popis modelem GAB	29
	2.1.11.	Měření sorpce par organických látek v CTA a PTMSP a její popis modelem GAB	30
	2.1.12.	Měření sorpce par organických látek v PIM-1 a EATB-PIM a její popis modelem GAE Popis anomální přechodové difuze	<b>3</b> . 31
	2.2.	Sorpce binárních směsí látek v polymerech	33
	2.2.1.	Gravimetrická aparatura pro měření sorpce směsí par, sorpce methanolu a dimethyl karbonátu v PDMS a modelování rozšířeným modelem GAB	33
	2.2.2.	Gravimetrické měření a modelování sorpce směsí par methanolu a dimethyl karbonátu v PTMSP rozšířeným modelem GAB	37
	2.2.3.	Měření sorpce směsí par hexanu a cyklohexanu v nízkohustotním polyethylenu tlakovo metodou	5u 39
	2.2.4.	Měření sorpce směsí methanu a oxidu uhličitého v PTMSP a PIM-1 tlakovou metodou	39
	2.3.	Měření permeace jednosložkových plynů a par polymerními membránami	41
	2.3.1.	Transportní charakteristiky polyimidových membrán pro jednosložkové plyny	41
	2.3.2.	Transportní charakteristiky membrán pro jednosložkové páry	41
	2.4.	Permeace směsí látek polymerními membránami	42
	2.4.1.	Měření neustálené a ustálené permeace parních směsí alkanů a aromátů v LDPE	42
	2.4.2.	Měření ustálené permeace parních směsí alkanů a aromátů v LDPE	43
	2.4.3.	Měření ustálené a neustálené permeace parních směsí methanolu a dimethyl karbonátu v membránách z PDMS a PTMSP	44
3.	Použ	titá literatura	46

## Komentář k vybraným odborným publikacím autora

## 1. Úvod

Dělení směsí je jedním ze základních úkolů řešených v chemii. Kromě klasických separačních metod, jakými jsou například destilace, absorpce či krystalizace, se v posledních desetiletích začaly v průmyslovém měřítku prosazovat také membránové separační metody [1,2,3]. Pokud je známo, první popsané pozorování membránového dělení, jmenovitě osmózy, učinil roku 1748 abbé Nollet [4]. Objevil, že měch vyrobený z močového měchýře vepře propouští ethanol přednostně před vodou, pokud je z jedné strany vystaven roztoku ethanolu a z druhé strany vodě, a že tato polopropustnost souvisí s objemovým tokem látek a s osmotickým tlakem. Graham [5] v roce 1833 prokázal, že přírodní kaučuk vykazuje pro různé plyny různé propustnosti. Teorii transportu hmoty a vysvětlení osmotického tlaku popsali v letech 1855 a 1877 Fick [6] a van't Hoff [7]. Jednou z prvních aplikací membránové separace (1918) byla ultrafiltrace makromolekul a drobných částic z vody pomocí nitrocelulózových membrán, která byla později (1937) komercializována firmou Sartorius [2]. Významnou medicinální aplikací (1944) membránové separace je dialýza škodlivin z krve pomocí tzv. umělé ledviny [8]. Další rozvoj membránových separací přinesl objev přípravy asymetrických membrán pro reverzně osmotické odsolování mořské vody, umožňující dosažení vysoké rejekce (stupeň zadržení) iontů a současně prakticky použitelných propustností pro vodu. Tento typ membrán, majících strukturu porézní podložky potažené tenkou separační vrstvou, byl popsán (1959) Reidem a Bretonem [9] a zejména Loebem a Sourirajanem (1962 [10]) a v různých obměnách je dodnes používán nejen pro reverzní osmózu, ale i pro další membránové separace. Z konstrukčního hlediska byla rovněž navržena řada geometrických uspořádání separátorů, používajících membrány ve formě dutých vláken, trubic, navinutých sestav plochých membrán [1,2,11] atd.

Milníkem průmyslově významného rozvoje membránových separací pro dělení plynných směsí je rok 1977, kdy začal být tento typ separace komerčně používán pro oddělování (znovuzískávání) vodíku z jeho směsí s dalšími plyny, např. s oxidem uhelnatým nebo amoniakem [11,12]. Postupně začal být tento typ separace používán v průmyslovém měřítku pro dělení vzduchu na kyslík a dusík [3], odstraňování kondenzovatelných par [13] z plynů (např. benzínových par z dusíku, dehydratace vzduchu), odstraňování oxidu uhličitého ze zemního plynu [3], atd. Podle řady studií [3] lze očekávat rozvoj separací kondenzovatelných plynů (par), například směsí ethanu a ethenu, propanu a propenu, n-butanu a iso-butanu. Podobně lze očekávat rozvoj separací parních a kapalných směsí metodami permeace par a pervaporace. Tyto metody umožňují dělit azeotropické směsi a jsou průmyslově používány typicky v kombinacích s destilačními kolonami pro dělení směsí tvořících azeotrop, např. ethanol-voda, propanol-voda [14,15]. Rozvoj je v oboru dělení směsí organických látek, např. ester-alkohol, očekáván ether-alkohol a uhlovodíků [1].

Dělení u membránových separačních metod zajišťuje tzv. semipermeabilní membrána, tedy přepážka, skrze kterou procházejí pouze některé složky dělené směsi. Vlastní transport látek mezi dvěma fázemi oddělenými membránou je vyvoláván hnacími silami, kterými jsou obecně rozdílné chemické potenciály těchto látek ve fázích přisazených k membráně. Takto obecně vymezený pojem membránová separace má přirozeně mnoho odlišných realizací, z nichž významnější byly pojmenovány, například mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza, membránová destilace, permeace plynů, permeace par, pervaporace atd. Základním důvodem používání těchto a dalších názvů membránových separací spočívá v odlišnosti vlastností separovaných látek, použitých hnacích sil způsobujících přechod ze separované směsi do směsi produktové i struktury a vlastností membrán.

Určitý přehled šíře problematiky lze nahlédnout z naznačení možných struktur separačních membrán (Obrázek 1), vlastností dělených látek (Obrázek 2) a realizace rozdílů jejich chemických potenciálů (Obrázek 3). Základní vlastností separovaných látek je velikost jejich částic, která může

nabývat od desetin nanometrů (atomy a nízkomolekulární látky) až po násobky mikrometrů pro viry, bakterie, atd. Velikost částic tvořících separovanou směs následně podmiňuje strukturu použitelných membrán. Rozdílného chemického potenciálu látky ve fázích přisazených k separační membráně je obvykle dosahováno vhodnou úpravou složení, tlaku, teploty nebo elektrického potenciálu ve fázích sousedících s membránou.

V této práci jsou diskutovány převážně charakteristiky neporézních ("dense"-viz Obrázek 1) membrán, týkající se transportu nízkomolekulárních látek vyvolaného koncentračními a tlakovými rozdíly v přisazených fázích. Význam studia tohoto druhu membrán spočívá především v oblasti materiálového výzkumu, tj. ve výběru vhodného materiálu pro dělení konkrétních směsí a studování dílčích mechanismů.



**Obrázek 1**. Schematické znázornění struktur separačních membrán. Obrázek byl převzat z literatury [1] se souhlasem vydavatele.



**Obrázek 2**. Schematické rozdělení membránových separačních procesů podle velikosti separovaných částic. Obrázek byl převzat z literatury [13] se souhlasem vydavatele..



**Obrázek 3**. Schematické znázornění izotermních hnacích sil používaných při membránových separacích a jimi vyvolaných jevů.  $J_i$  značí tok látky,  $J_V$  objemový tok, I elektrický proud, C koncentraci, P tlak a E elektrický potenciál. Obrázek byl převzat z literatury [16] se souhlasem vydavatele.

Aplikačně významné jsou zejména separační membrány kompozitní a asymetrické, tvořené tenkou separační vrstvou, která je vhodně zpevněna např. přisazením porézní podložky s malým odporem proti prostupu hmoty. Snaha o vývoj dostatečně stálých a mechanicky odolných separačních membrán s dobrým separačním účinkem a současně co možná nejmenším odporem proti prostupu hmoty přirozeně vedla k objevům řady technik jejich přípravy. Příklady těchto technik jsou nanášení neporézních vrstev na porézní podložky, inverze fází, leptání, sintrování, atd. Principy běžnějších metod jsou uvedeny například v monografii [17]. Vlastní separační vrstva může být jak porézní tak neporézní. V porézních vrstvách (membránách) dochází k separaci látek vlivem sítového efektu-vyloučení větších molekul, Knudsenovy difuze, povrchové difuze a kapilární kondenzace (Obrázek 4). V neporézních vrstvách se uplatňuje zejména rozpustnostně-difuzní transport hmoty, při kterém dochází k rozpouštění látek v materiálu, jejich difuzi membránou a následně k desorpci. Pokud jsou separované látky dostatečně odlišné ve smyslu jejich reaktivity, může se uplatit také transport s přenašečem (angl. facilitated transport). Příkladem mohou být polyvinylaminové membrány pro odstraňování oxidu uhličitého z plynných směsí [18], separace kyslíku ze vzduchu pomocí membrán z organokovových polymerů [3] nebo separace vodíku pomocí membrán připravených ze slitin paladia [19]. V těchto případech dochází k chemické reakci separované látky s materiálem membrány, difuzi intermediátu a jeho následnému rozkladu.



**Obrázek 4**. Schematické znázornění separace v porézních membránách: a) Knudsenova difuze, b) povrchová difuze, c) kapilární kondenzace, d) sítový efekt. Obrázek byl převzat z literatury [19] se souhlasem vydavatele.

V této práci jsou popsány zejména vlastnosti symetrických neporézních polymerních membrán, využitelných pro dělení nízkomolekulárních látek zejména metodami permeace par (VP) a okrajově také metodami pervaporace (PV) a permeace plynů (GP). Uvedené tři metody membránové separace se liší pouze tím, v jaké fázi se nachází dělená směs. Při permeaci plynů a par je dělena směs nacházející se v plynné (parní) fázi, při pervaporaci v kapalné fázi. Tato směs je přiváděna k membráně, kterou část látek proniká a tvoří novou fázi, tzv. permeát, která je u všech tří uvedených metod plynná. Transport látek je v případě těchto metod vyvoláván například vhodným nastavením tlaků vstupní (plynné) směsi a tlaku permeátu, nebo vhodným ředěním (permeátu) inertem [20,21]. Uspořádání separační jednotky pro VP, PV a GP s použitím inertního plynu pro zřeďování a odvod permeátu inertem je ukázáno na Obrázku 5, schematicky je znázorněn rozpustnostně-difuzní transport hmoty neporézní membránou.



**Obrázek 5**. Schematické znázornění membránové separační jednotky s odvodem permeátu proudem inertu.

#### 1.1. Separační účinek membrán

Bez ohledu na mechanismus lze účinek dělení dvou látek pomocí membránového separátoru popsat pomocí separačního faktoru

$$\alpha_1 = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2},\tag{1}$$

kde v je koncentrace (např. molární zlomek) látky v permeátu a x je koncentrace látky ve vstupní směsi. Zjevnou výhodou této veličiny je možnost porovnat dělení dosažené pomocí membránové jednotky s dělením dosažitelným jinými metodami. V případě dělení binárních směsí kondenzovatelných látek lze separační účinek porovnat také pomocí McCabeova-Thieleho ("y-x") diagramu. Pro ilustraci obou způsobů popisu separačního účinku je na Obrázku 6 ukázáno dělení směsí methanolu a dimethyl karbonátu mezi rovnovážnou kapalnou a parní fází (destilace) a pervaporační dělení směsí stejné dvojice látek skrze hydrofilní membránu z polyvinylalkoholu síťovaného polyakrylovou kyselinou [22] a skrze dvě různé, a různě separující, hydrofobní membrány [23.24.25]. V případě hydrofobních membrán separuje zřetelně lépe membrána z polydimethylsiloxanu (PDMS) než membrána z poly(trimethylsilyl)propynu (PTMSP), což je v souladu dřívějším pozorováními učiněnými pro pervaporační dělení směsí ethanolu a vody [21]. Pervaporační dělení zřejmě umožňuje separaci azeotropické směsi (82 mol. % methanolu), a to jednak preferenčním odebráním methanolu (hydrofilní membrána), jednak preferenčním odebráním dimethyl karbonátu (hydrofobní membrány s tzv. inverzní selektivitou). Výhodnější je při membránových separacích obvykle odebírání minoritní složky [24,26], v tomto případě dimethyl karbonátu.

Membránové separace jsou alternativou ke klasickým metodám dělení azeotropických směsí, kterými jsou například vysokotlaká a extraktivní destilace. První metoda využívá tlakové závislosti složení azeotropické směsi – v případě methanolu a dimethyl karbonátu se azeotrop již netvoří při tlaku 1724 kPa (250 psi) [27]. Druhá metoda využívá změn těkavostí tvořících původní binární směs vnesením další složky, tzv. entraineru. Pro dělení směsí methanolu a dimethyl karbonátu bylo navrženo použití anilinu [28] a iontových kapalin 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrakyanoborát a 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tetrakyanoborát [29,30]. Nevýhodou této metody je nutnost separovat entrainer, případně jeho cena.



**Obrázek 6**. McCabeův-Thieleho ("*y-x*") diagram pro rovnováhu mezi kapalnou a parní fází v binární směsi methanol-dimethyl karbonát při 40 °C [31] (vlevo) a příslušný separační faktor methanolu (vpravo). Pro porovnání je uvedena závislost pro pervaporaci směsi těchto látek hydrofobní polydimethylsiloxanovou (PDMS) membránou při 35 °C [23] a 40 °C [24], hydrofobní poly(trimethylsilyl)propynovou (PTMSP) membránou při 40 °C [25] a pro pervaporaci hydrofilní

membránou tvořenou směsí polyvinylalkohol-polyakrylová kyselina při 60 °C [22]. Plné křivky slouží jako pomůcka pro vystižení trendu, čárkované křivky byly vypočteny pomocí Wilsonova modelu [31].

Zjevnou nevýhodou pervaporace je obecně výrazná závislost jejího separačního účinku na složení vstupní směsi. Pro směs methanolu a dimethyl karbonátu je postupné zmenšování separačního účinku s rostoucím obsahem dimethyl karbonátu způsobeného zejména plastifikací (měknutím) membrány ukázáno na Obrázku 6 – membrána z PDMS prakticky nedělí při cca 60 mol.% dimethyl karbonátu ve vstupní směsi, membrána na bázi PVA při asi 75 mol.%. Další nevýhodou pervaporace je její energetická náročnost, která je dána jednak nutností převést vstupní parní směs do kapalné fáze (kondenzace), jednak nutností dodat výparné teplo spojené s fázovou změnou, tj. se vznikem plynného permeátu z kapalné vstupní směsi. Další energie, obvykle elektrická, je nutná k provozu vývěv odvádějících permeát od membrány a chlazení permeátu (kondenzace). Přes tyto energetické nároky nachází pervaporace ekonomicky opodstatněná uplatnění [13-15,21,26,27,32-38], a to zejména v kombinaci s destilací při dělení azeotrop tvořících směsí, při separaci stop organických látek z vody a při dehydrataci organických látek. Dehydratace organických látek je podle počtu instalovaných aparátů zřejmě nejvýznamnější aplikací pervaporace. Schémata aparatur pro dehydrataci ethanolu klasickou metodou používající extraktivní destilaci a hybridní metodou používající pervaporaci přes hydrofilní membránu (acetát celulózy) jsou ukázána na Obrázku 7.



**Obrázek** 7. Schémata jednotek pro dehydrataci ethanolu s použitím extraktivní azeotropické destilace (nahoře) a s použitím kaskády dvou pervaporačních jednotek s hydrofilními membránami (dole). Obrázek byl převzat z literatury [13] se souhlasem vydavatele.

Přestože nachází pervaporace kombinovaná s destilací průmyslová uplatnění, u řady směsí je výhodnější [20,35,40-44] použití kombinace destilace a dělení metodou permeace par. Příkladem jsou směsi alkoholů s vodou nebo alkoholů s jinými organickými látkami. Permeace par je výhodná u směsí tvořících "těkavé" azeotropy s minimem teploty (maximem tlaku) varu. Příkladem jsou směsi výše zmíněného páru methanolu – dimethyl karbonát a směsi řady alkoholů s vodou. Určitou výhodou je skutečnost, že azeotropy tohoto typu jsou častější [45] než azeotropy typu opačného, tj. s maximem teploty varu, pozorované například pro směs acetonu a cloroformu [45]. V případě dělení "těkavých" azeotropů hybridními aparáty kombinujícími destilaci a permeaci par se azeotropická směs nachází v parní fázi na vrcholu kolony, odkud ji lze odebírat do separátoru a bez nutnosti fázové změny dělit metodou permeace par. Odpadají tedy tepelné efekty typicky spojené s pervaporací, tj. s kondenzací vstupní směsi a s výparem přes membránu. Dále je, v porovnání s pervaporací, při permeaci par zpravidla dosahováno vyšších separačních faktorů, viz literaturu [20,41,46,47] a Přílohu 27, avšak nižších intenzit toků látek (permeátu) přes membránu.

Výkon membrány je obvykle vyjadřován plošnou intenzitou toku permeátu, tedy množstvím látky (nebo celé směsi) prošlým jednotkou její plochy za jednotkový čas. Zjevná je přibližně nepřímo úměrná závislost této intenzity na tloušť ce membrány. Tato nepřímá závislost však při určitých charakteristických tloušťkách (typicky desítky až jednotky mikrometrů) přestává platit z důvodu rostoucího relativního vlivu povrchových jevů a fyzikálního stárnutí, typického zejména pro sklovité polymery. Rozbor vlivu stárnutí sklovitých polymerů na jejich transportní charakteristiky lze nalézt v literatuře [48,49] a v Přílohách 15, 27.

Část této práce a jejích Příloh (11, 12, 16, 17, 27), je věnována studiu transportních parametrů a možností separace směsí methanolu a dimethyl karbonátu, případně jeho analogů. Důvodem této volby je skutečnost, že je tato látka vyráběna z methanolu a při její výrobě vyvstává nutnost její separace. Dimethyl karbonát je látkou s potenciálně značným aplikačním významem, který je však v současnosti omezen jejími výrobními náklady – mimo jiné náklady na její separaci od methanolu.

Dimethyl karbonát je v přírodě dobře rozložitelnou látkou, která proto bývá označována jako zelené rozpouštědlo [50,51]. V syntetické chemii je používán jako methylační, methoxylační a karbonylační činidlo nahrazující běžnější, avšak vysoce toxická činidla – methylhalidy, dimethyl sulfát a fosgen [52,53]. Příkladem průmyslové aplikace dimethyl karbonátu je jeho transesterifikace na difenyl karbonát při výrobě aromatických polykarbonátů [51,52]. Dimethyl karbonát je hojně používán také v elektrochemii, například pro přípravu elektrolytů pro baterie [54,55,56]. Další potenciální aplikací je jeho použití jako aditiva do motorových paliv, zejména do benzinu. Zde může dimethyl karbonát nahradit problematická kyslíkatá aditiva, jejichž funkcí je jednak zvýšení oktanového čísla, jednak snížení obsahu škodlivin ve výfukových plynech [50] a snížení potenciálu tvorby přízemního ozónu [51].

Dimethyl karbonát lze připravit podle řady reakčních schémat, z nichž všechna vychází z methanolu jako výchozí suroviny [50-52]. Tradiční metodou výroby je dvoustupňová reakce fosgenu s methanolem. Především kvůli toxicitě fosgenu byly navrženy alternativní metody [50-53,57]: katalytická oxidativní karbonylace methanolu, karbonylace methylnitritu, transesterifikace ethylen karbonátu, transesterifikace močoviny, přímá syntéza methanolu a oxidu uhličitého, a četné další metody. Konverze výchozích látek na žádaný produkt je u bezfosgenových postupů typicky značně omezena chemickou rovnováhou [58], proto je nutné dělit směsi dimethyl karbonátu s dalšími látkami, zejména s methanolem a, u některých typů syntéz, také s vodou. Vzhledem k nízkému obsahu této látky v azeotropu (18 mol. % [31]) bylo v literatuře navrženo použití pervaporace hydrofobními inverzně selektivními membránami na bázi PDMS [23,24]. V Přílohách 16, 17, 27 je proto šířeji diskutována problematika charakterizace inverzně selektivních membrán metodami permeace a sorpce směsných par.

