



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

Fakulta chemicko-inženýrská

Ústav fyzikální chemie

HABILITAČNÍ PRÁCE

**Dělení směsí kapalin, plynů, par a enantiomerů
neporézními membránami**

Ing. Pavel Izák, Ph.D., DSc.

Praha 2022

PROHLÁŠENÍ

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

V Praze dne 30.3.2022

.....

Pavel Izák

SOUHRN

Tato habilitační práce pojednává o autorově vědeckém působení v oblasti studia dělení směsí kapalin a plynů neporézními membránami. Práce je pojata jako komentovaný soubor jeho publikací vzniklých v období 2002 až 2021, přičemž vědeckou činnost konanou před a i v tomto období lze rozdělit do tří, vzájemně souvisejících tématických skupin. Jedná se o i) studium dělení kapalných směsí membránovou technikou zvanou pervaporace; ii) studium dělení plynných směsí a par neporézními membránami (polymerní i kapalně membrány) metodou permeace směsí plynů a iii) dělení enantiomerů chirálními membránami metodou pertrakce.

V práci jsou vedle současného stavu v oblasti řešené problematiky membránových separací kapalin, plynů, par a enantiomerů nastíněny právě probíhající aktivity a výhledy do budoucna. Seznam komentovaných publikací, patentů a literatury použité v této habilitační práci je uveden v příloze I, plné texty publikací použité v této habilitační práci jsou uvedeny v příloze II.

PODĚKOVÁNÍ

Mé zvláštní poděkování patří mým kolegyním a kolegům z Ústavu chemických procesů AV ČR, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, za vynikající spolupráci na společných grantech a publikacích, poskytnutí všech prostředků a zdrojů potřebných pro práci. Osobně bych také rád poděkoval manželce a rodině za podporu a trpělivost se mnou.

OBSAH

1. Úvod	6
2. Dělení kapalin neporézními membránami, pervaporace	6
2.1. Iontové kapaliny v procesech pervaporace	10
2.2. Vliv bobtnání zakotvených iontových membrán na jejich vlastnosti	14
2.3. Povrchově modifikované polymerní membrány	16
2.4. Pervaporace v hybridních procesech	19
3. Dělení směsí plynů a par neporézními membránami	22
3.1. Iontové kapalné polymerní membrány	24
3.2. Membrány se smíšenou maticí	28
3.3. Kompozitní membrány a jejich využití pro dělení směsí plynů	30
3.4. Membrány s vnitřní mikroporozitou pro dělení směsí plynů	42
4. Separace enantiomerů chirálními membránami	44
4.1. Mechanismus enantioseparace chirálními membránami	47
4.1.1. Usnadněný transport enantiomerů přes chirální membrány	48
4.1.2. Zpožděný transport enantiomerů přes chirální membrány	49
4.2. Kvantifikace membránových separací enantiomerů	50
4.3. Různé typy membrán používaných na dělení enantiomerů	50
5. Souhrn a perspektivy do budoucna	52
6. Příloha I.	57
6.1. Seznam komentovaných publikací	57
6.2. Seznam komentovaných patentů	60
6.3. Literatura použitá v této habilitační práci	61
7. Příloha II. - plné texty komentovaných publikací	67

1. ÚVOD

Membránové separace se staly jednou z nově vznikajících technologií, které v posledních několika desetiletích procházejí velmi rychlým růstem. Jako nejstarší membránové materiály ke klasické filtraci, sloužily přírodní materiály, jako jsou střívka, měchýře nebo textilie. Jistým pokrokem byl vstup chemie do přípravy membránových materiálů, jmenovitě úprava celulosy na acetát nebo nitrát celulosy se zlepšenými separačními účinky i mechanickými vlastnostmi. Naprostý zlom však nastává začátkem 20. století, kdy se na přípravě membránových materiálů podílí rozvíjející se polymerní chemie. Bez nadsázky se dá konstatovat, že bez polymerních membránových materiálů by dnes neexistovaly membránové separační procesy v takové míře a s takovým dopadem na průmysl, jak je dnes evidentní v mnoha oborech. Rovněž rozvoj anorganické chemie přispěl k rozvoji membránových separačních procesů, avšak v daleko menší míře. V druhé polovině minulého století prošly membránové separační procesy prudkým vývojem a začaly se uplatňovat i v praxi. Až do té doby bylo studium membránových dějů jen úzkým oborem fyzikální chemie s dlouhou historií, ale omezenou praktickou aplikací [1].

Komerční neporézní membrány se používají pro odsolování mořské vody, separaci plynů v procesech, jako je obohacování dusíkem, odstraňování kyselých plynů, znovuzískávání čpavku, čištění rafinérského plynu, oxo-chemická syntéza a dehydratace [2]. První studie transportu plynů přes polymer byl pozorován Grahamem [3] v roce 1892. První membránový modul pro průchod plynu byl navržen v roce 1950 Wellerem a Steinerem [4]. Od 19. století mají membrány zvláštní postavení v separačních technologiích, které představují velké průmyslové procesy [5].