#### 1.2. Modely transportu látek

Transport látky plochou homogenní neporézní membránou lze vyvolat vložením některé z hnacích sil (obecně  $\Delta Y$ ), viz Obrázek 3. Hnací silou se zde rozumí rozdílná hodnota příslušné veličiny, například koncentrace látky, na stranách membrány. Jednotlivé hnací síly však mohou být také kombinovány, např. rozdíl tlaku a rozdíl koncentrace. Proto je vhodné pojem hnací síla zobecnit na rozdíl chemického potenciálu látky. V případě kombinace rozdílu koncentrace a tlaku dostáváme

$$\Delta \mu_i = \operatorname{RT}\Delta \ln a_i + V_i \Delta p. \tag{2}$$

Účinek takto definované hnací síly, tj. tok veličiny *Y*, závisí na tloušťce membrány, proto je účelné zavést relativní hnací sílu,  $X = \Delta Y / l$ , nebo obecněji X = grad(Y).

#### 1.2.1. Lineární nerovnovážná termodynamika

Transport látky membránou je nerovnovážný proces, který je vyvoláván vnějšími hnacími silami uvedenými výše. Současně s tokem látky může docházet k tokům dalších veličin, tepla, náboje, atd. Tyto toky jsou projevem relaxace systému vystaveného vnějším hnacím silám (X), která je provázena růstem entropie a která přibližuje systém stavu termodynamické rovnováhy. Za předpokladu, že hnací síly jsou "malé", a tedy způsobují "malé" vychýlení systému z rovnovážného stavu, lze pro jejich popis použít lineární nerovnovážné termodynamiky (LNET [59]). Jednotlivé toky pak lze vyjádřit fenomenologickými rovnicemi

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j$$
 (*i*, *j* = 1,...,*n*), (3)

kde  $L_{ij}$  jsou fenomenologické koeficienty vlastní (i = j) a křížové  $(i \neq j)$ . Tyto koeficienty jsou nezávislé na hnacích silách, mohou však být závislé na proměnných, například na teplotě nebo na koncentracích látek. Pokud jsou hnací síly a toky veličin nezávislé, což je ověřitelné pravděpodobně jen experimentálně, platí pro křížové fenomenologické koeficienty Onsagerovy reciproční relace  $L_{ij} = L_{ji}$ . Rovnice (3) je konzistentní s klasickými lineárními vztahy, např. s Fourierovým zákonem vedení tepla, Fickovým zákonem difuze, Ohmovým zákonem. Oproti těmto vztahům však může být v případě membránových separací aplikována více než jedna hnací síla.

#### 1.2.2. Rozpustnostně-difuzní model

#### Ustálená difuze

Pokud je plochá homogenní separační membrána vystavena stálým hnacím silám, ustaví se po odeznění přechodových dějů ustálený stav charakterizovaný stálými toky příslušných veličin. Pravděpodobně nejčastěji používaným modelem transportu látek v neporézních membránách je rozpustnostně-difuzní model [60,61], který jako první pravděpodobně formuloval roku 1879 Wroblewsky [62]. Jeho základním předpokladem je existence mechanismu zahrnujícího rozpouštění (sorpci) látek obsažených ve fázi přisazené k jedné straně membrány, jejich difuzi skrze membránu a následně jejich desorpci do fáze přisazené ke druhé straně membrány. Jednorozměrná difuze v tenké ploché membráně je popsána prvním Fickovým zákonem a současně fenomenologickou LNET rovnicí ve tvaru

$$J_i = -D_i \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x} = -\frac{RTL_i}{c_i} \cdot \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x} = -L_i \frac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}x},\tag{4}$$

kde rovnost na pravé straně plyne z definice chemického potenciálu  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i)$  za předpokladu, že uvnitř membrány jsou tlak a aktivitní koeficient látky konstantní, a kde fenomenologický koeficient má význam součinu koncentrace a mobility látky v membráně. Pokud je difuzní koeficient látky konstantní, tj. koncentračně nezávislý, plyne pro plošnou hustotu toku látky *i* vůči materiálu ploché membrány tloušťky *l*:

$$J_i = D_i \frac{c_i^{\text{vstup}} - c_i^{\text{permeát}}}{l}.$$
(5)

Obvykle je předpokládána lineární závislost koncentrace látky v materiálu membrány na parciálním tlaku látky ve směsi přisazené k membráně, v případě pervaporace je na vstupní straně membrány pro určení tohoto tlaku předpokládána hypotetická rovnováha kapalné a parní fáze. Důsledkem učinění tohoto předpokladu je možnost úpravy předchozí rovnice do tvaru

$$J_i = P_i \frac{p_i^{\text{vstup}} - p_i^{\text{permeat}}}{l}.$$
(6)

který je definicí koeficientu propustnosti. Koeficient propustnosti, který je součinem rozpustnostní konstanty (S) a difuzního koeficientu, je dobře použitelnou materiálovou charakteristikou, protože pro četné kombinace plynů a polymerů závisí poměrně málo na tlaku plynu. V případě kondenzovatelných plynů (par) a v případě transportu v některých sklovitých polymerech je závislost na tlaku obvykle výraznější, zejména v blízkosti saturace a v oblasti vyšších koncentrací látky v polymeru. Tato závislost je určena zejména zakřiveným tvarem sorpční izotermy, tj. "nekonstantností rozpustnostní konstanty", a nekonstantností difuzního koeficientu.

Prakticky zajímavá je možnost určení, resp. kvalifikovaného odhadu, koeficientu propustnosti z difuzního koeficientu určeného nezávislou metodou a ze sorpčních dat, viz Přílohu 3. Přestože je tento odhad založen na předpokladu konstantnosti všech vystupujících parametrů, bylo experimentálně ukázáno [63], že poskytuje dobrý odhad propustnosti i pro systémy vykazující jejich poměrně silné koncentrační závislosti. Všechny tři klíčové koeficienty, *P*, *D* a *S*, jsou rovněž závislé na teplotě. Tyto teplotní závislost jsou obvykle aproximovány funkcemi Arrheniovského resp. van't Hoffova typu [64,63]:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s^{\rm sg}}{RT}\right), \quad D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{\rm d}}{RT}\right), \quad P = P_0 \exp\left(\frac{-E_{\rm p}}{RT}\right), \tag{7}$$

kde  $\Delta H_s^{sg}$  je enthalpie exotermního procesu sorpce látky z plynné (parní) fáze. Za předpokladu, že sorpce látky z parní fáze je sledem její kondenzace a mísení kapaliny se sorbentem, platí mezi sorpční enthalpií z parní a kapalné fáze vztah  $\Delta H_s^{sg} = \Delta H_s^{sl} + \Delta H_{kond.}^{lg}$ . Za předpokladu platnosti rozpustnostně-difuzního modelu dále platí

$$E_{\rm p} = E_{\rm d} + \Delta H_{\rm s}^{\rm sg}.$$
 (8)

Příklady použití výše uvedených teplotních závislostí je ukázáno v Příloze 7. K nekonstantnosti difuzního koeficientu dochází za izotermních podmínek vlivem plastifikace materiálu membrány (polymeru) difundující látkou. Jedním z běžných modelů koncentrační závislosti difuzního koeficientu je empirický exponenciální nárůst [65-67], zavádějící plastifikační parametr  $\gamma$ :  $D = D^0 \cdot \exp(\gamma c)$ , viz Přílohu 24. Po integraci prvního Fickova zákona pro ustálenou permeaci pak dostáváme

$$J_{i} = \frac{D_{i}^{0}}{\gamma_{i} l} \left[ \exp(\gamma_{i} c_{i}^{\text{vstup}}) - \exp(\gamma_{i} c_{i}^{\text{permeat}}) \right].$$
(9)

Dvouparametrový exponenciální nárůst difuzního koeficientu je speciálním případem obecnější tříparametrové závislosti [68] plynoucí z teorie volného objemu:  $D = \exp[-(A+B\cdot c)/(1+D\cdot c)]$ . V dostupné literatuře lze nalézt řadu dalších koncentračních rozvojů difuzního koeficientu, například závislost odvozenou [69,70] za předpokladu, že materiál membrány obsahuje vnitřní silně adsorbující centra.

Jednou z obvyklých aproximací používaných při řešení prvního Fickova zákona je předpoklad zanedbatelné změny její tloušťky, tj. tloušťka membrány při permeaci je považována za rovnou tloušťce čisté membrány. Tento předpoklad implikuje, že difuze látky je měřena vzhledem k materiálu membrány. Při vyhodnocování experimentálních hustot difuzních toků je však realističtější vztahovat difuzi látky vůči (zbotnalé) membráně. Vliv této odchylky lze korigovat [15,68,71-77] substitucí nehybné polohové souřadnice v prvním Fickově zákoně za pohyblivou souřadnici:  $x = x_{nehybná} = x_{pohyblivá} \varphi_{polymer}^{1/n}$ , kde  $\varphi_{polymer}$  je objemový zlomek polymeru (funkce koncentrace) a *n* je míra izotropie botnání [68,77]. Při *n* = 1 je botnání neizotropní a botnání způsobuje pouze zvětšení tloušťky membrány, při *n* = 3 je botnání izotropní a botnání membrány. Nejčastější volbou používanou ve výše uvedených pracích je  $n \equiv 1$ . Oprávněnost této volby byla ukázána experimentálně [68]. Uvedenou substitucí souřadnic dostáváme při *n* = 1 první Fickův zákon popisující difuzi v nehybných souřadnicích:

$$J_i = -\frac{D_i}{\varphi_{\text{polymer}}} \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x'},\tag{10}$$

V předešlé rovnici je obvykle nahrazována obecná koncentrace, *c*, objemovým zlomkem, což vede k objemové hustotě difuzního toku. Význam uvedené opravy na vztažný systém roste s koncentrací, resp. objemovým zlomkem látky.

Z rovnice (4) pro difuzi látky vyvolanou gradientem chemického potenciálu a prvního Fickova zákona plyne předpoklad konstantnosti aktivitního koeficientu látky uvnitř membrány. Tento předpoklad je vzhledem k rovnosti  $d\mu_i = RT \operatorname{dln}(a_i)$  speciálním tvarem obecnějšího vztahu [78]

$$J_i = -L_i \frac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}x} = -\frac{L_i RT}{c_i} \frac{\mathrm{d}\ln(a_i)}{\mathrm{d}\ln(c_i)} \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x} = -D_i^{\mathrm{T}} \frac{\mathrm{d}\ln(a_i)}{\mathrm{d}\ln(c_i)} \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x},\tag{11}$$

kde  $D_i^{\rm T}$  je termodynamický koeficient. Uvedené postupy opravy na nekonstantnost difuzního koeficientu byly aplikovány v Přílohách 5 a 24.

Pokud membránou difunduje více látek současně, může docházet ke vzájemnému ovlivnění jejich difuzních toků. Tuto situaci lze obecně popsat pomocí fenomenologických rovnic LNET. Pokud jsou však fenomenologické koeficienty současně koncentračně závislé, tj. uvažujeme-li například dvouparametrovou závislost každého koeficientu, obsahuje LNET model při nesplnění Onsagerových relací již osm nastavitelných parametrů. Proto bylo navrženo [76,79-81] použití rozšířené semi-empirické koncentrační závislosti difuzního koeficientu, použité v Příloze 24, ve tvaru:

$$D_i = D_i^0 \exp(\gamma_i c_i + \gamma_{ij} c_j). \tag{12}$$

Tento typ závislosti je v souladu s teorií volného objemu Vrentase a Dudy [82] a má pro difuzi binární směsi membránou nejvýše šest nastavitelných parametrů. Dále byly navrženy [18,81,83] lineární rozvoje difuzního koeficientu ve tvaru  $D_i = D_i^0 c_i + k_{ij} c_j$ .

Uvažujeme-li pro názornost nezávislou difuzi dvou látek (plynů) polymerní membránou, jejich parciální tlaky ve vstupní směsi jsou  $p_1^{vstup}$  a  $p_2^{vstup}$ . Pak je poměr jejich parciálních tlaků v permeátu roven  $J_1/J_2$  a pro separační faktor platí [84]

$$\alpha_{1} = \frac{y_{1}/y_{2}}{x_{1}/x_{2}} = \frac{J_{1}/J_{2}}{p_{1}^{\text{vstup}}/p_{2}^{\text{vstup}}} = \frac{P_{1}}{P_{2}} \cdot \frac{p_{1}^{\text{vstup}} - p_{1}^{\text{permeat}}}{p_{2}^{\text{vstup}} - p_{2}^{\text{permeat}}} \cdot \frac{p_{2}^{\text{vstup}}}{p_{1}^{\text{vstup}}}.$$
 (13)

Pokud je tlak permeátu malý, separační faktor se redukuje na ideální separační faktor, pro který vzhledem k definici koeficientu propustnosti platí

$$\alpha_1^* = \frac{P_1}{P_2} = \frac{D_1 S_1}{D_2 S_2} = \alpha_{1,\text{dif.}}^* \cdot \alpha_{1,\text{rozp.}}^*$$
(14)

Ideální separační faktor je pak součinem ideálního separačního faktoru difuze (podíl difuzních koeficientů) a ideálního separačního faktoru sorpce (podíl sorpčních koeficientů). Ideální separační faktor byl použit pro popis separačních účinků membrán z nových polymerů v Přílohách 21-23. Rozbor rozdílnosti ideálního a reálného separačního faktoru sorpce je ukázán v Přílohách 19, 20. Ideální separační faktor je vhodnou materiálovou charakteristikou, jelikož existuje jeho empirická závislost na propustnostním koeficientu vykazující horní mez, označovanou obvykle jako Robesonova mez (Robeson upper bound) [85]. Významnější překročení této meze je pro zadanou dvojici látek, např. kyslík a dusík, je zpravidla dosažitelné jen změnou materiálu membrány. Přestože názorný definiční vztah ideálního separačního koeficientu platí jen za uvedených zjednodušujících podmínek, lze i za obecnějších podmínek říci, že separační faktor je určen příspěvkem difuzním (separace molekul vlivem jejich různých mobilit, resp. velikostí) a sorpčním (separace molekul vlivem jejich rozpustností), viz Přílohy 16, 17, 27.

#### Neustálená difuze

Pokud je plochá neporézní membrána vystavena proměnlivým hnacím silám, např. skokové změně koncentrací látek ve fázích přisazených k jejím stranám, dochází k přechodovému ději. Při absenci chemických reakcí má přechodový děj podstatu neustálené difuze. Při vhodném uspořádání lze z experimentálně určených přechodových charakteristik například určit difuzní koeficient a ten použít pro odhad koeficientu propustnosti, viz Přílohu 3, nebo pro bližší popis mechanismu transportu.

Neustálenou jednorozměrnou difuzi látky plochou neporézní membránou, jejíž tloušťka je výrazně menší než její ostatní rozměry, lze popsat pomocí rovnice kontinuity [60]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}.$$
(15)

Za hustotu difuzního toku lze dosadit libovolný model ustáleného toku, viz výše. Například dosazením z prvního Fickova zákona (5) dostaneme druhý Fickův zákon [60]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2},\tag{16}$$

který je parabolickou parciální diferenciální rovnicí, jejímž řešením je funkce  $c_i(x, \tau)$ . Při znalosti tohoto řešení a difuzního koeficientu lze spočítat intenzitu difuzního toku látky v kterémkoli bodě membrány, typicky na jejích okrajích. Takto formulovaný druhý Fickův zákon je, na rozdíl od jeho zobecněných forem odvozených z výše uvedených rovnic pro ustálený transport, analyticky řešitelnou rovnicí. Řešení pro typická geometrická uspořádání membrán a počáteční a okrajové podmínky lze nalézt například v monografii [60]. Formulace druhého Fickova zákona neřešitelné analyticky lze řešit numericky, například metodou podle Cranka a Nicholsonové [86].

Při experimentální charakterizaci neporézních polymerních membrán se často používají dvě základní metody měření neustálené difuze: metoda permeační a metoda sorpční. Při permeační metodě je před experimentem membrána obvykle zcela zbavena látky, jejíž počáteční koncentrace je tedy nulová. Na začátku je na začátku měření ke vstupní straně membrány rychle přivedena látka, z druhé strany je obvykle udržována prakticky nulová koncentrace látky (vakuum) a je měřena intenzita toku permeátu v závislosti na čase. Za těchto podmínek má normovaná závislost plošné intenzity difuzního toku membránou tloušťky *l* na čase tvar [60,87,88]

$$\frac{J_{\tau}}{J_{\infty}} = 1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left\{-\frac{Dn^2 \pi^2 \tau}{l^2}\right\}.$$
(17)

Při sorpčním uspořádání je také obvykle membrána zbavena před experimentem studované látky. Obě strany membrány jsou pak rychle (skokově) vystaveny studované látce a je měřena závislost množství látky sorbované v membráně, tedy integrál koncentračního profilu. Pro toto uspořádání lze nalézt dvě integrované řešení vyjádřené ve formě časové závislosti normovaného sorbovaného množství [60] pro membránu tloušťky 2*l*:

$$\frac{M_{\tau}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4l^2}\right\}.$$
(18)

Při konečném počtu sčítanců oba výše uvedené modely divergují v okolí kladné nuly, což je nutné při jeho použití ošetřit. Pro sorpční uspořádání byl dále odvozen [60] alternativní model

$$\frac{M_{\tau}}{M_{\infty}} = 2\left(\frac{D\tau}{l^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \pi^{-\frac{1}{2}} + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{D\tau}} \right\},\tag{19}$$

který při konečném počtu sčítanců diverguje ve vysokých časech. Poslední tři modely umožňují určení difuzního koeficientu z experimentálních přechodových charakteristik bez nutnosti mít informaci o sorpci látky v materiálu. Poslední model je základem klasické experimentální metody charakterizace difuze látek v plochých membránách [89], jelikož lze tuto rovnici pro malé časy upravit do tvaru:

$$\frac{M_{\tau}}{M_{\infty}} \approx 2 \left(\frac{D\tau}{l^2 \pi}\right)^{\frac{1}{2}} = k_{\alpha} \tau^{\alpha}.$$
(20)

Pro Fickovskou difuzi zjevně platí  $\alpha \equiv \frac{1}{2}$ . Anomální průběh difuze lze podle parametru  $\alpha$  rozdělit na: superdifuzi druhého typu (supercase II diffusion) pro  $\alpha > 1$ , difuzi druhého typu (case II diffusion) pro  $\alpha = 1$  doprovázenou přímou úměrností sorbovaného množství na čase, anomální difuzi  $1 > \alpha > \frac{1}{2}$  a pseudo-Fickovskou difuzi  $\alpha < \frac{1}{2}$ . Anomálnost difuze může být kromě výše popsaných závislostí difuzního koeficientu způsobena například nedodržením okrajových podmínek (viz Přílohu 4), pomalou relaxací fyzikálního stavu polymeru po změně koncentrace látky (viskoelastická difuze, case II difuze) [90], difuzí v prostředích vykazující silnou adsorpci látky [69], vnitřní mikroporézní strukturu, povrchovou difuzí na silně adsorbujících centrech [69, 91,92, Přílohy 12,13], aj. Popisu neustálené difuze čistých látek i jejich směsí je věnována většina příloh této práce, viz dále.

### 1.3. Sorpce (rozpouštění) látek v polymerech

Sorpce nízkomolekulárních látek je, spolu s difuzí, jednou z hlavních charakteristik určujících separační účinky membrán. Podle působících interakcí lze rozlišovat sorpci fyzikální, doprovázenou fyzikálními interakcemi molekul sorbátu se sorbentem, a chemisorpci, doprovázenou vznikem chemických vazeb. Dále lze rozlišovat mezi adsorpcí látek na povrch a absorpcí (rozpouštění) látek v objemové fázi. V případech, kdy není možné tyto dva dílčí mechanismy rozlišit, doporučuje IUPAC (International union of pure and applied chemistry) použití termínu sorpce [93]. Typickým příkladem třídy materiálů vykazujících takto obojetné chování jsou polymery. Sorpce v polymerech je značně kvalitativně i kvantitativně ovlivněna teplotou, zejména v tom smyslu, že teplota je základní proměnnou určující fyzikální stav polymeru. Lze rozlišovat mezi sklovitým stavem polymeru, ve kterém jsou kineticky blokovány konformační pohyby, a který je tudíž stavem nerovnovážným. Dalším stavem je stav kaučukovitý, ve kterém naopak polymer dosahuje rovnovážného stavu vratnými konformačními změnami. Přechod mezi uvedenými stavy nastává při teplotě skelného přechodu, která je charakteristická pro každý polymer. Základní představou vycházející z interpretace teplotní závislosti specifického objemu polymeru a z měření sorpčních izoterem je existence dodatečného volného objemu, tj. kavit nacházejících se ve skelném stavu mezi řetězci polymeru, viz Obrázek 8. Tento dodatečný volný objem mohou obsazovat, stejně jako ostatní volný objem, molekuly nízkomolekulárních látek. Rozborem sorpčních dat bylo dovozeno, že sorpce v tomto dodatečném volném objemu má přibližně charakter Langmuirovy sorpce prvního typu [94], zatímco v ostatním volném objemu přibližně Henryova typu [95]. Velikost kavit mezi řetězci je specifická pro každý polymer, typicky je však jejich rozměr menší než 2 nm [96]. Podle klasifikace porozity IUPAC proto lze polymery vnímat jako mikroporézní sorbenty.



**Obrázek 8**. Naznačení vlivu fyzikálního stav polymeru na mechanismus sorpce. Převzato z literatury [95] se souhlasem vydavatele.

Fyzisorpce je dle IUPAC klasifikována podle tvaru sorpčních izoterem do šesti základních typů, ukázaných na Obrázku 9.

Izotermy typu I jsou typické pro mikroporézní sorbenty, např. pro aktivní uhlí či zeolity. S rostoucím relativním tlakem dochází k saturaci sorpčních center. Nesprávně jsou izotermy tohoto

typu někdy nazývány izotermami Langmuirova typu, správnější by bylo označení Langmuirovy izotermy prvního typu [94].

Izotermy typu II se vyskytují u neporézních a u makroporézních sorbentů, u kterých dochází k vícevrstvé volné sorpci (tj. sorpci bez hystereze). Bod B přibližně vyznačuje bod, ve kterém dochází k saturaci sorpčních míst, tj. k vytvoření první sorpční vrstvy. Tento typ izoterem je obvyklý pro sklovité polymery.

Izotermy typu III se vyznačuje konvexním nárůstem sorbovaného množství s relativním tlakem, který je připisován slabé interakce mezi sorbátem a sorbentem, nebo prostorovým omezením bránícím tvorbě více vrstev [97]. Tento typ je obvyklý, mimo jiné, pro kaučukovité polymery.

Izotermy typu IV jsou obecnějším případem k izotermám typu II, dochází k hysterezi. Obvykle je vznik hystereze připisován kapilární kondenzaci v mesopórech.

Izotermy typu V jsou analogicky obecnějším případem k izotermám typu III.

Izotermy typu VI jsou typické pro vícevrstvou adsorpci na uniformním neporézním povrchu, každá vlna charakterizuje zaplnění jedné vrstvy.



**Obrázek 9**. Klasifikace sorpčních izoterem podle IUPAC, převzato z literatury [93] se souhlasem vydavatele.

Polymery obvykle vykazují sorpční izotermy typů II a III, dále jsou proto uvedeny modely používané pro jejich vystižení. Sorpční izotermy typu III jsou typické pro sorpci v kaučukovitých polymerech, například vinyl chloridu v polyvinyl chloridu při teplotách blízkých teplotě skelného přechodu ( $T_{g PVC} \approx 85 \text{ °C}$ ) [98]. Klasickým modelem popisujícím sorpční izotery typu III je rovnice plynoucí z Floryho-Hugginsovy mřížkové teorie [99]:

$$\ln(a_1) = \ln(\varphi_1) + (1 - \varphi_1) + \chi(1 - \varphi_1)^2$$
(21)

kde  $\chi$  značí interakční parametr, popisující interakce mezi nestejně obsazenými buňkami mřížky, tj. buňkami obsazenými částí polymerního řetězce a sorbovanou látkou (1). Interakční parametr

obvykle vykazuje koncentrační a teplotní závislost, které lze souhrnně vyjádřit [100] semiempirickým rozvojem

$$\chi = \chi_0 + \frac{q}{T} + b_1(1 - \varphi_1) + b_2(1 - \varphi_1)^2$$
(22)

kde  $b_1$ ,  $b_2$  a q jsou nastavitelné parametry. Zobecněním interakční energie nestejných sousedů v mřížce byla Koningsveldem a Kleintjensem odvozena [101] tříparametrová závislost interakčního parametru

$$\chi = \alpha + \frac{\beta(1-\gamma)}{[1-\gamma(1-\varphi_1)]^2}.$$
(23)

Pro Floryho-Hugginsův model byla rovněž definováno rozšíření umožňující vystižení sorpce vícesložkových kapalin v polymerech [79,99,102,103].

Dalším klasickým modelem popisu izoterem typu III je dvouparametrový model ENSIC [104] (Engaged Species Induced Clustering), který má tvar

$$\varphi_{1} = \frac{\exp[(k_{s} - k_{p})a_{1}] - 1}{(k_{s} - k_{p})/k_{p}}$$
(24)

a kde nastavitelná konstanta  $k_s$  parametrizuje interakce mezi molekulami sorbované látky a volného sorptivu (téže látky v parní fázi), konstanta  $k_p$  parametrizuje interakce mezi sorpčními centry polymeru a volnými molekulami sorptivu. Pokud  $k_s = k_p$ , nepřevažuje žádná z uvedených interakcí a model se redukuje na analogii Henryho zákona.

Aplikace modelových rovnic (21-24) a porovnání jejich vhodnosti pro konkrétní systémy lze nalézt v Přílohách 5 a 11.

Sorpční izotermy typu II jsou typicky pozorovány pro sorpci plynů a par ve sklovitých polymerech, například vinyl chloridu v polyvinyl chloridu při 30 °C ( $T_{g PVC} \approx 85$  °C) [98]. Klasickým modelem pro tento typ izoterem je kombinace [105] Langmuirovy sorpce prvního typu [94] a Henryho zákona ve tvaru

$$c = \frac{C'_{\rm H}bp}{1+bp} + k_{\rm D}p. \tag{25}$$

Jelikož je tento model kombinací přímé úměrnosti a Langmuirova modelu sorpce prvního typu, nevystihuje rovnice (25) ohyb pozorovaný u izoterem typu II při vysokých relativních tlacích. Teplotní závislost sorpce lze vystihnout exponenciálními rozvoji nastavitelných konstant van't Hoffova, resp. Arrheniova typu [106]. Pro vystižení sorpce směsí plynů pomocí modelu duální sorpce byla navržena [107], pro příklad binární směsi, soustava rovnic

$$c_{1} = \frac{C'_{\mathrm{H},1}b_{1}p_{1}}{1+b_{1}p_{1}+b_{2}p_{2}} + k_{\mathrm{D}1,}p_{1}$$

$$c_{2} = \frac{C'_{\mathrm{H},2}b_{2}p_{2}}{1+b_{2}p_{2}+b_{1}p_{1}} + k_{\mathrm{D}2,}p_{2},$$
(26)

kde ko-sorpční efekt je parametrizován (predikován) jako soutěživá adsorpce [108]. Jelikož tento model předpokládá adsorpci Langmuirova prvního typu, je termodynamicky konzistentní [109,110] jen pokud platí  $C'_{H,1} = C'_{H,2}$ .

Jednou z možností vystižení celé izotermy typu II je čtyřparametrová kombinace Floryho-Higginsova modelu a Langmuirovy sorpce prvního typu [98]. Celou izotermu typu II lze dále, alespoň kvalitativně, vystihnout dvouparametrovým modelem BET [111] (Brunauer, Emmet, Teller), který však zpravidla neposkytuje uspokojivý popis celých sorpčních izoterem ani ve sklovitých, ani v kaučukovitých polymerech [66,112]. Lepší shody s experimentálními daty lze pro sorpci par v některých sklovitých polymerech dosáhnout použitím tříparametrového BET modelu konečný počet sorpčních vrstev [111,112]. Nejlepší předpokládajícího shody modelu s experimentálními daty bylo pro několik systémů vykazujících sorpční izotermy typu II s výrazným ohybem při vysokých relativních tlacích nalezeno [112] s použitím tříparametrového modelu GAB vícevrstvé adsorpce [113-115] (Guggenheim, Anderson, De Boer). Kromě práce [112] je v dostupné literatuře popisující sorpci plynů a par v polymerech model GAB prakticky přehlížen. Určitou výjimkou jsou práce, v nichž je používán model pojmenovaný "new dual mode sorption model" [116], který velice dobře vystihuje například sorpční izotermy vodní páry v ionomeru Nafion [117]. Přestože byl tento model publikován v roce 2008, jeho definiční vztah je, po algebraické úpravě a přejmenování parametrů, identický s definičním vztahem modelu GAB, publikovaným poprvé Andersonem v roce 1949 (viz Přílohu 2). Všechny výše uvedené modely, tedy BET, rozšířený BET a GAB, jsou rozšířeními Langmuirova modelu vícevrstvé adsorpce typu VI [94]. Porovnání vhodnosti výše uvedených modelů sorpce typů II a III pro konkrétní systémy lze nalézt v Přílohách 10 a 11, ve kterých byla ukázána prakticky univerzální použitelnost modelu GAB pro popis sorpce plynů a par v kaučukovitých a sklovitých polymerech.

Základním předpokladem modelu GAB [113] je mechanismus vícevrstvé adsorpce na N identických nerozlišitelných centrech. Klíčovým předpokladem modelu je, že partiční funkce molekul adsorbovaných v první vrstvě je h-krát větší, než v případě molekul ve druhé a libovolné vyšší vrstvě. Dalšími dvěma parametry jsou referenční tlaku adsorbující se látky (sorptivu),  $p^*$ , a kapacity adsorpční monovrstvy,  $v_m$ . Model lze zapsat ve dvou ekvivalentních tvarech:

$$v = \frac{v_{\rm m}hp^*p}{(p^*-p)(hp+p^*-p)} = \frac{v_{\rm m}hfa}{(1-fa)(1-fa+hfa)}.$$
(27)

kde v je adsorbované množství látky vztažené na množství sorbentu,  $a = p / p^{\text{sat}}$  je aktivita [118] sorbovaných par při volbě standardního stavu čistá látka za teploty a tlaku systému a  $f = p^{\text{sat}} / p^*$ . Volbou referenčního tlaku  $p^* \equiv p^{\text{sat}}$ , tj.  $f \equiv 1$ , přechází model GAB na model BET. Výraz na pravé straně rovnice (27) lze použít pouze pro popis sorpce podkritických plynů (par), tj. při teplotách, při kterých je definován tlak nasycených par sorptivu. Výraz na levé straně je použitelný nad i pod kritickou teplotou. Příklady použití modelu GAB pro popis sorpce plynů a par ve sklovitých a kaučukovitých polymerech lze nalézt v Přílohách 10-13.

Kromě výše uvedených korelačních modelů lze použít rovněž modely prediktivní. Příkladem je model UNIQUAC-FV [103,119], nebo modely založené na řešení fázové rovnováhy pomocí

stavových rovnic [120-123]. Často pozorovanou vlastností prediktivních modelů zahrnujících pouze parametry zjištěné pro čisté látky je jejich dobrá funkčnost (kvalita predikce) u systému vykazující (velmi) malou sorpci. Příkladem je systém oxid uhličitý – polykarbonát, pro který je sorpce dobře předpověditelná řešením fázové rovnováhy s použitím Sanchezovy-Lacombovy stavové rovnice do tlaku zhruba 0,15 MPa [123]. Pro dosažení lepší shody s experimentálními daty je u systémů vykazující větší sorpci nutné přidání dodatečných nastavitelných parametrů, které mohou být vyhodnoceny z nezávislých experimentálních měření pomocných veličin, např. hustoty kondenzované fáze nebo sorpce v jiných systémech [122-125]. V případě systémů vykazujících velkou sorpci a izotermy typu II s výraznějším ohybem v oblasti vysokých relativních tlaků, není, podle nalezené literatury a výsledků uvedených v Příloze 14, tento ohyb dobře popsatelný ani při použití nastavitelných parametrů popisujících mezimolekulární interakce a změnu specifického objemu polymeru vlivem botnání. Výhodou modelů založených na řešení fázové rovnováhy a modifikací modelu UNIFAC však je, oproti výše uvedeným modelům korelativním, možnost predikce sorpce směsí z údajů o sorpci čistých látek [103,122,126,127].

# 1.4. Principy instrumentace pro měření transportu a sorpce látek v polymerních membránách

Transport látek semipermeabilními membránami lze charakterizovat mnoha experimentálními technikami, jejichž společnou vlastností je existence měřitelných hnacích sil způsobujících měřitelné toky látek ve studovaných membránách. V této práci je popsána zejména charakterizace membrán měřením jejich schopnosti propouštět a sorbovat plyny a páry, okrajově také kapaliny.

Klasickou metodou měření propustnosti je vystavení membrány z jedné strany měřené kapalné nebo plynné látce či směsi a z druhé strany vakuu nebo jinak sníženému tlaku měřených složek. Pokud je evakuovaný zásobník v určitém čase uzavřen, lze z nárůstu tlaku v tomto zásobníku určit látkový tok. Toto uspořádání je obvykle označováno jako integrální. Alternativně lze látky prošlé membránou kontinuálně odvádět například proudem pomocného plynu nebo odčerpávat. Taková uspořádání jsou obvykle označována jako průtočná. Výsledkem měření tohoto typu jsou závislosti intenzit látkových toků na aplikovaných hnacích silách.

Sorpci látek v polymerních membránách či jiných sorbentech lze rovněž měřit mnoha experimentálními technikami, které lze rozdělit podle způsobu určení množství sorbované látky. V případě měření sorpce plynů par a kapalin je obvyklá detekce gravimetrická, při které je množství sorbované látky váženo. Další možností je detekce tlaková, při které je sorbované množství určeno z poklesu tlaku v uzavřené aparatuře o konstantním objemu, případně objemová, při které je za stálého tlaku měřena změna objemu vlivem sorpce. Výsledkem takových měření jsou funkční závislosti popisující množství látky sorbované při daných podmínkách ve vzorku. Všechna výše uvedená uspořádání jsou často kombinována s analytickými metodami, umožňujícími látkově-rozlišenou kvantifikaci současného transportu a sorpce více látek.

## 2. Experimentální charakterizace separačních membrán

### 2.1. Sorpce čistých látek v polymerech

Separace plynných a kapalných směsí metodami založenými na použití neporézních semipermeabilních polymerních membrán, je, za předpokladu platnosti rozpustnostně-difuzního modelu, do značné míry ovlivněna rozpuštěním (sorpcí) látek v materiálu membrány. Základní charakterizací separačních membrán je proto měření rozpustnosti (sorpce) čistých látek, která umožňuje jednak modelování transportu a odhad vlivu rozdílné rozpustnosti jednotlivých složek, jednak výběr vhodného materiálu membrány pro konkrétní separované směsi. Současně měření sorpce umožňuje odhad koeficientu propustnosti a aktivačních energií sorpce a difuze podle rovnic (6) a (7).

V následujících pododdílech jsou podrobněji komentovány jednotlivé přílohy, jejichž tématem je měření sorpce čistých látek a její popis a interpretace.

### 2.1.1. Aparatura pro měřením sorpce par čistých látek

V Příloze 1 byla popsána nově zkonstruovaná gravimetrická aparatura pro měření sorpce jednosložkových par při tlacích menších než atmosférický tlak. Principiálně se jedná o klasickou měřicí metodu [17], při které je množství látky sorbované ve vzorku určováno měřením protažení kalibrované křemenné spirálky. Podle citlivosti spirálky lze detekovat změny množství sorbované s citlivostí cca 10 µg při množství vzorku do cca 0,4 g. Oproti předchozím generacím sorpčních aparatur, vyvinutých na Ústavu fyzikální chemie VŠCHT Praha [128,129], byl nově použit automatický systém optického snímání protažení spirálky a tlaku v aparatuře, pro něž byl obslužný software vyvinut na zakázku firmou Neovision. Tlak je snímán kapacitními tlakovými měrkami CTR 90 a CTR 100 fy Oerlikon Leybold. Nežádoucí plyny a těkavé látky jsou odstraňovány soustavou rotační olejové vývěvy D4B a turbomolekulární vývěvy Turbovac 50, obě fy Oerlikon Leybold, umožňující dosáhnout mezního tlaku 5·10<sup>-8</sup> mbar. Dosažení vysokého vakua je klíčové zejména při měření sorpce málo těkavých látek (viz Přílohu 3), protože použitá detekce tlaku kapacitní měrkou je, stejně jako detekce sorbovaného množství křemennou spirálkou, látkově neselektivní.

Odplyňování a recyklace látky v aparatuře je umožněna použitím skleněného zásobníku kapalné látky, který lze ochladit ponořením do kapalného dusíku a tím "stáhnout" páry látky z aparatury a odčerpat zbylé plyny.

Aparatura umožňuje opakované měření rovnovážné i neustálené (přechodové) sorpce par čistých látek v sorbentech, které jsou před experimentem zbaveny těkavých látek jejich vystavením vakuu. Napouštění par látky ke vzorku a, v případě měření desorpce, její odvod jsou prováděny postupně tak, aby nebyl způsoben přílišný rozkmit křemenné spirálky. Tato postupnost ve svém důsledku přináší nesplnění předpokladu okamžité změny tlaku použitý při odvození rovnic (18,19). Opravy na reálné tlakové průběhy měřené látky jsou popsány v Přílohách 3 až 5. Funkčnost aparatury byla v Příloze 1 demonstrována proměřením rovnovážné a přechodové sorpce par *p*-xylenu v nízkohustotním polyethylenu. Popsaná aparatura a její modifikace byly použity pro měření sorpce par čistých látek v Přílohách 2-8, 11-13, 15 a 24.

### 2.1.2. Porovnání dvou nezávislých metod měření sorpce par

V Příloze 2 byly porovnány sorpční izotermy, získané výše popsanou gravimetrickou sorpční metodou, se sorpcí určenou za přítomnosti vzduchu (inertu) metodou "Vapor phase calibration" (VPC). Metoda VPC je jednou z variant tzv. "headspace analýzy", tj. analýzy rovnovážného parního prostoru, v tomto případě prostoru nad sorbentem. Při známém dávkování měřených látek lze bilancí a analýzou parní fáze určit množství sorbované látky. Metoda je založena na dávkování známého (malého) množství nasycených par látky ve vzduchu do nádobek se sorbentem a do nádobek kontrolních. Jejím omezením je nutnost měřit v oboru nízkých parciálních tlaků (aktivit) sorbovaných látek, jelikož dávkování látek má podobu injektáže směsi par se vzduchem do skleněné (izochorické) nádobky vybavené nízkotlakým injektážním uzávěrem Mininert (Valco).

Sorpce par vybraných látek (*n*-hexan, cyklohexan, *n*-heptan, toluen, *p*-xylen) v nízkohustotním polyethylenu (LDPE) měřená oběma nezávislými metodami, gravimetrickou a VPC, byla v rámci experimentálních nejistot konzistentní. Metodou VPC byla určována sorpce v oblasti velmi nízkých aktivit par, při kterých lze jen obtížně měřit metodou gravimetrickou. Určené sorpční izotermy byly adekvátně vystiženy Floryho-Hugginsovým modelem (21).

Porovnáním výsledků obou nezávislých metod měření sorpce byla učiněna jejich validace a byla prokázána zanedbatelnost přítomnosti inertu (vzduchu) na sorpci kondenzovatelných látek při nízkých aktivitách par měřených látek.

#### 2.1.3. Charakterizace bariérových vlastností biodegradabilního polymeru

V Příloze 3 byla studována sorpce par potravinářsky významných vonných látek a jejich analogů ve fóliích připravených z biodegradovatelného polybutylen sukcinátu (PBS) a v referenční fólii připravené z LDPE. Cílem práce bylo posoudit, jestli je PBS potenciálně vhodnou náhradou biologicky prakticky nedegradovatelného LDPE z hlediska dostatečného zabránění transportu vybraných senzoricky významných aromatických látek. Pro měření byla použita aparatura a měřicí postup popsaný v Příloze 1. Při realizaci měření byla klíčová možnost dosažení vysokého vakua použitím turbomolekulární vývěvy, protože některé z měřených látek jsou málo těkavé, tj. tlaky jejich nasycených par jsou při teplotě měření, zde při 23 °C, jsou výrazně nižší než 1 kPa, což klade značné nároky na odstranění plynných nečistot. Měřenými látkami byly ethyl estery, jmenovitě acetát, butyrát a hexanoát, a dále hexanol, heptanal a (R)-(+)-Limonen. Sorpční izotermy většiny těchto látek ve fóliích na bázi PBS byly linární nebo mírně konkávní, proto byly popsány rozpustnostní konstantou (S), případně modelem duální sorpce (25). Oproti tomu byly sorpční izotermy měřených látek v LDPE fólii mírně konvexní a byly adekvátně popsány Floryho-Hugginsovým modelem (21). Sorpce par v PBS byla nižší než v LDPE v případě málo polárních látek, konkrétně heptanalu, ethyl hexanoátu a (R)-(+)-limonenu.

Difuzní koeficienty měřených látek ve všech studovaných polymerních fóliích byly koncentračně, resp. aktivitně závislé a byly použity pro odhad koeficientů propustnosti, viz text pod rovnicí (6). Odhadnuté koeficienty propustnosti pro PBS byly o jeden až dva řády nižší než pro LDPE v případě málo polárních látek, heptanalu, ethyl hexanoátu a (R)-(+)-limonenu. Pro polární látky byly propustnosti obou polymerů srovnatelné.