2. Dělení kapalin neporézními membránami, pervaporace

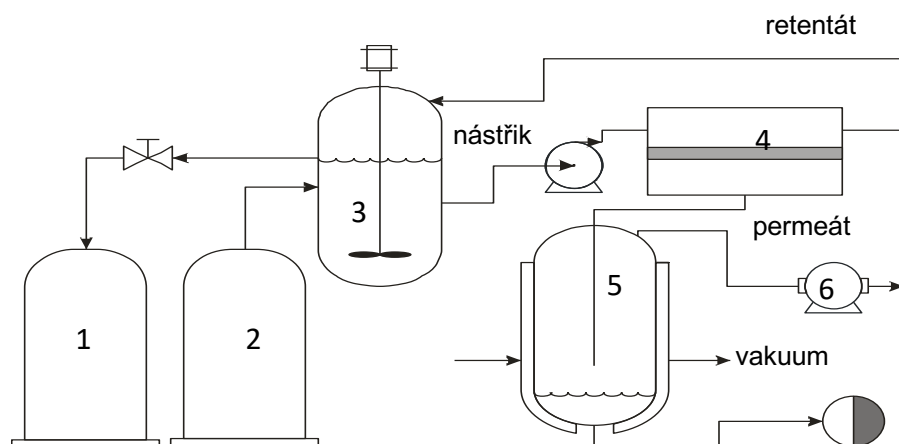
Pervaporace je jednou z široce používaných membránových separačních technik pro separaci kapalin, o které je stále rostoucí zájem v chemickém a potravinářském průmyslu. Tato technika je omezena na relativně těkavé sloučeniny a lze ji úspěšně použít v případě přírodních látek, např. pro separaci/získání přirozeného aroma z jablečné šťávy [6,7] nebo dehydrataci organických rozpouštědel [8]. Pervaporace má významné výhody při separaci azeotropních systémů, kde tradiční destilace nepřekoná azeotropický bod. Pervaporace může rozdělit azeotropickou směs, protože její mechanismus separace je zcela odlišný od mechanismu destilace.

V současnosti se v průmyslu nejvíce používají membrány pro separaci kapalin [9]:

- Organofilní pervaporace, tzn. odstranění malého množství organických látek z odpadních vod.
- Hydrofilní pervaporace, tzn. dehydratace alkoholů.
- Organoselektivní pervaporace, tzn. separace organických sloučenin.
- Separace azeotropických směsí [V1].

Vstupní směs se nechá protékat podél jedné strany membrány a její část (permeát) se uvolňuje v parním stavu z opačné strany, která je udržována ve vakuu nebo omývána nosným plynem

(často dusík) [9]. Na obr. 1. je schéma pervaporační jednotky, která je zapojena do procesu fermentace a tím jako hybridní separační proces zvyšuje produkci biobutanolu [V2].



Obr. 1: Pervaporace jako hybridní proces zapojený ve fermentační jednotce
1. Odpadní tank; 2. Tank se substrátem; 3. Fermentační reaktor; 4. Pervaporační cela; 5. Vymrazovač; 6. Vakuová pumpa

Pervaporace se již desítky let využívá v průmyslu především pro dehydrataci organických rozpouštědel. Největší uplatnění pervaporace je pro získání ultra-čistého etanolu (dehydratace etanolu a překonání azeotropického bodu). Na obr. 2. je příklad komerční pervaporační jednotky od firmy Mikropur s.r.o.



Obr. 2. Příklad pervaporační jednotky od firmy Mikropur s.r.o.

Procesy membránové separace nabízejí mnoho výhod oproti stávajícím separačním procesům, jako je vyšší selektivita, nižší spotřeba energie, příznivý poměr nákladů k výkonu a kompatibilitu s modulární konstrukcí [9].

Podle své afinity k polárním (hydrofilním) a nepolárním (hydrofobním) složkám dělené směsi, mohou být pervaporační membrány rozděleny na OS (organoselektivní) a HS (hydroselektivní). Nejčastější příklady využití pervaporace v průmyslu jsou uvedeny níže:

- odvodňování organických rozpouštědel (HS)
- dehydratace esterů (HS)
- separace složek z kapalin (OS, HS)
- odvodňování azeotropických směsí – např. ethanol-voda (HS)
- odstraňování nečistot a polutantů z kontaminované vody a plynů (OS)
- izolace fermentačních produktů – ethanolová a aceton-butanolová fermentace (OS)

U separačního procesu pervaporace rozlišujeme tři proudy [9, 10]:

1. Nástřík – složka vstupní kapaliny.
2. Pervaporát – látka či směs látek prošlých skrz membránu.
3. Retentát – kapalina zůstávající na vstupní straně membrány.