Měřením sorpce par potravinářsky významných vonných látek a jejich analogů bylo zjištěno, že použití biologicky odbouratelného PBS namísto prakticky neodbouratelného LDPE v obalové technice by pro studované látky neznamenalo zhoršení bariérových vlastností obalových materiálů. Naopak, u obalů vyrobených z PBS lze očekávat významně nižší propustnost pro nepolární vonné látky, například pro pomerančové aroma, (R)-(+)-limonen, než u obalů vyrobených z LDPE.

### 2.1.4. Početní oprava parazitních jevů při vyhodnocování neustálené sorpce

V Příloze 4 byly vypracovány nové modely pro určení difuzního koeficientu ze záznamu neustálené sorpce v ploché membráně s opravou na pomalý nárůst tlaku sorbované látky v okolí membrány. Pomalý nárůst tlaku je důsledkem vedení sorpčního experimentu (viz Přílohu 1), při kterém je sorbovaná plynná látka postupně napouštěna ze zásobníku par do evakuovaného zásobníku se vzorkem membrány zavěšeným na křemenné spirálce. Napouštění nelze z praktických důvodů provést okamžitě, dochází ke škrcení plynu (páry) přes napouštěcí ventily a tím k postupnému nárůstu tlaku v okolí membrány. Tím není dodržen základní předpoklad rovnic (18,19).

Model odvozený v této práci je korekcí modelu (18) a předpokládá dva typické průběhy tlaku sorbované látky, jmenovitě jedno- a dvojexponenciální nárůst s dvojnásobnou časovou konstantou:

$$\frac{p^{\mathrm{I}}}{p_{\infty}} = \begin{cases} 0 & \text{pro } \tau \leq 0 \\ 1 - \exp(-\alpha\tau) & \text{pro } \tau > 0 \end{cases} a \quad \frac{p^{\mathrm{II}}}{p_{\infty}} = \begin{cases} 0 & \text{pro } \tau \leq 0 \\ 1 - \exp(-\zeta\tau) - \zeta\tau \exp(-\zeta\tau) & \text{pro } \tau > 0 \end{cases}$$
(28)

kde *a* a  $\xi$  jsou převrácené časové konstanty, které lze určit početně ze záznamu tlaku v aparatuře. Uvedené modely lze transformovat ve smyslu Laplaceovy transformace, stejně tak jako okamžitý nárůst normovaného tlaku, Heavisideovu funkci, předpokládanou v původním (nekorigovaném) modelu (18).

Výpočetní model je založen na platnosti věty o Laplaceově obrazu konvoluce dvou funkcí, která je rovna součinu obrazů vstupní funkce a přenosu soustavy. Původní vstupní funkcí je funkce Heavisideova, nové vstupní funkce jsou uvedeny výše, viz rov. (28). Laplaceův obraz modelu (18) lze dělit obrazem původní vstupní funkce a získat tak přenos soustavy, který je, po vynásobení obrazem nové vstupní funkce, obrazem nového korigovaného modelu. Modely odvozené za

předpokladu výše uvedených dvou tlakových závislostí byly validovány porovnáním funkce korigované na jednokapacitní nárůst tlaku s funkcí odvozenou v literatuře [60] z řešení druhého Fickova zákona pro okrajové podmínky odpovídající stejnému, tj. jednokapacitnímu nárůstu relativního tlaku.

V aplikační části Přílohy 4 je na příkladu sorpce par hexanu v myristátu celulózy ukázáno, že zanedbáním nedodržených okrajových podmínek, tj. použitím neopraveného modelu (18), lze difuzi mylně interpretovat jako anomální ve smyslu rovnice (20). Při použití modelu zahrnujícího korekci na pomalý nárůst tlaku byla naměřená přechodová sorpce realisticky vystižena, i při předpokladech Fickovské difuze a konstantnosti difuzního koeficientu.

Pro posouzení významu pomalého nárůstu tlaku bylo navrženo kritérium porovnávající časové konstanty tlakového nárůstu a difuze. Pokud je číslo  $(al^2)/(\pi D)$  "velké", neovlivňuje pomalé napouštění sorbované látky k membráně prakticky přechodovou sorpci. Na příkladu je v Příloze 4 ukázáno, že při  $(al^2)/(\pi D) = 3$  až 5 je již vliv neokamžitého nárůstu tlaku významný.

## 2.1.5. Vysvětlení různých rychlostí neustálené sorpce a desorpce butan-1-olu do/ze směsných membránách polymer-iontová kapalina

V Příloze 5 byl studován vliv složení směsných membrán, připravených ze síťovaného PDMS a iontové kapaliny (IL) benzyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborát, na sorpci a difuzi butan-1-olu. Gravimetrickou sorpční metodou (viz Přílohu 1) byla studována neustálená sorpce a neustálené desorpce látky do/ze vzorků plochých membrán s použitím druhého Fickova zákona zahrnujícího opravu na nekonstantnost aktivitního koeficientu, tj. zahrnujícího koncentrační závislost difuzního koeficientu definovanou v rovnici (11).

Rovnovážné sorpční izotermy butan-1-olu v čistém PDMS a v PDMS s obsahem 10 a 30 hm.% IL byly typu III a byly dostatečně vystiženy modelem ENSIC, rov. (24). Lépe než modelem ENSIC byly izotermy vystiženy Floryho-Hugginsovým modelem, rov. (21), s Koningsveldovou-Kleintjensovou závislostí interakčního parametru, rov. (23). Oba modely uvedené byly použity pro určení koncentrační závislosti difuzního koeficientu. Druhý Fickův zákon s opravou na nekonstantnost aktivitního koeficientu látky v polymeru byl řešen numericky metodou podle Cranka a Nicholsonové [86]. Tlak par při měření neustálené sorpce byl popsán dvojkapacitním modelem (viz Přílohu 4), který byl zobecněn přidáním členu popisující jednokapacitní pokles tlaku. Tlak par při měření neustálené desorpce byl adekvátně popsán řešením diferenciální rovnice  $\dot{p}_{rel.} = -\theta p_{rel.}^2 - \eta p_{rel.}$  pro počáteční podmínku  $p_{rel.}(0) = 1$ , majícím pro kladný čas tvar

$$p_{\rm rel.} = \frac{-\eta}{\theta - (\eta + \theta) \cdot \exp(\eta \tau)'}$$
(29)

kde  $\eta$  a  $\theta$  jsou nastavitelné parametry závislé především na použité vývěvě odvádějící látku desorbovanou z membrány.

Použití výše popsaných poměrně přesných aproximací okrajových podmínek, tj. tlaku sorbované látky, a zahrnutí vlivu nekonstantnosti jejího aktivitního, resp. difuzního, koeficientu v membráně na její neustálenou difuzi umožnilo vysvětit důvod pozorované rozdílné rychlosti sorpce a desorpce při jinak stejných podmínkách. Tato rozdílná rychlost byla pozorována u všech měřených membrán a byla způsobena zejména strmě klesající koncentrační závislostí difuzního koeficientu, což plyne z faktu, že termodynamické difuzní koeficienty vyhodnocené ze sorpčních a z desorpčních koeficientů byly, v rámci experimentální nejistoty, stejné. Lepší shoda termodynamických difuzních koeficientů byla nalezena s použitím přesnějšího vystižení izoterem Floryho-Hugginsovým modelem (21) s Koningsveldovou-Kleintjensovou závislostí interakčního parametru (23), než s použitím méně přesného vystižení izoterem modelem ENSIC (24). Uvedené vysvětlení různých rychlostí odeznění přechodové sorpce a desorpce platí pouze v oblasti nízkých a středních aktivit, tj. do aktivity zhruba 0,5–0,6. Při vyšších aktivitách byl pozorován výrazně pomalejší průběh sorpce než desorpce a současně nestejné termodynamické difuzní koeficienty, což indikuje existenci dodatečného transportního mechanismu. Vzhledem k existenci jistého

maxima termodynamických difuzních koeficientů a zejména poklesem v oblasti vyšších koncentrací by tímto dodatečným mechanismem mohla být například difuze na adsorbujících centrech [69,91,92].

# 2.1.6. Sorpce par alkanů a ethanolu ve směsných membránách polymer-iontová kapalina

V Přílohách 6 a 7 byla gravimetrickou metodou (viz Přílohu 1) studována sorpce par *n*-hexanu a 2,2,4-trimethylpentanu (Příloha 6) a ethanolu (Příloha 7) v plochých membránách z čistého poly(vinylidenfluoridu-co-hexafluoropropylenu) a z jeho směsi obsahující 80 hm.% iontové kapaliny 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid. Sorpce par obou uhlovodíků v čistém polymeru byla neměřitelně malá, tj. nižší než 0,05 hm.%. Sorpce par ethanolu byla také nízká, byla však měřitelná (do 0,8 hm%). Smísením iontové kapaliny a polymeru vznikal stabilní gel, jehož sorpce byla vyšší než u čistého polymeru, tj. do asi 0,6 hm.% v případě uhlovodíků a do asi 3 hm.% v případě ethanolu. Sorpční izotermy byly v oblasti nízkých a středních aktivit prakticky lineární, v celém aktivitním rozmezí pak byly typu III a byly dobře vystihnutelné modelem ENSIC (24). Difuzní koeficienty, vyhodnocené s použitím modelu (18) s konstantním difuzním koeficientem a s opravou na okrajové podmínky popsanou v Příloze 4, byly poměrně málo závislé na experimentálních podmínkách, tj. na aktivitě par v okolí membrány. V případě sorpce par ethanolu ve směsné membráně byl difuzní koeficient o 3-4 řády vyšší než v membráně z čistého polymeru, což ukazuje na rozdílnost struktur testovaných materiálů. Měření sorpce par ethanolu bylo provedeno při třech teplotách, 25, 35 a 45 °C, což umožnilo vyhodnocení sorpční enthalpie a aktivační energie difuze a dále predikci aktivační energie permeace podle rovnice (8). Sorpce kapalného ethanolu ve směsné membráně byla endotermní  $\Delta H^{sl} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ , což souhlasí s endotermností míšení čisté iontové kapaliny a ethanolu [130]. Difuze vykazovala aktivační energii 16 kJ mol<sup>-1</sup> a sorpce par ethanolu enthalpii -30 kJ mol<sup>-1</sup>. Predikovaná aktivační energie permeace, -14 kJ mol-1, příliš nesouhlasila s aktivační energií určenou nezávislým měřením teplotní závislosti koeficientu propustnosti, poskytující hodnotu 1,3 kJ mol<sup>-1</sup>. Možnou příčinou je existence nižší aktivační energie difuze při sorpčním než při permeačním uspořádání, tedy jistá forma heterogenity směsného materiálu.

### 2.1.7. Sorpce par alkanolů v teflonových membránách

V Příloze 8 byla gravimetrickou metodou studována izotermní sorpce par řady C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkanolů v plochých membránách připravených z poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxol-co-tetrafluoroethylenu (Teflon AF 2400). Sorpční izomery všech alkoholů byly typu III, s rostoucím počtem uhlíkových atomů v alifatickém substituentu se jejich průběh blížil průběhu lineárnímu. Sorpční izotermy všech studovaných látek byly dobře vystiženy modelem ENSIC (24). Parametr  $k_s$ , popisující afinitu látky ke dříve sorbované látce, byl nejvyšší pro methanol (4,80) a s rostoucím počtem uhlíkových atomů v alifatickém substituentu klesal k nejnižší hodnotě (0,70) nalezené pro *n*-hexanol. Toto pozorování lze vysvětlit jako postupně snižující se tendenci látek ke tvorbě agregátů, clusterů, v materiálu. Naopak afinita alkoholů k polymeru,  $k_p$ , byla nejvyšší pro *n*-hexanol (41,06) a klesala k methanolu (2,78). Uvedené závislosti na počtu uhlíkových atomů v alifatickém substituentu klesal k požusti na počtu uhlíkových atomů v alifatickém substituenty. Na příkladu *iso*-propanolu bylo ukázáno, že tato monotónnost je narušena větvením uhlovodíkového zbytku.

### 2.1.8. Sorpce oxidu uhličitého ve směsných membránách polyether blok amid-zeolit

V Příloze 9 byla gravimetrickou metodou studována sorpce plynů a byla zde popsána také konstrukce této aparatury využívající, podobně jako aparatura pro měření sorpce par popsaná v Příloze 1, vážení vzorku na kalibrované křemenné spirálce. Tlakový rozsah aparatury byl cca 0–15 bara. Byla měřena sorpce oxidu uhličitého v kopolymeru PEBA (polyether blok amid) při 25 °C, při různých přídavcích zeolitu (typ ZSM-5). Všechny sorpční izotermy oxidu uhličitého

byly v celém měřeném tlakovém rozsahu (do 7 bara) lineární (proporcionální) a tudíž popsatelné rozpustnostní konstantou (*S*), nejnižší sorpce byla nalezena pro neplněný polymer.

## 2.1.9. Modelování sorpce oxidu uhličitého nad a pod T<sub>c</sub> ve sklovitých a kaučukovitých polymerech modelem GAB

V Příloze 10 je diskutována možnost popisu sorpce plynů ve sklovitých a kaučukovitých polymerech tlakovým rozvojem modelu GAB, rov. (27). Pokud je předkladateli známo, je v literatuře popsáno jen jeho použití pro sorpci v anorganických materiálech, zatímco pro sorpci plynů v polymerech se zdá být tento model přehlížen a je používán převážně model duální sorpce, rov. (25).

V práci proto bylo demonstrováno, že sorpci oxidu uhličitého v 2,41-acetátu celulózy (CA), polyethylen tereftalátu (PET) a v prvním polymeru s vnitřní mikroporozitou, PIM-1 [131]), pro které byla experimentální data měřená v širokých teplotních intervalech popsána v literatuře [132-134], lze dobře popsat modelem GAB (27) ve formě tlakového rozvoje. Vystižení teplotních závislostí sorbovaného množství bylo v Příloze 10 dosaženo volbou teplotních závislostí van't Hoffova, resp. Arrheniova typu pro parametry  $v_m$  a  $p^*$ :

$$v_{\rm m} = A_v \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right)$$
 a  $p^* = A_{p*} \exp\left(-\frac{E_{p*}}{RT}\right)$  (30)

kde  $E_v$  ( $E_v < 0$ ) lze interpretovat jako energii uvolněnou při zániku sorpčních center. Při vzrůstu teploty tedy, podle tohoto modelu, zanikají sorpční centra. V důsledku volby teplotních závislostí parametrů má izosterická sorpční enthalpie tvar

$$\Delta H_{\text{sorpce}}^{\text{plyn}} = -RT^{2} \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\text{sorbované množství}} = -\frac{\left(E_{p*} + E_{v}\right)p^{2}(h-1)\exp\left(\frac{2E_{p*}}{RT}\right) + A_{p*}^{2}\left(E_{p*} - E_{v}\right) - A_{p*}E_{v}p(h-2)\exp\left(\frac{E_{p*}}{RT}\right)}{A_{p*}^{2} + p^{2}(h-1)\exp\left(-\frac{2E_{p*}}{RT}\right)}$$
(31)

a zjednodušuje se na tvar  $\Delta H_{\text{sorpce}}^{\text{plyn}} = -E_{p*}$  při  $E_v = 0$ .

Z výše uvedených literárních zdrojů uvádějící sorpci oxidu uhličitého v polymerech byla pro testování modelu vybrána sorpční data pro CA měřená v intervalu 0-60 °C, pro PET v intervalu 25-85 °C a pro PIM-1 v intervalu 25-55 °C. Vzhledem ke kritické teplotě oxidu uhličitého (~31 °C) a teplotám skelných přechodů uvedených polymerů (15 a 61-66 °C pro CA [132], 85 °C pro PET [133] a větší než 429 °C pro PIM-1 [135]) lze říci, že data pokrývají všechny možné situace, tj. sorpci z parní i plynné fáze a sorpci v kaučukovitých i sklovitých polymerech.

Model dobře vystihuje všechna uvedená experimentální data, která byla autory korelována pomocí teplotně-nezávislého modelu duální sorpce (pro každou teplotu zvlášť). Současně byla ukázána bezespornost použití tohoto modelu, předpokládajícího mechanismus vícevrstvé adsorpce. Předně, teplotní závislost referenčního tlaku,  $p^*$ , je konzistentní s teplotní závislostí tlaku nasycených par. Dále bylo ukázáno, že izosterická sorpční tepla, vypočtená ze sorpčních dat, vykazují extrém v blízkosti nasycení kapacity monovrstvy, tj. pro  $v/v_m \approx 1$ , což je obvykle pozorováno právě pro vícevrstvou adsorpci na klasických adsorbentech [136]. V Příloze 10 je také ukázáno, že získané údaje o kapacitě sorpční monovrstvy,  $v_m$ , lze použít pro odhad povrchu adsorbentu. Například pro PIM-1 byla při 35 °C určena měrná plocha cca 500 m<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>, která je v poměrně dobrém souladu s literární [131] hodnotou 750 m<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup> určenou klasickou metodou, tj. analýzou adsorpčních

izoterem dusíku při jeho teplotě varu (cca 77 K) pomocí modelu BET. Rozdílnost hodnot lze přisuzovat proměnnosti fyzikální struktury polymeru s teplotou.

Uvedený rozbor poskytuje alternativu ke klasické představě o teplotní závislosti sorpce v polymerech, ukázané na Obrázku 8. Podle těchto výsledků není nutný předpoklad dvou typů sorpčních center, nýbrž jen pokles sorpční kapacity polymeru s teplotou a teplotní závislost referenčního tlaku látky. Zánik sorpční kapacity s teplotou lze interpretovat jako nárůst konformační volnosti řetězců polymeru spojený se zvýšeným odpuzováním sorbujících se molekul. Sílu interakce plynu a jednotek řetězce polymeru, popsanou parametrem h, je naopak podle uvedené analýzy opodstatněné považovat za teplotně nezávislou materiálovou konstantu.

#### 2.1.10. Měření sorpce par organických látek v PDMS a její popis modelem GAB

V Příloze 11 byla gravimetrickou metodou (viz Přílohu 1) studována sorpce jednosložkových par a kapalin v silikonovém kaučuku, síťovaném polydimethylsiloxanu (PDMS), a byla studována vhodnost modelu GAB (27), pro popis příslušných sorpčních izoterem. Zkoumanými látkami byly methanol, voda, dimethyl karbonát, methyl acetát, aceton, *terc*-butyl methyl ether, *terc*-amyl methyl ether a cyklopentyl methyl ether. Výběr látek zahrnuje tři série analogů, tj. vodu a methanol, látky strukturně podobné dimethyl karbonátu, viz Obrázek 10, a tři různě substituované methyl ethery. Současně tento výběr látek zahrnuje špatná, středně dobrá a dobrá rozpouštědla PDMS a také řadu dvojic, jejichž membránové dělení může být prakticky významné. Takovými dvojicemi jsou zejména methanol-methyl ester a methanol-methyl ether. Současně výběr umožnil provedení validace dat látek, pro které byla k dispozici literární data (aceton, methanol, voda).

### CH<sub>3</sub>O–CO–OCH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>–CO–OCH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>–CO–CH<sub>3</sub>

Obrázek 10. Vzorce dimethyl karbonátu (vlevo), methyl acetátu (uprostřed) a acetonu (vpravo). Látky se liší poměrným zastoupením methoxylových a methylových substituentů v molekule.

Byl studován vliv chemické struktury a teploty (25-40 °C) na rovnovážnou sorpci a neustálenou difuzi látek, což umožnilo posoudit jejich vzájemné souvislosti. Dále byly porovnány klasické modely rovnovážné sorpce typu III, tj. empiricky zobecněný (tříparametrový) Floryho-Hugginsův model (21,22), (dvouparametrový) model ENSIC (24), a (tříparametrový) model GAB (27). Látky z každé ze tří výše uvedených skupin analogů vykazují velmi podobné vlastnosti, jmenovitě sorpci, sorpční teplo, difuzní koeficient a aktivační energii difuze. Vliv změn chemické struktury sorbované/difundující látky je tedy v každé skupině poměrně malý. Současně byla aktivační energie difuze téměř nezávislá na čtverci gyračního poloměru, respektive s klesajícím čtvercem garančního poloměru mírně rostla. To odporuje představě, že molekuly s limitně malým (nulovým) průřezem difundují prostředím zcela volně, tj. s nulovou aktivační energií [138]. Naopak, tento typ závislosti indikuje specifické interakce látka-polymer, které jsou pravděpodobně adsorptivního charakteru. Tuto domněnku podporuje závislost difuzního koeficientu na koncentraci nalezená pro skupinu etherů, která vykazuje extrém při koncentraci odpovídající nasycení kapacity sorpční monovrstvy určené pomocí modelu GAB. Maxima difuzních koeficientů nastávající při naplnění sorpční monovrstvy jsou běžná právě pro systémy s významnou adsorpcí [69,91]. Pro vystižení teplotních závislostí sorpce bylo testováno použití exponenciálních teplotních rozvojů příslušných parametrů van't Hoffova, resp. Arrheniova typu. Dobrého vystižení experimentálních dat bylo dosaženo s použitím teplotně závislého parametru f (model GAB) a parametru  $k_s$  (model ENSIC). Nejlepšího nebo stejně dobrého vystižení sorpčních izoterem, posuzovaného pomocí koeficientu determinace  $R^2$ , bylo dosaženo s použitím modelu GAB s teplotně závislým parametrem f, který implikuje teplotně závislý referenční tlak látky. Model GAB současně realisticky popisoval sorpci z parní fáze i z kapalné fáze, pro niž poskytoval rozšířený Floryho-Hugginsův model nerealisticky vysoké hodnoty. Použitá teplotní závislost parametru f modelu GAB (27), měla tvar

$$f = A_f \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right)$$
, kde  $E_f = \Delta H_{\text{sorpce}}^{\text{pára}} + \Delta H_{\text{výpar}} = \Delta H_{\text{sorpce}}^{\text{kapalina}}$ . (32)

Souhrnně lze říci, že v Příloze 11 jsou uvedena originální teplotně závislá data pro sorpci jednosložkových par v PDMS a jejich validace. Dále je nově ukázáno, že lze tyto sorpční izotermy typu III velice dobře vystihnout v celém aktivitním intervalu od zředěných par ( $a \le 1$ ) po kapalinu ( $a \equiv 1$ ) modelem GAB pro vícevrstvou adsorpci, což ve v souladu s představou, že sorpce par v kaučukovitých polymerech má charakter adsorpce. Tato interpretace současně není v rozporu s pozorovanými závislostmi difuzních koeficientů na koncentracích látek a se zjištěnou závislostí aktivační energie difuze na čtverci gyračních poloměrů difundujících molekul.

#### 2.1.11. Měření sorpce par organických látek v CTA a PTMSP a její popis modelem GAB

V Příloze 12 byla gravimetrickou metodou (viz Přílohu 1) studována rovnovážná a neustálená sorpce par methanolu, dimethyl karbonátu, methyl acetátu a acetonu ve dvou sklovitých polymerech, lišících se významně svými chemickými strukturami i fyzikálními vlastnostmi. Základním cílem této studie bylo ověřit univerzálnost aplikovatelnosti modelu GAB pro popis sorpce ve sklovitých polymerech, navrhnout a ověřit jeho vhodné rozšíření pro teplotně závislá data a najít případné obecnější souvislosti.

Studovanými polymery byl triacetát celulózy (CTA) a PTMSP. Mimo zjevně rozdílné chemické složení se polymery významně liší také vnitřní mikrostrukturou, která byla v práci popsána pomocí difrakce rentgenového záření. Studované polymery se dále liší teplotami skelných přechodů: CTA je polymorfní materiál, jehož skelné přechody nastávajícími při 160-205 °C a jehož teplota tání leží v intervalu 230-306 °C [139,140]. Oproti tomu je PTMSP amorfní materiál s velkým volným objemem nevykazující skelný přechod až do teplot odpovídajícím jeho měknutí, tj. izomerizaci a rozkladu, nastávajícího při teplotách nad 300 °C [141,142]. Z literatury je dále známo, že PTMSP vykazuje anomálně nízkou sorpci alkoholů v oblasti nízkých aktivit, viz např. práci [143], která neodpovídá klasifikaci izoterem dle IUPAC, která je však podobná sorpčním izotermám pozorovaným [144] například pro sorpci vodní páry na hydrofobních adsorbentech (např. saze zbavené kyslíkatých funkčních skupin). Na základě této analogie je možné vyvozovat, že PTMSP se chová jako hydrofobní adsorbent, do něhož se hydrofilní látky sorbují až při vyšších aktivitách. Sorpční izotermy všech studovaných látek v CTA a v PTMSP byly adekvátně popsány modelem GAB (27). V případě sorpce methanolu v PTMSP byl nově navržen empirický model

GAB (27). V případě sorpce methanolu v PTMSP byl nově navržen empirický model předpokládající, v analogii na vysvětlení anomální adsorpce vodní páry na hydrofobních adsorbentech, slabou sorpci látky do první adsorpční vrstvy v oboru nízkých aktivit:

$$h = B_h \exp(\eta a). \tag{33}$$

Teplotní závislost sorpce byla v případě PTMSP vystižena zavedením teplotní závislosti parametru f, viz rovnici (32). V případě CTA bylo k dobrému vystižení izoterem nutné zavést ještě teplotní závislost parametru  $v_m$ , viz rovnice (30). Při použití dvou teplotně závislých parametrů,  $v_m$  a f, má izosterická sorpční enthalpie tvar

~ 1

$$\Delta H_{\text{sorpce}}^{\text{kapalina}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_{\text{sorbované množství}} = \frac{E_f + E_v + A_f E_v a(h-2) \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) - A_f^2 (E_v - E_f) a^2 (h-1) \exp\left(-\frac{2E_f}{RT}\right)}{1 + A_f^2 a^2 (h-1) \exp\left(-\frac{2E_f}{RT}\right)},$$
(34)

který se zjednoduší na  $\Delta H_{sorpce}^{kapalina} = E_f$  při  $E_v = 0$ . S použitím tohoto vztahu lze ze sorpce měřené při různých teplotách vyhodnotit závislost sorpčního tepla na aktivitě par, a implicitně na sorbovaném množství. Všechny studované látky vykazovaly, v případě sorpce do CTA, minima izosterické sorpční enthalpie v blízkosti první zaplněné sorpční vrstvy, tj. při  $v / v_m \approx 1$ . Tato poloha extrému je typicky pozorována pro adsorpci, například na sazích [145,146], což podporuje oprávněnost použití modelu GAB pro polymery. Současně byl pozorovatelný vliv chemické struktury látky: v extrému dosahovala sorpční tepla v CTA hodnot -15 kJ mol<sup>-1</sup>, -20 kJ mol<sup>-1</sup> a -25 kJ mol<sup>-1</sup> pro aceton, methyl acetát a dimethyl karbonát. Rozborem parametrů modelu GAB bylo nalezeno, že všechny měřené látky vykazují v obou strukturně různých polymerech zhruba stejné kapacity sorpční monovrstvy, jejichž aritmetický průměr byl  $385 \pm 52 \text{ mmol}(lálka) \text{ mol}(mer)^{-1}$ . Průměrně je tedy jedno adsorpční centrum (pro jednu adsorbovanou molekulu) tvořeno dvěma až třemi (průměrně 2,6-ti) monomerními jednotkami. Z modelu neplyne, jestli sorpční centrum tvoří merní jednotky sousedící v polymerním řetězci, nebo jednotky vzdálenější. Možná realizace sorpčních center je dvojrozměrně naznačena na Obrázku 11. Vzhledem k možnosti konformačních změn polymeru lze předpokládat, že sorpční místa jsou do jisté míry pohyblivá.



**Obrázek 11**. Dvojrozměrné naznačení uspořádání tří sorpčních center, z nichž každé je tvořeno třemi merními jednotkami polymeru.

Koncentrační závislosti difuzních koeficientů měřených látek vykazují maxima poblíž kapacit sorpčních monovrstev určených rozborem sorpčních izoterem (PTMSP), resp. jejího trojnásobku (CTA). Výjimkou je závislost difuzivity methanolu v PTMSP, která vykazuje minimum při nasycení kapacity sorpční monovrstvy a při nižších koncentracích vykazuje strmý nárůst. To je v souladu s vysvětlením vzniku anomální sorpční izotermy, viz výše, podle kterého se při nižších aktivitách methanol prakticky neadsorbuje na hydrofobní centra tvořená trojicemi merních jednotek PTMSP, a difunduje mezerami mezi řetězci prakticky bez interakcí.

Anomálnost sorpce methanolu je potenciálně výhodná pro separace směsí organických látek s methanolem. Při zachování nízké aktivity methanolu v parní fázi (do cca 0,20) se methanol v PTMSP prakticky nesorbuje, což umožňuje, v ideálním případě, dosažení velmi vysokých separačních faktorů sorpce. Porovnání ideálního případu, tj. nezávislé sorpce látek, a případu sorpce binárních směsí je pro PTMSP ukázáno v Příloze 17.

### 2.1.12. Měření sorpce par organických látek v PIM-1 a EATB-PIM a její popis modelem GAB. Popis anomální přechodové difuze.

V Příloze 13 byla gravimetrickou metodou (viz Přílohy 1 a 9) studována rovnovážná a neustálená sorpce dusíku, kyslíku, methanu a oxidu uhličitého, a dále par vody, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkanolů, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> alkanů, 1,4-dioxanu, tetrahydrofuranu, toluenu a chloroformu v prvním polymeru s vnitřní mikroporozitou, PIM-1 [137]. V Příloze 15 byla dále studována sorpce par methanolu v dalším polymeru s vnitřní mikroporozitou, PIM-EA-TB [147].

Sorpční izotermy kyslíku, dusíku a methanu byly ve zkoumaném tlakovém rozsahu (do 3 bara) lineární, izotermy oxidu uhličitého a par všech ostatních látek v PIM-1 měly, podobně jako

izotermy methanolu v PIM-EA-TB, esovitý tvar (izotermy typu II), a byly adekvátně vystiženy tříparametrovým modelem GAB, viz rov. 27. Rozborem kapacit sorpčních monovrstev, určených ze sorpčních izoterem par pomocí modelu GAB, bylo zjištěno, že jeden mol sorpčních center je v případě polymeru PIM-1 tvořen 0,4-1,1 moly merních jednotek s tím, že nižší počet merních jednotek tvoří centra v případě sorpce alkoholů (0,4-0,6), střední počet v případě sorpce toluenu, chloroformu, oxidu uhličitého a etherů (0,6-0,8) a nejvyšší počet v případě sorpce alkanů (0,8-1,1). Podobně bylo nalezeno, že jeden mol sorpčních center je v případě sorpce methanolu v PIM-EA-TB tvořen 0,45 moly merních jednotek. Tyto počty molů merních jednotek na mol sorpčních center se liší od hodnot nalezeným pro CTA a pro PTMSP (viz výše). Tento rozpor lze přisuzovat určité komplexnosti chemických struktur merních jednotek polymerů PIM-1 a PIM-EA-TB, ukázaných na Obrázku 12.



**Obrázek 12**. Struktury merních jednotek opakujících se v polymerech PIM-1 (vlevo) a PIM-EA-TB (vpravo).

V Případě sorpce plynů a par v polymeru PIM-1 bylo v Příloze 14 testováno také vystižení sorpčních dat pomocí pětiparametrového modelu sorpce založeného na řešení fázové rovnováhy s použitím Sanchezovy-Lacombovy stavové rovnice [120], označované v práci jako "Lattice Fluid Equation of State" (LF-EoS), a modelem zohledňujícím vliv nerovnovážnosti sklovité fáze "Non Equilibrium Lattice Fluid model" (NELF). Tento druhý model je také založen na Sanchezově-Lacombově stavové rovnici, obsahuje však opravu na odlišnost chemického potenciálu látky sorbované ve sklovitém (nerovnovážném) polymeru od potenciálu látky sorbované v polymeru rovnovážném. K dobrému vystižení experimentálních dat bylo nutné tyto oba modely popisu sorpce ve sklovité a kaučukovité fázi empiricky kombinovat, žádný nepredikoval ani plně nekoreloval celé izotermy. Model NELF poměrně dobře popisoval průběh v oblasti nízkých a středních aktivit, model používající LF-EoS v oblasti (velmi) vysokých aktivit.

V případě polymeru PIM-1 byla v Příloze 13 vedle rovnovážné sorpce par studována také sorpce přechodová (neustálená), která vykazovala výrazně anomální chování (difuzi) ve smyslu rovnice (20) s  $n \approx 1$ . Pro vystižení anomální difuze bylo navrženo a ověřeno použití dvou rozšíření druhého Fickova zákona, jmenovitě model konvektivně-difuzní [90,148] a model difuze s mocninným ubíháním času, "time-stredched diffussion" [149]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \upsilon \frac{\partial c}{\partial x} \quad a \quad \frac{\partial c}{\partial (\tau^{\alpha})} = \alpha \tau^{\alpha - 1} D_{\alpha} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$
(35)

Druhý z těchto modelů je analyticky řešitelný, pro časovou závislost relativního sorbovaného množství pro něj bylo v Příloze 13 pro membránu tloušťky *l* odvozen za předpokladu skokové změny tlaku sorptivu model

$$\frac{M_{\tau}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{-\frac{D_{\alpha}(2n+1)^2 \pi^2 \tau^{\alpha}}{l^2}\right\},\tag{36}$$

který je rozšířením klasického modelu (18) a kde pro Fickovskou difuzi platí  $\alpha \equiv 1$ ; tento parametr má dále význam převrácené hodnoty parametru  $\alpha$  v rovnici (20). Rovnice (35) byly při vyhodnocování experimentálních dat řešeny numericky metodou Cranka a Nicholsonové [86] s použitím tlakové závislosti par sorptivu popsané v Příloze 5, přičemž se modelové závislosti získané pomocí obou modelů zcela shodovaly.

Anomálnost difuze, popsaná parametry  $\alpha$  a poměrem konvektivní rychlosti, v, a difuzního koeficientu, D, byla pro většinu látek sorbovaných v PIM-1 srovnatelná; například bylo nalezeno  $\alpha \in (1,4..1,8)$ . To poněkud odporuje modelové představě difuze typu II, při které dochází k šíření koncentrační vlny oddělující zbotnalý a nezbotnalý polymer. Toto botnámí by mělo významně záviset na chemické struktuře difundujících látek, resp. na interakci látek s polymerem, a být různé pro dobrá a špatná rozpouštědla polymeru. Oproti tomu bylo pozorováno, že přechodová sorpce par látek rozpouštějících PIM-1, například chloroformu a tetrahydrofuranu, byla srovnatelná s tou pozorovanou pro páry nerozpouštědel, např. *n*-heptanu. Interakce látky s polymerem zřejmě neměla klíčový vliv, přestože sorpční izotermy par látek, v nichž se PIM-1 rozpouští, tj. chloroformu, toluenu, 1,4-dioxanu a tetrahydrofuranu, vykazovaly výraznější ohyb v oblasti vysokých aktivit, který lze spojovat s plastifikací polymeru, než izotermy ostatních látek, jejichž sorpční izotermy toto zakřivení nevykazovaly. Proto byl učiněn závěr, že pozorovaná anomální difuze v PIM-1 by mohla být způsobena lavinovitým šířením látky v silně sorbujících centrech, což je v souladu s tvarem příslušných sorpčních izoterem, respektive s aplikovatelností modelu GAB vícevrstvé adsorpce.

### 2.2. Sorpce binárních směsí látek v polymerech

V předcházejícím oddílu 2.1 byly komentovány možnosti měření, modelování a interpretace sorpce čistých látek v polymerech. Jedním ze základních důvodů měření sorpce v materiálech určených pro přípravu neporézních separačních membrán je možnost odděleně studovat oba dílčí mechanismy rozpustnostně (sorpčně) difuzního mechanismu, viz oddíl 1.2.2. Určitým omezením použitelnosti dat o sorpci čistých látek v těchto materiálech je skutečnost, že při reálných separacích je membrána vystavena směsím látek, nikoli látkám čistým.

Předmětem tohoto oddílu je proto diskuse možností měření a modelování současné sorpce (kosorpce) více látek současně. Přestože lze sorpci směsí látek v sorbentech částečně predikovat, její experimentální stanovení je stále významné, zejména kvůli obtížné předpověditelnosti již sorpce čistých látek a výskytu hojných ko-sorpčních efektů. V literatuře lze nalézt poměrně četné studie na téma sorpce kapalných směsí. Poměrně málo četné jsou naopak studie věnované sorpci směsných plynů a par, například [103,107,127,150-153]. Důvodem relativně malého počtu proměřených systémů je pravděpodobně určitá komplikovanost měření směsné sorpce plynných látek, vyšší počet stupňů volnosti při měření směsí (složení), jakož i interpretace a modelování naměřených dat. Tématu jsou proto věnovány Přílohy 16-20, ve kterých jsou popsány měřicí metody a uvedena data a modely pro popis sorpce aplikačně významných směsí methanolu a dimethyl karbonátu, a methanu a oxidu uhličitého v polymerech.

# 2.2.1. Gravimetrická aparatura pro měření sorpce směsí par, sorpce methanolu a dimethyl karbonátu v PDMS a modelování rozšířeným modelem GAB

V Příloze 16 byla popsána originální aparatura pro měření sorpce par čistých látek a jejich binárních směsí v polymerech, která byla použita pro charakterizaci sorpce v systému methanoldimethyl karbonát-PDMS při 40 °C. Dále byl navržen a použit rozšířený model GAB pro binární směsi.

Aparatura sestávala ze dvou nerezových termostatovaných průtočných cel promývaných při měření proudem směsi par s nosným inertním plynem (vodík), stejným pro obě cely. První cela byla konstruována tak, aby ji bylo možné vyjmout, zazátkovat a vážit na analytických vahách Ohaus DV215CD majících rozlišení 0,01 mg a kalibrací ověřenou nejistotu 0,1 mg při hmotnosti váženého předmětu do 81 g; cela proto měla odlehčenou konstrukci a hmotnost zhruba 35 g. Druhá

cela byla konstruována jako desorpční tak, aby bylo možné snadno odpojit přívod vstupní směsi a připojit přívod čistého vodíku a vymrazovák, ve kterém byl zachycován desorbát. Desorbát byl dále převeden (vypařen) do pomocného zásobníku a analyzován metodou infračervené spektroskopie v plynné fázi pomocí spektrometru Nicolet iS10, přičemž byly použity charakteristické pásy v okolí 2208 cm<sup>-1</sup> (dimethyl karbonát) a 3710 cm<sup>-1</sup> (methanol). Pro poměr absorbancí byla kalibrací nalezena prakticky lineární závislost na poměru koncentrací:

$$\frac{A_{2200}}{A_{3710}} = 0,3009 \left(\frac{x_{\rm DMC}}{x_{\rm MeOH}}\right)^{0,870}.$$
(37)

Kalibrační rovnice analogického typu, tj. kalibrace poměrné, byly dříve popsány v literatuře [154,155] a jejich předností je eliminace malých fluktuací množství analyzovaného vzorku.

Cely byly konstruovány z nerezové oceli firmou Mikropur s.r.o. dle zadání. Spojovací vedení byla vyhotovena z nerezových kapilár 1/8" a 1/4" s odporovým předehříváním na cca 45 °C, spoje byly realizovány teflonovýmy kofouty fy Bohlender GmbH. Termostatování cel a předehřev vstupní směsi bylo realizováno pomocí vodních plášťů s cirkulující termostatovací vodou. Funkčnost aparatury a zanedbatelnost vlivu přítomnosti nosného plynu byla ověřena naměřením sorpce obou čistých látek a jejich porovnáním s dat pro stejný polymer, látky a teplotu (40 °C) určené nezávislou metodou popsanou v Příloze 1 (data v Příloze 11), při které byla sorpce měřena bez inertních plynů. Vstupní směs par byla připravována probubláváním nosného plynu (vodíku) dvěma vodním pláštěm termostatovanými saturátory naplněnými čistými látkami; teplota saturátorů a průtoky nosného plynu byly nastavovány podle požadovaného složení plynné směsi, tj. na požadované aktivity par, obsah inertu ve směsi a látkový poměr (zlomek) methanolu k dimethyl karbonátu.

Součástí aparatury byl skleněný trubkový vymrazovák originální konstrukce, určený k ponoření do kapalného dusíku (případně do jiného chladiva) a uvnitř protékaný směsí nosného plynu (vodíku, příp. helia) a kondenzovatelných látek. Vymrazovák byl osazen teflonovými ventily s tlakovým rozsahem 0-10 bara a byl konstruován tak, aby mohl být vážen na analytických vahách. Zjevnou výhodou použití uvedených nosných plynů je jejich vysoká tepelná vodivost oproti ostatním plynům a skutečnost, že nekondenzují při teplotě kapalného dusíku. Pokud je předkladateli známo, vymrazovák podobného principu nebyl v literatuře dříve popsán, obvykle jsou používány vymrazováky vakuové. Měřicí cely s předehřívacími vodními plášti a vymrazovák jsou ukázány na Obrázku 12.





**Obrázek 12**. Nahoře: nerezové cely pro měření sorpce směsných par, silnější kovové části jsou vodní pláště, tenčí kovové části obsahují vzorky a jsou při měření zasunuty do samostatného (nezobrazeného) termostatovacího pláště. Dole: průtočný vymrazovák osazený teflonovými kohouty.

Sorpce směsných par byla korelována nově navrženým rozšířením modelu GAB, předpokládajícím možnost tvorby smíšených adsorpčních vícevrstev, ve kterých první vrstva jedné látky může poskytovat adsorpční centra pro vícevrsvou adsorpci druhé látky, což je schematicky naznačeno na Obrázku 13.



**Obrázek 13**. Naznačení hypotetické tvorby smíšených adsorpčních vícevrstev předpokládané rozšířeným modelem GAB pro sorpci binárních směsí.

Nově odvozené rozšíření modelu GAB pro binární směsi má tvar

$$v_{i} = \frac{v_{m,i}h_{i}f_{i}a_{i}}{(1 - f_{i}a_{i})(1 - f_{i}a_{i} + h_{i}f_{i}a_{i})} + \frac{r_{ij}v_{j}h_{ij}f_{i}a_{i}}{(1 - f_{i}a_{i})(1 - f_{i}a_{i} + h_{ij}f_{i}a_{i})},$$
(38)

kde nastavitelnými parametry pro popis sorpce směsí jsou  $h_{ij}$  a  $r_{ij}$ , určující afinitu látky *i* k monovrstvě tvořené předchozí vrstvou látky *j* a poměrný počet sorpčních center tvořených sorbovanými molekulami látky *j*. Analogicky k duální definici modelu GAB pomocí aktivitního a tlakového rozvoje, lze i pro směsi zapsat rozšířený GAB model tlakovým rozvojem ve tvaru

$$v_{i} = \frac{v_{m,i}h_{i}p_{i}p_{i}^{*}}{(p_{i}^{*} - p_{i})(p_{i}h_{i} + p_{i}^{*} - p_{i})} + \frac{r_{ij}v_{j}h_{ij}p_{i}p_{i}^{*}}{(p_{i}^{*} - p_{i})(p_{i}h_{ij} + p_{i}^{*} - p_{i})}.$$
(39)

Parametr  $h_{ij}$  měl pro popisovaný případ sorpce směsí methanolu a dimethyl karbonátu v PDMS dosti vysoké hodnoty, 218 a 1623, což ukazuje na sorpci jediné vrstvy na vrstvách dříve sorbované druhé látky. Hodnoty parametru  $r_{ij}$  lze, po vynásobení kapacitami monovrstev, úpravě jednotek a inverzi, interpretovat tak, že zhruba 50 sorbovaných molekul methanolu poskytuje jedno dodatečné centrum pro sorpci dimethyl karbonátu, zatímco 5 sorbovaných molekul dimethyl karbonátu poskytuje jedno dodatečné centrum pro sorpci methanolu. Současně s vyšší sorpcí dimethyl karbonátu je důsledkem společné sorpce těchto látek v PDMS výrazné zvýšení sorpce methanolu

přídavkem dimethyl karbonátu, viz Obrázek 14, zatímco přídavek methanolu ovlivňuje neměřitelně málo sorpci dimethyl karbonátu, viz Přílohu 16.



**Obrázek 14**. Sorpční izotermy methanolu a methanolu za přítomnosti dimethyl karbonátu v PDMS při 40 °C proložené rozšířeným modelem GAB.

Důsledkem ko-sorpčních efektů, při kterých roste sorpce methanolu vlivem přídavku dimethyl karbonátu, je razantní pokles separačního účinku sorpce PDMS pro uvedenou směs, viz Obrázek 15. Na obrázku jsou pro porovnání dále vynesena literární data pro rovnováhu kapalina-pára (destilace) a pro pervaporaci přes membránu z PDMS. Poměrně zjevná je podobnost koncentračních závislostí separačních faktorů pervaporace a směsné (reálné) sorpce, která naznačuje, že hlavním faktorem určujícím separační účinek této pervaporační membrány je rozdílnost rozpustností dělených látek v materiálu membrány, která je značně snižována kosorpčními efekty. Další pokles separačního účinku je v případě pervaporace zřejmě určen přednostní difuzí methanolu před dimethyl karbonátem, tj. rozdílnými mobilitami látek.



**Obrázek 15**. McCabeův-Thieleho  $(,,y-x^{"})$  diagram (vlevo) a příslušné separační faktory methanolu (vpravo). Uvedena jsou data rovnováhu mezi kapalnou a parní fází v binární směsi methanol-dimethyl karbonát při 40 °C [31], závislost určená pervaporačním dělením hydrofobní

polydimethylsiloxanovou (PDMS) membránou při 35 °C [23] a 40 °C [24], a data určená v Příloze 16 měřením sorpce směsných par. Plné křivky slouží jako pomůcka pro vystižení trendu, čárkované křivky byly vypočteny pomocí Wilsonova modelu [31], tečkované křivky byly vypočteny pomocí modelu (38).

## 2.2.2. Gravimetrické měření a modelování sorpce směsí par methanolu a dimethyl karbonátu v PTMSP rozšířeným modelem GAB

V Příloze 17 je popsáno měření sorpce směsných par methanolu a dimethyl karbonátu v poly(trimethylsilyl)propynu (PTMSP) při 40 °C gravimetrickou metodou (Příloha 16). Konzistence získaných dat byla ověřena porovnáním sorpčních izoterem čistých látek (Příloha 12) měřených klasickou gravimetrickou metodou měření sorpce jednosložkových par (Příloha 1). Sorpce obou čistých složek byla popsána modelem GAB vícevrstvé adsorpce, popsaným v Příloze 12. Vzhledem ke značně anomálnímu charakteru izoterem byla pro adekvátní vystižení směsné sorpce vnesena do rozšířeného modelu GAB (38) dvojice dodatečných nastavitelných parametrů:

$$v_{i} = \frac{v_{\mathrm{m},i}h_{i}f_{ij}a_{i}}{(1 - f_{ij}a_{i})(1 - f_{ij}a_{i} + h_{i}f_{ij}a_{i})} + \frac{r_{ij}v_{j}^{k_{j}}h_{ij}f_{ij}a_{i}}{(1 - f_{ij}a_{i})(1 - f_{ij}a_{i} + h_{ij}f_{ij}a_{i})},$$
(40)

kde  $f_{ij} = f_i \exp(b_{ij} v_{ij}^{b_{ij}})$  a  $h_{ij} = h_i + \varepsilon_{ij}$  a kde volbou  $k_{ij} \equiv 1$  a  $b_{ij} \equiv 0$  dostaneme model ekvivalentní původnímu modelu (38).

Sorpce směsí par methanolu a dimethyl karbonátu v PTMSP vykazovala neobvyklou kombinaci kompetitivní a kooperativní ko-sorpce. Přídavkem dimethyl karbonátu do parní směsi rostla sorpce methanolu v oblasti aktivit par methanolu do cca 0,2 (kooperativní část), a naopak klesala při aktivitách větších (kompetitivní část), jak ukázáno na Obrázku 16. Vliv přídavku methanolu do parní fáze obsahující dimethyl karbonát byl kompetitivní a v jeho důsledku docházelo ke snížení sorpce dimethyl karbonátu v PTMSP.



**Obrázek 16**. Sorpční izotermy methanolu a methanolu za přítomnosti dimethyl karbonátu v PTMSP při 40 °C proložené rozšířeným modelem GAB (40).

Důsledkem kooperativnosti zvyšující sorpci methanolu přídavkem dimethyl karbonátu je nežádoucí snížení separačního faktoru sorpce. Na Obrázku 17 je ukázán separační účinek sorpce formou McCabeových-Thieleho ("*y-x*") diagramů a koncentrační závislosti separačního faktoru

pro methanol pro případ sorpce ideální, tj. bez ko-sorpčních efektů, a reálné, s nalezenými ko-sorpčními efekty. Pro porovnání jsou vyneseny také separační účinky dělení kapalné a parní fáze (destilace) a pervaporace přes PTMSP membránu. Sorpce i pervaporace vykazují tzv. inverzní selektivitu, tj. přednostně je z dělené směsi odebírán dimethyl karbonát. Separační účinek pervaporace je poměrně malý, značně vyšší je separační účinek sorpce, který je však zmenšován vlivem ko-sorpčních efektů. Separační faktor sorpce pro methanol dosahuje v ideálním případě hodnoty zhruba 0,01, zatímco reálně jen 0,1. Dále je zřejmý vliv inertu, jehož přídavkem k dělené parní směsi klesají aktivity jednotlivých par a tím v důsledku roste separační účinek. Současně byl největší separační účinek nalezen pro směsi o složeních blízkých složení azeotropické směsi, což je potenciálně prakticky významné.



**Obrázek 17**. McCabeovy-Thieleho ("*y-x*") diagramy (vlevo) a příslušné separační faktory methanolu (vpravo). Uvedena jsou data rovnováhu mezi kapalnou a parní fází v binární směsi methanol-dimethyl karbonát při 40 °C [31], závislost určená pervaporačním dělením [25] přes PTMSP membránu a data určená v Příloze 17 měřením sorpce čistých par (nahoře) a směsných par (dole) v PTMSP. Plné křivky slouží jako pomůcka pro vystižení trendu, čárkované křivky byly vypočteny pomocí Wilsonova modelu [31], tečkované křivky byly vypočteny pomocí modelu (40).

## 2.2.3. Měření sorpce směsí par hexanu a cyklohexanu v nízkohustotním polyethylenu tlakovou metodou

V Příloze 18 je popsáno měření sorpce jedno- a dvousložkových par hexanu a cyklohexanu v LDPE vsádkovou tlakovou metodou. Tato metoda je založena na principu bilance hmoty v uzavřeném zásobníku. Do tohoto evakuovaného zásobníku obsahujícího měřený vzorek (polymer) je vstříknuta kapalná směs o požadovaném složení a známém množství tak, aby došlo k jejímu úplnému odparu. Pomocí látkové bilance je ze záznamu tlaku v čase, známého objemu cely a složení plynné fáze, určeného její in-situ analýzou, dopočtena sorpce látky (látek) v polymeru. Klíčovými vlivy určujícími přesnost vyhodnocení sorpce jednotlivých látek je proto přesnost určení objemu měrného zásobníku, velikost sorpce, tlak látek, poměr množství vzorku k objemu obou zásobníku a kvalita analýzy rovnovážné parní fáze.

Popsaná aparatura byla sestavena z částí vyrobených z nerezové oceli dle zadání firmou Mikropur s.r.o., pomocných komponent, a z infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací Nicolet iS10 vybaveného plynovou kyvetou. Pro účely analýzy bylo nutné zvýšení optické dráhy, a v důsledku objemu kyvety, na 2 m, resp. 250 cm<sup>3</sup>. Cela byla připojena k zásobníku se vzorkem, celkový objem zásobníku pak byl 370 cm<sup>3</sup>. Z důvodu značného objemu zásobníku bylo dávkováno maximální možné množství zkoumané LDPE fólie, cca 1,76 g. Zejména v důsledku poměrně nevýhodného poměru množství vzorku k objemu zásobníku bylo vzájemné ovlivnění látek při jejich současné sorpci ukázáno, vlivem zvýšené experimentální nejistoty, poměrně málo průkazně.

## 2.2.4. Měření sorpce směsí methanu a oxidu uhličitého v PTMSP a PIM-1 tlakovou metodou

V Příloze 19 byly popsány nová aparatura a metodika měření sorpce čistých (jednosložkových) a směsných (dvojsložkových) plynů vsádkovou tlakovou metodou. Aparatura je analogií aparátu popsaného v literatuře [156], byla však optimalizována a byla definována nová metodika měření založená na predikci sorpce modelem směsné duální sorpce (26), látkové bilanci a predikci distribuované nejistoty určení sorbovaného množství podle zákona o šíření nezávislých chyb, majícího pro vektor parametrů **g** funkci *f* tvar:

$$\sigma^{2}(f(\mathbf{g})) = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial g_{i}}\right)^{2} \sigma^{2}(g_{i}).$$
(41)

Při odhadu nejistoty měření byly uvažovány nejistoty objemů jednotlivých částí aparátu, tlakových měrek, kritických veličin a analýzy rovnovážné plynné směsi. Uvedená metoda umožnila vedení experimentu tak, aby byly udržovány stálé molární zlomky plynů v rovnovážné plynné fázi, což je u sorpčních metod s kvantifikací pomocí měření tlaku poměrně obtížné, a současně aby byla nejistota výsledné sorpce přijatelná. Zásadní vliv na nejistoty určení sorbovaných množství měly množství vzorku, nejistoty objemů měrných oddělení a koncentrací plynů určených chromatograficky; tyto nejistoty proto byly minimalizovány a množství vzorku bylo maximalizováno (zhruba 1,5 g vzorku do měřicího oddělení o objemu zhruba 27 cm<sup>3</sup>). Objemová kalibrace sestávala ze série izotermních expanzí s a bez objemového standardu vloženého do aparatury, kalibrace plynového chromatografu byla provedena s použitím relativizované kalibrační rovnice

$$\frac{y_2}{1-y_2} = \frac{k_2}{k_1} \frac{A_2}{A_1} = k_2 \frac{A_2}{A_1},$$
(42)

jejíž výhodou je, že v pásmu linearity chromatografu a při dobém poměru signálu k šumu nezávisí na množství analyzované směsi, a kde *y* jsou molární zlomky a *A* plochy chromatografických píků

pro dané látky. Kalibrační rovnice tohoto typu byly dříve popsány v literatuře [154,155] a umožňují odstranit vliv případných fluktuací ve velikosti vzorku.

Uvedená metodika a aparatura byly použity pro měření sorpce směsí methanu a oxidu uhličitého a methanu a n-butanu ve dvou polymerech, PTMSP a PIM-1, ve kterých byly rozpustnostní koeficienty plynů zhruba 1 cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>3</sup> atm) a vyšší. Tato hodnota je současně určitým odhadem dolního měřicího limitu aparatury, který lze teoreticky snížit jen zvýšením přesnosti kalibrace objemů měrných oddělení, chromatografické nebo jiné analýzy plynné fáze, nebo vložením většího množství vzorku. Získaná data, popsaná v Přílohách 19 a 20, lze poměrně dobře vystihnout pomocí modelů směsné duální sorpce a rozšířeného modelu GAB (39). Vystižení dat rozšířeným modelem GAB, ve kterém byly z důvodu neideality plynných směsí parciální tlaky složek nahrazeny jejich fugacitami, je ukázáno na Obrázku 18, neidealita byla popsána Soaveho-Redlichovou-Kwongovou stavovou rovnicí [157]. Ko-sorpce obou plynů měla kompetitivní charakter, sorpce methanu byla za přítomnosti oxidu uhličitého v plynné fázi nižší v případě sorpce čistého methanu. Vliv přítomnosti methanu na sorpci oxidu uhličitého byl u obou polymerů naopak méně výrazný, což je dáno zejména celkově nižší sorpcí methanu. Hodnoty parametrů r<sub>ii</sub>, tj. r<sub>CH4,CO2</sub> a r<sub>CO2CH4</sub>, mají v případě polymeru PTMSP hodnoty (-0,83, -0,23) a v případě polymeru PIM-1 hodnoty (-0.39, -0.58). Tyto údaje lze interpretovat tak, že sorpce jednoho molu CO<sub>2</sub> v PTMSP zabrání sorpci čtyř molů CH4, zatímco sorpce jednoho molu CH4 v PTMSP zabrání sorpci jednoho molu CO<sub>2</sub>. V případě polymeru PIM-1 zabrání sorpce jednoho molu CO<sub>2</sub> sorpci zhruba tří molů CH<sub>4</sub> a sorpce jednoho molu CH<sub>4</sub> sorpci zhruba dvou molů CO<sub>2</sub>. Uvedená kompetitivnost sorpce zvyšuje její selektivitu vůči oxidu uhličitému, jelikož jeho sorpce je ovlivněna poměrně málo, zatímco sorpce methanu klesá dosti výrazně.





**Obrázek 18**. Vystižení sorpčních izoterem methanu a oxidu uhličitého při sorpci z jednosložkové a dvousložkové plynné fáze v polymerech PTMSP (nahoře) a PIM-1 (dole) při 35 °C rozšířeným modelem GAB (39). Data byla popsána v Přílohách 19 a 20.

### 2.3. Měření permeace jednosložkových plynů a par polymerními membránami

Měření permeace čistých látek membránami je klasickou metodou odhadu jejich separačních účinků, umožňující určit propustnosti pro jednotlivé plyny a ideální separační faktor, viz rovnice (6,14), a je široce používána zejména ke vzájemnému porovnávání jednotlivých membránových materiálů. Ačkoli se jedná spíše o odhad reálných separačních účinků, který nijak nezohledňuje možné vzájemné ovlivnění toků současně pronikajících látek, jedná se o široce akceptovanou metodu základní charakterizace nových materiálů. Dále je měření permeace čistých látek vhodnou technikou umožňující hlubší vhled například do mechanismu stárnutí sklovitých polymerů s velkým vnitřním objemem.

### 2.3.1. Transportní charakteristiky polyimidových membrán pro jednosložkové plyny

V Příloze 21 byl popsán nově zkonstruovaný permeametr pro měření přechodové a ustálené permeace plynů neporézními membránami, která byla aplikována pro charakterizaci membrán na bázi lineárních a síťovaných polyimidů a hybridních materiálů na bázi polyimidů a siliky (Přílohy 21-23). Přínosem předkladatele k těmto pracím je konstrukce permeametru a provedení části měření propustnosti membrán pro čisté plyny, nikoli jejich příprava.

Principem použitého permeametru je měření nárůstu tlaku v uzavřeném na počátku evakuovaném zásobníku stálého objemu, který je přisazen k jedné (permeátové) straně membrány. Ke druhé straně je přisazen průtočný zásobník charakterizovaného plynu, který je kontinuálně promýván měřeným plynem, který je dále bez škrcení veden do atmosféry. Aparatura používá vyměnitelné kapacitní tlakové měrky CTR90 a CTR100 fy Leybold, typicky o rozsazích 1, 10, nebo 100 Torr. Aparatura je vybavena automatickým čtením tlaku pomocí softwaru popsaného v Příloze 1 a umožňuje vyhodnocení koeficientu propustnosti, difuze a sorpce, a dále ideálního separačního faktoru pro zvolené dvojice plynů, viz rovnice (6,14). Bylo nalezeno, že hybridní materiály na bázi siliky a síťovaných polyimidů umožňují, do určité míry řídit propustnosti některých plynů tím i jejich ideální selektivitu řízením obsahu SiO<sub>2</sub> v matrici.

#### 2.3.2. Transportní charakteristiky membrán pro jednosložkové páry

V Příloze 15 je popsána prozatím poslední generace průtočného permeametru s tepelně-vodivostním (katharometrickým) detektorem. Předchozí generace byly popsány

v literatuře [158-160]. Permeametry používající analogická uspořádání a způsob detekce byly rovněž popsány v literatuře [87,88,161].

Průtočné uspořádání, při kterém je vstupní směs přiváděna kontinuálně k membráně a výstupní směs kontinuálně odváděna proudem nosného plynu, je poněkud výhodnější pro měření propustnosti par méně těkavých látek a pro měření přechodových dějů než výše uvedené uspořádání integrální. V průtočném uspořádání je signál detektoru, v tomto případě katharometru, prakticky přímo úměrný toku permeátu membránou, jsou tedy získávána diferenciální data, umožňující vyhodnocení koeficientů propustnosti a difuzního koeficientu podle rovnic (6,17). Katharometrická detekce použitá v permeametru sestává ze dvojice elektricky vyhřívaných thermistorů, z nichž jeden je umístěn v proudu čistého vodíku před vstupem do cely a jeden za výstupem z cely, tj. ve směsi vodíku a permeátu. Při pronikání látky membránou je vodík zředěn permeátem, což způsobuje změnu chlazení druhého thermistoru a tím i jeho elektrického odporu. Alternativně lze jako nosný plyn použít helium; oba plyny mají zhruba o řád vyšší tepelnou vodivost než většina ostatních plynů a par, což je zde použito k jejich detekci. Použité katharometrické čidlo bylo kalibrováno pomocí průtočného vymrazováku popsaného v Příloze 16.

Opakovaným měřením přechodové permeace a kontinuálním dlouhodobým měřením ustálené permeace par methanolu při aktivitě 0,2 ve vstupní směsi bylo v Příloze 16 charakterizováno fyzikální stárnutí membrány připravené z polymeru EA-TB-PIM. Oba způsoby provedení experimentu poskytovaly zhruba exponenciální poklesy koeficientu propustnosti a difuzního koeficientu v čase, a které byly zřejmě způsobeny kolapsem kavit v uvedeném sklovitém polymeru s velkým vnitřním objemem způsobujícím pokles mobility methanolu. Toto vysvětlení bylo v souladu s nezávislým opakovaným měřením sorpce par methanolu v tomtéž materiálu, která byla dlouhodobě opakovatelná.

Souhrnně lze říci, že na příkladu polymeru EA-TB-PIM bylo ukázáno, že fyzikální stárnutí polymerů s velkým vnitřním objemem ovlivňuje difuzní koeficient a tím i koeficient propustnosti pronikajících látek, avšak neovlivňuje prakticky jejich sorpci.

### 2.4. Permeace směsí látek polymerními membránami

Oproti neustálené permeaci čistých látek, která je dobře měřitelná například s použitím látkověneselektivní tlakové nebo katharometrické detekce, vyžaduje měření permeace směsí látek použití vhodné metody pro analýzu permeátu, případně i pro analýzu vstupní směsi. Současně umožňuje měření permeace směsí látek membránou nejen získat reálné propustnosti jednotlivých látek a reálné separační faktory měřením intenzit toků v ustáleném stavu, ale také hlubší vhled do transportních mechanismů pomocí měřením a analýzou přechodových dějů.

Jelikož je měření permeace směsných par obecnější metodou k pervaporaci, poskytuje možnost provedení detailnějšího rozboru transportu. V případě membrán na bázi polyethylenu (Přílohy 24 a 25) byly studovány zejména změny propustnosti membrán vlivem současné permeace dalších látek. Tento jev byl dříve pozorován [81] při pervaporačním dělení směsí aromatických uhlovodíků. V případě membrán na bázi PDMS a PTMSP byl v Příloze 27 studován zejména vliv zředění dělené směsi inertem na separační účinek permeačního dělení směsí par methanolu a dimethyl karbonátu.

### 2.4.1. Měření neustálené a ustálené permeace parních směsí alkanů a aromátů v LDPE

V Příloze 24, která vzešla z předkladatelovy disertační práce [162], byla popsána originální aparatura pro měření neustálené (přechodové) a ustálené permeace směsí par polymerními membránami v průtočném uspořádání, která je rozšířením dříve uvedených aparatur pro měření permeace jednosložkových par. Analýza směsi permeátu a nosného plynu byla prováděna opakovaným nástřikem do inertní křemenné kolony plynového chromatografu s hmotnostně-spektrometrickou detekcí Clarus 500 fy Perkin Elmer pomocí automatizovaného šesticestného ventilu fy Vici. Toto uspořádání umožnilo dosahovat nejnižší vzorkovací periody asi 0,65 minuty,

což bylo dostačující pro měření látkově rozlišené přechodové permeace binárních směsí látek polymerními membránami.

Vyhodnocení přechodových dějů bylo provedeno s numerickým řešením modelu plynoucího z rovnic (3,10-12,15,21,24). Důraz byl kladen na realistický popis okrajových podmínek, které byly vyhodnocovány bilancí časově-závislých intenzit toků po obou stranách membrány a bilance cely. Rovněž byla zohledněna modulace měřených koncentrací látek ve výstupu z permeátového oddělení dynamickými vlastnostmi cely. Přenos cely byl aproximován jako součin přenosů dvou jednokapacitních členů, jejichž kapacity byly určeny experimentálně z odezvy cely na koncentrační skok. Okrajová podmínka na vstupní straně membrány proto byla vypočtena jako konvoluce podmínky plynoucí z bilančních rovnic a inverze přenosu cely.

Uvedenými postupy byla měřena a vyhodnocována neustálená a ustálená permeace směsných a čistých par *p*-xylenu a *n*-oktanu v membráně z LDPE, toluenu a *n*-oktanu v membráně z LDPE, propan-1-olu a butan-1-olu v membránách z PDMS a z PDMS plněného exfoliovaným modifikovaným montmorillonitem. Současná difuze obou párů látek v LDPE vykazovala značné vzájemné urychlení přechodového děje u každé z látek. V Případě současné difuze dvojice alkoholů membránami na bázi PDMS byly pozorovány kombinace urychlení a zpomalení přechodových dějů pro dané látky, prokázán byl také vliv přítomnosti montmorillonitu v matrici.

Pro ukázku konzistence analýzy přechodových a ustálených dějů určených jsou na Obrázku 19 ukázány plošné intenzity ustálených toků par *n*-oktanu a *p*-xylenu při jejich současné permeaci LDPE membránou. Modelové křivky byly vypočteny s použitím parametrů určených analýzou přechodových dějů a jsou v dobrém souladu s experimentálně zjištěnými hodnotami intenzit. Celkově lze říci, že pozorovaný plastifikační účinek těchto měřených látek se konzistentně projevoval v ustáleném i neustáleném stavu, což je základním požadavkem na model dobře popisující difuzi směsí v polymeru.



**Obrázek 19**. Intenzity toků par *n*-oktanu a *p*-xylenu při jejich současné ustálené permeaci LDPE membránou tloušťky 50  $\mu$ m při 25 °C. Jsou vyznačeny aktivity jednotlivých par v separované (vstupní) směsi. Body značí naměřené hodnoty, křivky model sestávající z rovnic (10-12) s parametry určenými analýzou přechodové permeace (viz Přílohu 24).

#### 2.4.2. Měření ustálené permeace parních směsí alkanů a aromátů v LDPE

V Přílohách 25 a 26 bylo popsáno měření ustálené permeace směsí par organických látek membránou z LDPE a příslušné ustálené a neustálené permeace jednosložkových par, přičemž v Příloze 26 jsou publikována data, postupy a aparatury popsané v předkladatelově diplomové práci [163]. Pro měření byl použit průtočný permeametr s katharometrickou detekcí popsaný

v práci [160]. Analýza permeátu ve směsi s nosným plynem a kalibrace katharometrického čidla byla prováděna v ustáleném stavu pomocí plynového chromatografu s hmotnostně-spektroskopickou detekcí Clarus 500 fy Perkin Elmer.

Při současné permeaci dvojic uhlovodíků *n*-heptanu a toluenu byly pro obě látky nalezeny zvýšené intenzity toku oproti intenzitám nalezeným měřením permeace par jednosložkových (Příloha 26). Stejný vliv současného pronikání druhé látky, měřený kvalitativně s použitím katharometrického čidla, byl nalezen také u dvojic *n*-hexan-benzen, *n*-hexan-cyklohexan (Příloha 25). Oproti tomu nebylo při měřeních současné permeace směsí methanol-benzen a methanol-cyklohexan pozorováno větší vzájemné ovlivnění současně difundujících látek, v omezené míře docházelo i k poklesu celkové intenzity toku. Výsledky měření byly vyhodnoceny ve smyslu modelových rovnic (3,6).

## 2.4.3. Měření ustálené a neustálené permeace parních směsí methanolu a dimethyl karbonátu v membránách z PDMS a PTMSP

V Přílohze 27 byly experimentálně charakterizovány membrány z PDMS a PTMSP měřením ustálené a neustálené permeace směsných par methanolu a dimethyl karbonátu. Pro oba typy měření byl použit permeametr s hmotnostně-spektrometrickou detekcí popsaný v Příloze 24. Vlastní měření bylo realizováno pro sérii fixních molárních zlomků methanolu v binární směsi methanol-dimethyl karbonát při proměnném obsahu inertu a tudíž při proměnných aktivitách jednotlivých složek v parní fázi a parciálním tlaku parní směsi, jak je ilustrováno na Obrázku 20.



**Obrázek 20**. Vzorkování aktivit látek a složení parní směsi použité pro měření permeace směsí par methanolu a dimethyl karbonáty v PTMSP při 40 °C. Molární zlomek methanolu v parní fázi:  $x_{\text{MeOH}} = p_{\text{MeOH}}/(p_{\text{MeOH}} + p_{\text{DMC}})$ , aktivita složky v parní fázi:  $a_{\text{MeOH}} = p_{\text{MeOH}}/p_{\text{MeOH}}^{\text{sat.}}$ .

Jelikož byl při měření současné ustálené permeace směsných par nastavován proměnný obsah inertu, bylo možné porovnat celkové intenzitu toku směsi s intenzitami získanými nezávislým pervaporačním měřením [25]. Příslušné intenzity toků násobené tloušťkou membrány jsou pro PTMSP membránu uvedeny na Obrázku 21. Zřejmá je zejména skutečnost, že při snížení obsahu par methanolu a dimethyl karbonátu ve vstupní směsi o jeden řád dochází k poklesu intenzity toku opravené na vliv tloušťky oproti pervaporaci, při které je měřená směs přítomna zcela bez inertu, rovněž zhruba o jeden řád. Současně však byla pozorována i řádová změna separačního faktoru, viz Obrázek 22. Současně bylo pozorováno stárnutí polymeru jako pokles intenzity toků látek v čase při jinak stejných podmínkách, které, ve svém důsledku, mírně zlepšovalo separační účinek membrány. Přestože permeace směsných par nedosahovala separačních faktorů rovnovážné směsné sorpce, viz Přílohy 16 a 17, separační účinek byl, ve srovnání s destilačním a pervaporačním dělením, poměrně významný a navíc prakticky koncentračně nezávislý. Dále se separační účinek mírně zlepšoval se stárnutím polymeru a výrazněji s přídavkem inertu.



**Obrázek 21**. Intenzity celkového toku methanolu a dimethyl karbonátu při permeaci jejich směsných par a při pervaporaci membránami z PTMSP při 40 °C opravené na vliv různých tlouštěk membrán (násobené tloušťkami).

Membrána připravená z PDMS současně vykazovala nižší separační účinek při permeaci par než při pervaporaci při koncentracích methanolu v dělené směsi vyšších než 20 mol. %, navíc její separační účinek s přídavkem inertu mírně klesal. Byl však, na rozdíl od pervaporace, prakticky nezávislý na složení separované směsi. Membrány připravené z PDMS a z PTMSP vykazovaly tzv. inverzní selektivitu, tj. přednostně jimi procházel dimethyl karbonát před methanolem a byly účinné pro dělení azeotropické směsi.



**Obrázek 22**. McCabeoův-Thieleho (,,*y-x*") diagram (vlevo) a příslušné separační faktory methanolu (vpravo). Uvedena jsou data rovnováhu mezi kapalnou a parní fází v binární směsi methanol-dimethyl karbonát při 40 °C [31], závislost určená pervaporačním dělením [25] přes PTMSP membránu a data určená v Příloze 27 měřením permeace směsných par zředěných do

různých stupňů inertem skrze PTMSP membránu. Plné křivky slouží jako pomůcky pro vystižení trendu (PV) a model (6) (VP), čárkované křivky byly vypočteny pomocí Wilsonova modelu [31].

Při měření neustálené směsné permeace par methanolu a dimethyl karbonátu byly nalezeny značně nižší difuzní koeficienty methanolu a značně nižší difuzní koeficienty dimethyl karbonátu v PTMSP, než jaké byly získány z měření ustálených toků pomocí rovnice (5). Tento rozpor ukazuje, v souladu s dřívějšími pozorováními popsanými v Příloze 12, na odlišný mechanismus transportu než je volná difuze. Rovnici (6), tedy vyjádření toku látky membránou pomocí koeficientu propustnosti, je proto vhodné chápat spíše jako fenomenologickou relaci ve smyslu rovnice (3). Naopak v případě PDMS membrány byla nalezena dobrá shoda mezi difuzními koeficienty vyhodnocenými z přechodové a z ustálené permeace.

Ustálená permeace směsí par methanolu a dimethyl karbonátu byla v případě membrán připravených z obou membrán v rámci experimentální nejistoty zcela nezávislá, tj. nedocházelo ke změnám intenzit toků látek vlivem současné permeace jiné látky. Současně byly příslušné koeficienty propustnosti konstantní až do aktivit par do zhruba 0,5, což umožnilo efektivně vystihnout měřená data s použitím rovnice (6).

### 3. Použitá literatura

[1] Nunes, S.P., Peinemann, K.-V. Membrane Technology in the Chemical Industry, 2001, Wiley.

- [2] Strathmann, H. Membrane Separation Processes, Principles. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011, Wiley.
- [3] Baker, R.W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology (2002) Ind. Eng. Chem. Res. 41, pp. 1393-1411.
- [4] Nollet, J.A. Recherches sur les causes du Bouillonnement des Liquides. Histoir de l'Academie Royale des Sciences, Paris 1748, str. 57.
- [5] Graham, T. On Osmotic Force (1854) Philos. Trans. R. Soc. London 114A, pp. 177.
- [6] Fick, A. Über ber Diffusion. (1855) Pogg. Ann. 94, pp. 59
- [7] van't Hoff, J. H. Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen (1887) Z. Phys. Chem. 1, pp. 481
- [8] Kolff, W.J., Berk, H.T. The Artificial Kidney: A Dialyzer with Great Area (1944) Acta Med. Scand. 117, pp. 121.
- [9] Reid, C.E., Breton, E.J. Water and Ion Flow Across Cellulose Membranes (1959) J. Appl. Polym. Sci. 1 pp. 133.
- [10] Loeb, S., Sourirajan, S. Seawater Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane, v: Gould, R. (editor), Advances in Chemistry, ACS Series No. 38, 1962, American Chemical Society, Washington, pp. 117–132.
- [11] Henis, J.M.S., Tripodi, M.K. A Novel Approach to Gas Separation Using Composite Hollow Fiber Membranes (1980) Sep. Sci. Technol., 15 pp. 1059.
- [12] Monsanto unveils new separation technology (1979) Chem. Eng. News 57, pp. 6–7,
- [13] Scott, K. Introduction to membrane separations, handbook of industrial membranes, 1995, Elsevier.
- [14] Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., Chrétien, B. Industrial state-ofthe-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries (2002) J. Membr. Sci. 206, pp. 87-117.

- [15] Rautenbach, R., Albrecht, R. Separation of organic binary mixtures by pervaporation (1980) J. Membr. Sci. 7, pp. 203-223.
- [16] Mason, E.A., Statistical-mechanical theory of membrane transport (1990) J. Membr. Sci. 51, pp. 1-81.
- [17] Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology, 1996, Kluwer Academic Publishers.
- [18] Deng, L., Kim, T.-J., Hägg, M.-B. Facilitated transport of CO<sub>2</sub> in novel PVAm/PVA blend membrane (2009) J. Membr. Sci. 340, pp. 154-163.
- [19] Falconer, J.L., Noble, R.D., Sperry, D.P. Catalytic membrane reactors, v: Membrane Separations Technology Principles and Applications, Noble, R.D. a Stern, S.A. (editoři), 1995, Elsevier.
- [20] Cen, Y., Lichtenthaler, R.N. Vapor permeation, v: Membrane Separations Technology Principles and Applications, Noble, R.D. a Stern, S.A. (editoři), 1995, Elsevier.
- [21] Néel, J. Pervaporation, v: Membrane Separations Technology Principles and Applications, Noble, R.D. a Stern, S.A. (editoři), 1995, Elsevier.
- [22] Wang, L., Li, J., Lin, Y., Chen, C. Separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation with poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) blend membranes (2007) J. Membr. Sci. 305, pp. 238-246.
- [23] Hung, P.D., Masawaki, T., Tone, S. Separation of dimethyl carbonate from dimethyl carbonate-methanol mixture by pervaporation (1997) Kagaku Kogaku Ronbunshu 23, pp. 733-737.
- [24] Wang, L., Han, X., Lia, J., Zhan, X., Chen, J. Separation of azeotropic dimethylcarbonate/methanol mixtures by pervaporation: sorption and diffusion behaviors in the pure and nano silica filled PDMS membranes (2011) Sep. Sci. Technol. 46, pp. 1396-1405.
- [25] Nepublikovaná data naměřená aparaturou popsanou v diplomové práci: Ing. Miroslav Kludský, Studium transportních vlastností chemicky modifikovaného polymeru Nafion, VŠCHT v Praze, 2016. Školitel: O. Vopička.
- [26] Lux, S., Winkler, T., Körbler, M., Siebenhofer, M. Assessment of pervaporative separation of methyl acetate and methanol using organophilic membranes (2017) Chem. Eng. Sci. 158, pp. 500-508.
- [27] Shah, V.M., Bartels, C.R., Pasternak, M., Reale, J. Opportunities for membranes in the production of octane enhancers, AICHE Spring 1989 National Meeting, Symposium Series, vol. 85(272), Dover, 1989, pp. 93–97.
- [28] Hsu, K.-Y., Hsiao, Y.-C., Chien, I.-L. Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation via extractive distillation in the dimethyl carbonate reactive-distillation proces (2010) Ind. Eng. Chem. Res. 49, pp. 735–749.
- [29] Blahut, A., Dohval, V. Ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate: An efficient entrainer to separate methanol + dimethyl carbonate azeotropic mixture (2016) Fluid Phase Equilib. 423, pp. 120-127.
- [30] Blahut, A., Dohnal, V. Interactions of volatile organic compounds with the ionic liquids 1butyl-1-methylpyrrolidinium tetracyanoborate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(oxalato)borate (2013) J. Chem. Thermodyn. 57, pp. 344-354.
- [31] Comelli, F., Francesconi, R. Isothermal vapor-liquid equilibria measurements, excess molar enthalpies, and excess molar volumes of dimethyl carbonate + methanol, +ethanol, and +propan-1-ol at 313.15 K (1997) J. Chem. Eng. Data 42, pp. 705-709.

- [32] Shao, P., Huang, R.Y.M. Polymeric membrane pervaporation (1976) J. Membrane Sci. 1, pp. 271-287.
- [33] Rautenbach, R., Vier, J. Aufbereitung von Methanol/Dimethylcarbonat-Stromen durch Kombination von Pervaporation und Rektifikation (1995) Chem. Ing. Tech. 67, pp. 1498-1501.
- [34] Bart, H.-J., Reisl, H.-O. Der Hybridprozeß Reaktivdestillation/Pervaporation zur Herstellung von Carbonsäureestern (1997) Chem. Ing. Tech. 69, pp. 824-827.
- [35] Sander, U., Janssen, H. Industrial application of vapour permeation (1991) J. Membr. Sci. 61, pp. 113-129.
- [36] Liu, Q., Noble, R.D., Falconer, J.L., Funke, H.H. Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane (1996) J. Membr. Sci. 117, pp. 163-174.
- [37] Genduso, G., Farrokhzad, H., Latré, Y., Darvishmanesh, S., Luis, P., Van der Bruggen, B. Polyvinylidene fluoride dense membrane for the pervaporation of methyl acetate-methanol mixtures (2015) J. Membr. Sci. 482, pp. 128-136.
- [38] Benedict, D.J., Parulekar, S.J., Tsai, S.-P. Pervaporation-assisted esterification of lactic and succinic acids with downstream ester recovery (2006) J. Membr. Sci. 281, pp. 435-445.
- [39] W. Kujawski, Application of Pervaporation and Vapor Permeation in the Environmental Protection (2000) Pol. J. Environ. Stud. 9, pp. 13-26.
- [40] Sommer, S., Mellin, T. Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-Propanol and Other Organics (2004) Ind. Eng. Chem. Res. 43, pp. 5248-5259.
- [41] Will, B., Lichtenthaler, R.N. Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membranes. I. Binary alcohol-water systems (1992) J. Membr. Sci. 68, pp. 119-125.
- [42] Holtbruegge, J., Wierschem, M., Steinruecken, S., Voss, D., Parhomenko, L., Lutze, P. Experimental investigation, modeling and scale-up of hydrophilic vapor permeation membranes: separation of azeotropic dimethyl carbonate/methanol mixtures (2013) Sep. Purif. Technol. 118, pp. 862-878.
- [43] Maus, E., Brüschke, H.E.A. Separation of methanol from methylesters by vapour permeation: experiences of industrial applications (2002) Desalination 148, 315-319.
- [44] Sander U., Soukup, P.B. Practical experience with pervaporation systems for liquid and vapour separation (1991) J. Membr. Sci. 62, pp. 67-89.
- [45] Haynes, W.M., editor. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition (Internet Version 2017), CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- [46] Wang, Y.-C., Teng, M.-Y., Lee, K.-R., Lai, J.-Y. Comparison between the pervaporation and vapor permeation performances of polycarbonate membranes (2005) Eur. Polym. J. 41, pp. 1667-1673.
- [47] Wang, Y.W., Teng, M.Y., Lee, K.R., Wang, D.M., Lai, J.Y. Application of pervaporation and vapor permeation process to separtate aqueous ethanol solution through chemically modified Nylon 4 membranes (1998) Sep. Sci. Technol. 33, pp. 1653-1665.
- [48] Huang, Y., Paul, D.R. Effect of Film Thickness on the Gas-Permeation Characteristics of Glassy Polymer Membranes (2007) Ind. Eng. Chem. Res. 46, pp. 2342-2347.
- [49] Firpo, G., Angeli, E., Repetto, L., Valbusa, U. Permeability thickness dependence of polydimethylsiloxane (PDMS) membranes (2015) J. Membr. Sci. 481, pp. 1-8.
- [50] Pacheco, M.A., Marshall, C.L. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive (1997) Energy Fuels 11, pp. 2-29.

- [51] Delledonne, D., Rivetti, F., Romano, U. Developments in the production and application of dimethylcarbonate (2001) Appl. Catal. A 221, pp. 241-251.
- [52] Dou, H. Catalyzed Synthesis of Dimethyl Carbonate, Disertační práce, Technische Universität München, 2010.
- [53] Kizlink, J., Pastucha, I. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates (1995) Collect. Czech. Chem. Commun. 60, pp. 687-692.
- [54] Aurbach, D., Markovsky, B., Shechter, A., Ein-Eli, Y., Cohen, H. A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures (1996) J. Electrochem. Soc. 143, pp. 3809-3820.
- [55] Reiter, J., Vondrák, J., Mička, Z., Solid-state Cd/Cd<sup>2+</sup> reference electrode based on PMMA gel electrolytes (2007) Solid State Ionics 177, pp. 3501-3506.
- [56] Reiter, J., Vondrák, J., Velická, J., Mička, Z. Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie (2006) Chem. Listy 100, pp. 133-139.
- [57] Bhanage, B.M., Fujita, S., Ikushima, Y, Arai, M. Transesterification of urea and ethylene glycol to ethylene carbonate as an important step for urea based dimethyl carbonate synthesis, (2003) Green Chem. 5, pp. 429-432.
- [58] Wang, G., Huang, T., Lin, M., Chuang Steven, S.C. Oxidative carbonylation of methanol to dimethylcarbonate over copper complex catalysts (2000) J. Nat. Gas Chem. 9, pp. 8-17.
- [59] Baranowski, B. Non-equilibrium thermodynamics as applied to membrane transport (1991) J. Membr. Sci. 57, pp. 119-159.
- [60] Crank, J. The Mathematics of Diffusion, 1956, Clarendon Press.
- [61] Wijmans, J.G., Baker, R.W. The solution-diffusion model: a review (1995) J. Membr. Sci. 107, pp. 1-21.
- [62] Wroblewski, S. Ueber die Natur der Absorption der Gase (1879) Ann. Phys. 9, pp. 29-52.
- [63] Dixon-Garrett, S.V., Nagai, K., Freeman, B.D. Ethylbenzene solubility, diffusivity, and permeability in poly(dimethylsiloxane) (2000) J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 38, pp. 1461-1473.
- [64] van Amerongen, G.J. Diffusion in elastomers (1964) Rubber Chem. Technol. 37, pp. 1065-1152.
- [65] Crank, J. A Theoretical Investigation of the Influence of Molecular Relaxation and Internal Stress on Diffusion in Polymers (1953) J. Polym. Sci. 11, pp. 151-168.
- [66] Favre, E., Schaetzel, P., Nguygen, Q.T., Clément, R., Néel, J. Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes: a transport analysis (1994) J. Membr. Sci. 92, pp. 169-184.
- [67] Jonquières, A., Clément, R., Roizard, D., Lochon, P. Pervaporative transport modelling in a ternary system: ethyltertiarybutylether/ethanol/polyurethaneimide (1996) J. Membr. Sci. 109, pp. 65-76.
- [68] Jeck, S., Scharfer, P., Schabel, W., Kind, M. Water sorption in poly(vinyl alcohol) membranes: An experimental and numerical study of solvent diffusion in a crosslinked polymer (2011) Chem. Eng. Process. 50, pp. 543-550.
- [69] Chen, Y.D., Yang, R.T. Surface and mesoporous diffusion with multilayer adsorption (1998) Carbon 36, pp. 1525-1537.

- [70] Watson, J.M., Payne, P.A. A study of organic compound pervaporation through silicone rubber (1990) J. Membr. Sci. 49, pp. 171-205.
- [71] Hartley, G.S., Crank, J. Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes (1949) Trans. Faraday Soc. 45, pp. 801-818.
- [72] Fels, M., Huang, R.Y.M. Diffusion coefficients of liquids in polymer membranes by a desorption method (1970) J. Appl. Polym. Sci. 14, pp. 523-536.
- [73] Clément, R., Jonquières, A., Sarti, I., Sposata, M.F., Teixidor, M.A.C. Original structure– property relationships derived from a new modeling of diffusion of pure solvents through polymer membranes (2004) J. Membr. Sci. 232, pp. 141-152.
- [74] Paul, D.R. The Solution-Diffusion Model for Swollen Membranes (1976) Sep. Purif. Methods 5, pp. 33-50.
- [75] Viollaz, P.E., Suarez, C. An equation for diffusion in shrinking or swelling bodies (1984) J. Polym. Sci.: Polym. Phys. 22, pp. 875-879.
- [76] Shah, M.R., Noble, R.D., Clough, D.E. Analysis of transient permeation as a technique for determination of sorption and diffusion in supported membranes (2006) J. Membr. Sci. 280, pp. 452-460.
- [77] Doong, S.J., Ho, W.S., Mastondrea, R.P. Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane (1995) J. Membr. Sci. 107, pp. 129-146.
- [78] Barrer, R.M. (1956) Discuss. Faraday Soc. 21, pp. 117-140.
- [79] Mulder, M.H.V., Smolders, C.A. On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. I. Calculations of concentration profiles (1984) J. Membr. Sci., 17, pp. 289-307.
- [80] Jonquières, A., Clément, R., Roizard, D., Lochon, P. Pervaporative transport modelling in a ternary system: ethyltertiarybutylether/ethanol/polyurethaneimide (1996) J. Membr. Sci. 109, pp. 65-76.
- [81] Wessling, M., Werner, U., Hwang, S.T. Pervaporation of aromatic C<sub>8</sub>-isomers (1991) J. Membr. Sci. 57, pp. 257-270.
- [82] Shao, P., Huang, R.Y.M. Polymeric membrane pervaporation (2007) J. Membr. Sci. 287, pp. 162-179.
- [83] Greenlaw, F.W., Shelden, R.A., Thompson, E.V. Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures: II. Two component permeant (1977) J. Membr. Sci. 2, pp. 333-348.
- [84] Šípek, M.; Friess, K.; Hynek, V. Membránové dělení směsí plynů a par: Teorie (2003) Chem. Listy 97, pp. 1151-1156.
- [85] Robeson, L.M. The upper bound revisited (2008) J. Membr. Sci. 320, pp. 390-400.
- [86] Kubíček, M. Numerické algoritmy řešení chemicko-inženýrských úloh, 1983, SNTL.
- [87] Daynes, H.A. The Process of Diffusion through a Rubber (1920) Proc. R. Soc. Lond. A 97, pp. 286-307.
- [88] Pasternak, R.A., Schimscheimer, J.F., Heller, J. A dynamic approach to diffusion and permeation measurements (1970) J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys. 8, pp. 467-479.
- [89] Neogi, P. (editor) Diffusion in polymers, 1996, Marcel Dekker.
- [90] Hajová, H., Chmelař, J., Nistor, A., Gregor, T., Kosek, J. Experimental Study of Sorption and Diffusion of *n*-Pentane in Polystyrene (2013) J. Chem. Eng. Data 58, pp. 851-865.

- [91] Watson, J.M., Zhang, G.S., Payne, P.A. The diffusion mechanism in silicone rubber (1992) J. Membr. Sci. 73, pp. 55-71.
- [92] Rutherford, S.W. Mechanism of sorption and diffusion in a high free-volume polymer (2001) Ind. Eng. Chem. Res. 40, pp. 1370-1376.
- [93] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (1984) Pure Appl. Chem. 57, pp. 603-619.
- [94] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum (1918) J. Am. Chem. Soc. 40, pp. 1361-1403.
- [95] Kanehashi, S., Nagai, K. Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers (2005) J. Membr. Sci. 253, pp. 117-138.
- [96] Shantarovich, V., Gustov, V., Polyakova, A., Belousova, E., Filimonov, M., Yampolskii, Y. Positron annihilation lifetime data and actual porosity of polymers (2009) Phys. Status Solidi C 6, pp. 2387-2391.
- [97] Brunauer, S., Deming, L.S., Teller, E. On a Theory of the Van der Waals Adsorption of gases (1940) J. Am. Chem. Soc. 62, pp. 1723-1732.
- [98] Berens, A.R. The solubility of vinylchloride in poly(vinylchloride) (1975) Angew. Macromol. Chem. 47, pp. 97-110.
- [99] Flory, P.J. Principles of polymer chemistry, 1953, Cornell University Press.
- [100] Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., Abe, A., Bloch, D.R. (editoři) Polymer Handbook (čtvrté vydání), 1999, John Wiley & Sons.
- [101] Koningsveld, R., Kleintjens, L.A. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems. X. Concentration dependence of the pair-interaction parameter in the system cyclohexane-polystyrene (1974) Macromolecules 4, pp. 637-641.
- [102] Favre, E., Nguyen, Q.T., Clément, R., Néel, J. Application of Flory-Huggins theory to ternary polymer-solvents equilibria: A case study (1996) Eur. Polym. J. 32, pp. 303-309.
- [103] Schabel, W., Scharfer, P., Kind, M., Mamaliga, I. Sorption and diffusion measurements in ternary polymer-solvent-solvent systems by means of a magnetic suspension balanceexperimental methods and correlations with a modified Flory-Huggins and free-volume theory (2007) Chem. Eng. Sci. 62, pp. 2254-2266.
- [104] Favre, E., Clément, R., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P., Néel, J. Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. 2. Development of a new approach based on a clustering hypothesis for associated solvents (1993) J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, pp. 4347-4353.
- [105] Barrer, R.M., Barrie, J.A., Slater, J. Sorption and diffusion in ethylcellulose,Part III. Comparison between ethylcellulose and rubber (1958) J. Polym. Sci. 27, pp. 177-197.
- [106] Koros, W.J., Paul, D.R., Huvard, G.S. Energetics of gas sorption in glassy polymers (1979) Polymer 20, pp. 956-960.
- [107] Koros, W.J. Model for sorption of mixed gases in glassy polymers (1980) J. Polym Sci., B: Polym. Phys. 18, pp. 981-992.
- [108] Markharn, E.C., Benton, A.F. The Adsorption of Gas Mixtures by Silica (1931) J. Am. Chem. Soc. 53, pp. 497-503.
- [109] Kemball, C., Rideal, E.K., Guggenheim, E.A. Thermodynamics of monolayers (1948) Trans. Faraday Soc. 44, pp. 948-954.
- [110] Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 1984, Wiley.

- [111] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers (1938)J. Am. Chem. Soc., 60, pp. 309-319.
- [112] Jonquières, A., Fane, A. Modified BET models for modeling water vapor sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating strongly from ideality (1998) J. Appl. Polym. Sci. 67, pp. 1415-1430.
- [113] Guggenheim, E.A. Application of Statistical Mechanics, 1966, Clarendon Press.
- [114] Anderson, R.B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation (1946) J. Am. Chem. Soc. 68, pp. 686-691.
- [115] de Boer, J.H. The Dynamical Character of Adsorption, 1953, Clarendon Press.
- [116] Feng, H. Modeling of vapor sorption in glassy polymers using a new dual mode sorption model based on multilayer sorption theory (2007) Polymer 48, pp. 2988-3002.
- [117] Azher, H., Scholes, C.A., Stevens, G.W., Kentish, S.E. Water permeation and sorption properties of Nafion 115 at elevated temperatures (2014) J. Membr. Sci. 459, pp. 104-113.
- [118] Moore, W.J. Physical Chemistry (čtvrté vydání), 1963, Longmans Green.
- [119] Jonquières, A., Perrin, L., Arnold, S., Clément, R., Lochon, P. Comparison of UNIQUAC with related models for modelling vapour sorption in polar materials (1998) J. Membr. Sci. 150, pp. 125-141.
- [120] Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids (1976) J. Phys. Chem. 80, pp. 2352-2362.
- [121] Gross J, Sadowski G. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules (2001) Ind. Eng. Chem. Res. 40, pp. 1244-1260.
- [122] Chmelař, J., Gregor, T., Hajová, H., Nistor, A., Kosek, J. Experimental study and PC-SAFT simulations of sorption equilibria in polystyrene (2011) Polymer 52, pp. 3082-3091.
- [123] Doghieri, F.; Sarti, G.C. Nonequilibrium Lattice Fluids: A Predictive Model for the Solubility in Glassy Polymers (1996) Macromolecules, 29, pp. 7885-7896.
- [124] Chmelař, J., Smolná, K., Haškovcová, K., Podivinská, M., Maršálek, J., Kosek, J. Equilibrium sorption of ethylene in polyethylene: Experimental study and PC-SAFT (2015) Polymer 59, pp. 270-277.
- [125] Liu, L., Kentish, S.E. Modeling of carbon dioxide and water sorption in glassy polymers through PC-SAFT and NET PC-SAFT (2016) Polymer 104, pp. 149-155.
- [126] Minelli, M., De Angelis, M.G., Baschetti, M.G., Doghieri, F., Sarti, G.C., Ribeiro, C.P., Freeman, B.D. Equation of State Modeling of the Solubility of CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Mixtures in Cross-Linked Poly(ethylene oxide) (2015) Ind. Eng. Chem. Res. 54, pp. 1142-1152.
- [127] Yao, W., Hu, W., Yang, Y. Modeling the solubility of ternary mixtures of ethylene, isopentane, n-hexane in semicrystalline polyethylene (2007) J. Appl. Polym. Sci. 104, pp. 3654-3662.
- [128] Hodek J., Šípek M., Šlechta O. Permeation and sorption methods for the determination of transport parameters of gases and vapours through flat membranes (1989) Collect. Czech. Chem. Commun. 54, pp. 2919-2932.
- [129] Friess K., Šípek M., Hynek V., Sysel P., Bohatá K., Izák P. Comparison of permeability coefficients of organic vapors through non-porous polymer membranes by two different experimental techniques (2004) J. Membr. Sci. 240, pp. 179-185.

- [130] Kato, R., Gmehling, J. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and γ∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI) (2005) J. Chem. Thermodyn. 37, pp. 603-619.
- [131] McKeown, N.B., Polymers of Intrinsic Microporosity (2012) ISRN Materials Science, Article ID 513986.
- [132] Stern, S.A., De Meringo, A.H. Solubility of carbon dioxide in cellulose acetate at elevated pressures (1978) J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 16, pp. 735-751.
- [133] Koros, W.J., Paul, D.R. CO<sub>2</sub> sorption in poly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition (1978) J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 16, pp. 1947-1963.
- [134] Li, P., Chung, T.S., Paul, D.R. Temperature dependence of gas sorption and permeation in PIM-1 (2014) J. Membr. Sci. 450, pp. 380-388.
- [135] Du, N., Robertson, G.P., Pinnau, I., Guiver, M.D. Polymers of Intrinsic Microporosity Derived from Novel Disulfone-Based Monomers (2009) Macromolecules 42, pp. 6023-6030.
- [136] Kiselev, V. In Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, II, Butterworths, London, 1957; pp. 189-198.
- [137] Budd, P.M., Butler, A., Selbie, J., Mahmood, K., McKeown, N.B., Ghanem, B., Msayib, K., Book, D., Walton, A. The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials (2007) Phys. Chem. Chem. Phys. 9, pp. 1802-1808.
- [138] Srinivasan, R., Auvil, S.R., Burban, P.M. Elucidating the mechanism(s) of gas transport in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PTMSP) membranes (1994) J. Membr. Sci. 86, pp. 67-86.
- [139] Braun, J.L., Kadla, J.F. CTA III: A Third Polymorph of Cellulose Triacetate (2013) J. Carbohydr. Chem. 32, pp. 120-138.
- [140] Buchanan, C.M., Hyatt, J.A., Kelley, S.S., Little, J.L. α-D-Cellooligosaccharide acetates: physical and spectroscopic characterization and evaluation as models for cellulose triacetate (1990) Macromolecules 23, pp. 3747-3755.
- [141] Masuda, T., Isobe, E., Higashimura, T. Polymerization of 1-(trimethylsilyl)-1-propyne by halides of niobium(V) and tantalum(V) and polymer properties (1985) Macromolecules 18, pp. 841-845.
- [142] Bi, J., Simon, G.P., Yamasaki, A., Wang, C.L., Kobayashi, Y., Griesser, H.J. Effects of solvent in the casting of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes (2000) Radiat. Phys. Chem. 58, pp. 563-566.
- [143] Nakanishi, K., Odani, H., Kurata, M., Masuda, T., Higashimura, T. Sorption of alcohol vapors in a disubstituted polyacetylene (1987) Polym. J. 19, pp. 293-296.
- [144] Arnell, J.C., McDermot, H.C. In Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, II, Butterworths, London, 1957, pp. 218-221.
- [145] Isirikyan, A.A., Kiselev, A.V. The absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and *n*-hexane, and the heats of adsorption of benzene and *n*-hexane on graphitized carbon blacks. I. Graphitized thermal blacks (1961) J. Phys. Chem. 65, pp. 601-607.
- [146] Grillet, Y., Rouquerol, F., Rouquerol, J. Two-dimensional freezing of nitrogen or argon on differently graphitized carbons (1979) J. Colloid Interface Sci. 70, pp. 239-224.
- [147] Rose, I., Carta, M., Malpass-Evans, R., Ferrari, M.-C., Bernardo, P., Clarizia, G., Jansen, J.C., McKeown, N.B. Highly Permeable Benzotriptycene-Based Polymer of Intrinsic Microporosity (2015) ACS Macro Lett. 4, pp. 912-915.
- [148] Pomerantsev, A.L. Phenomenological modeling of anomalous diffusion in polymers (2005) 96, pp. 1102-1114.

- [149] Mura, A. Non-Markovian Stochastic Processes and their Applications: from Anomalous Diffusion to Time Series Analysis. Disertační práce. University of Bologna, 2008.
- [150] Ribeiro, C.P.Jr., Freeman, B.D. Carbon dioxide/ethane mixed-gas sorption and dilation in a cross-linked poly(ethylene oxide) copolymer (2010) Polymer 51, pp. 1156-1168.
- [151] Řezníčková-Čermáková, J., Markovic, A., Uchytil, P. Seidel-Morgenstern, A. Single component and competitive adsorption of propane, carbon dioxide and butane on Vycor glass (2008) Chem. Eng. Sci. 63, pp. 1586-1601.
- [152] Fletcher, A.J., Benham, M.J., Thomas, K.M. Multicomponent vapor sorption on active carbon by combined microgravimetry and dynamic sampling mass spectrometry (2002) J. Phys. Chem. B 106, pp. 7474-7482.
- [153] Li, G., Xiao, P., Webley, P. Binary adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on activated alumina (2009) Langmuir 25 (2009) 10666–10675.
- [154] Dewulf, J., Drijvers, D., Van Langenhove, H. (1995) Atmos.Environ. 29, pp. 323-331.
- [155] Brown, A.S., Milton, M.J.T., Cowper, C.J., Squire, G.D., Bremser, W., Branch, R.W. Analysis of natural gas by gas chromatography: Reduction of correlated uncertainties by normalisation (2004) J. Chromatogr. A 1040, pp. 215-225.
- [156] Sanders, E.S., Koros, W.J., Hopfenberg, H.B., Stannett, V. Mixed gas sorption in glassy polymers: Equipment design considerations and preliminary results (1983) J. Membr. Sci. 13, pp. 161-174.
- [157] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. The Properties of Gases and Liquids, 1987, McGraw-Hill.
- [158] Friess, K., Šípek, M., Hynek, V., Sysel, P., Bohatá, K., Izák, P. Comparison of permeability coefficients of organic vapors through non-porous polymer membranes by two different experimental techniques (2004) J. Membr. Sci. 240, pp. 179-185.
- [159] Hendrich, L., Hynek, V., Šípek, M. Diferenciálí permeametr určený k měrení propustností plynů a par organických látek skrze ploché polymerní membrány (2005) Chem. Listy 99, pp. 345-350.
- [160] Hynek, V., Šípek, M. Přístroj pro měření transportních parametrů plynů a par v plochých polymerních membránách (1996) Chem. Listy 90, pp. 938-945.
- [161] Ziegel, K.D., Frensdorft, H.K., Blair, D.E. Measurement of hydrogen isotope transport in poly(vinyl fluoride) films by the permeation-rate method (1969) J. Polym. Sci.: Part A-2 7, pp. 809-819.
- [162] Vopička, O. Difuzní koeficienty organických látek a jejich směsí v polymerech. Disertační práce, VŠCHT Praha, 2011. Školitel: Ing. Vladimír Hynek, CSc.
- [163] Vopička, O. Stanovení koeficientu propustnosti směsí par skrze polymerní membrány spojením permeametru s hmotnostnm spektrometrem. Diplomová prace, VŠCHT Praha, 2007. Školitel: Ing. Vladimír Hynek, CSc.