Pervaporace je nerovnovážný dynamický proces, při kterém se transportní veličiny mění s časem. Z tohoto důvodu je nutno docílit ustáleného stavu tj. stavu, kdy jsou jednotlivé transportní veličiny časově neměnné a až poté začít s jejich měřením. Měřenými veličinami jsou pervaporační tok a závislost složení pervaporátu na složení retentátu. Ze složení retentátu a pervaporátu se pak vyhodnotí separační vlastnosti membrány.

Pervaporační tok (J) představuje rychlost separace. Vyjadřuje množství pervaporátu prošlého jednotkovou plochou membrány za jednotku času při dané tloušťce membrány. Obvykle se vyjadřuje v jednotkách $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Celkový pervaporační tok je přímo měřitelnou experimentální veličinou a je součtem parciálních pervaporačních toků jednotlivých složek.

Pervaporační tok je definován vztahem :

$$J = \frac{m}{tA} \quad (1)$$

kde, m - hmotnost pervaporátu prošlého plochou membrány A za čas t

Parciální tok složky A je definován:

$$J(A) = J \cdot w''(A) \quad (2)$$

kde J je celkový pervaporační tok a $w''(A)$ je hmotnostní zlomek složky A v pervaporátu.

Selektivita pervaporace

Pro vyjádření selektivity pervaporace se používají jako charakteristiky: stupně obohacení nebo separační faktor.

Stupeň obohacení na přednostně procházející složku A je definován:

$$\beta_A = \frac{w''(A)}{w'(A)} \quad (3)$$

$w'(A)$ - hmotnostní zlomek složky A v retentátu

$w''(A)$ - hmotnostní zlomek složky A v pervaporátu

Tento faktor je vhodný v chemicko-inženýrských vztazích, avšak z fyzikálně - chemického hlediska nemá tak velký význam. Pro polopropustnou membránu ($w''(A) = 1$) je závislý pouze na koncentraci retentátu.

Separální faktor binární směsi AB je definován:

$$\alpha_{AB} = \frac{w''(A)/w''(B)}{w'(A)/w'(B)} \quad (4)$$

V případě pervaporace ovšem fyzikálně chemický význam separačního faktoru není zcela jasný, neboť v důsledku silných párových efektů nejsou složky směsi transportovány nezávisle. Separální faktor je z fyzikálně-chemického hlediska vhodnějším parametrem, neboť je mnohem citlivější na změny složení retentátu a pervaporátu. Pro dokonale polopropustnou membránu dosahuje nekonečné hodnoty [10].

Struktura membrány při separačním procesu

U pervaporace je vstupní část membrány ve styku s kapalnou směsí, čímž dochází k bobtnání polymeru vlivem rozpouštění molekul permeantů v makromolekulárních řetězcích. Vytváří se vrstva nabobtnalého gelu polymerního materiálu. Výstupní strana membrány je pod nízkým tlakem a má tudíž charakter téměř suchého polymeru. Původně homogenní membrána se tedy při pervaporačním procesu jeví jako kompozitní [10] a je složená z vrstvy nabobtnalého polymeru na vstupní straně a z vrstvy suchého polymeru na straně výstupní. Právě rozhraní mezi těmito dvěma co do propustnosti zcela odlišnými polymery, je příčinou selektivity celého procesu.

Vliv teploty

Pro propustnost plynů v amorfním, homogenním, neporézním, polymerním materiálu platí Arrheniův vztah:

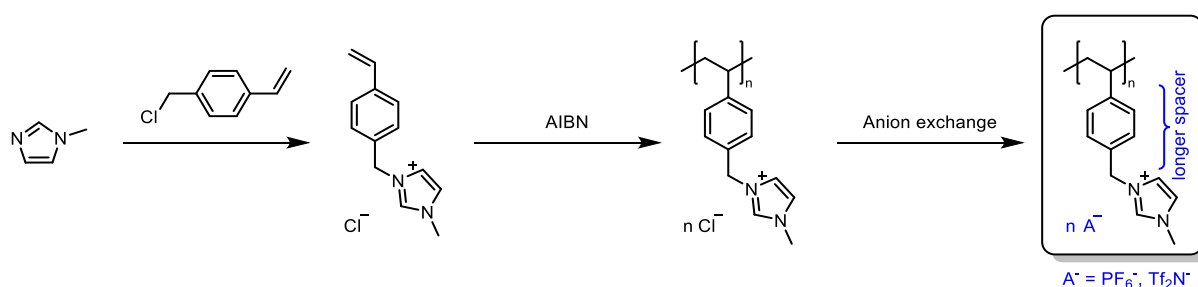
$$J = J^* \exp\left(\frac{E_p}{RT}\right) \quad (5)$$

kde: E_p je aktivační energie permeace, R je univerzální plynová konstanta, T teplota, J^* je pervaporační tok pro suchou membránu. Jak bylo výše uvedeno, membrána podléhá bobtnání a její vlastnosti se v průřezu podstatně mění. Pervaporace tedy nesplňuje podmínky vztahu (5)

natolik, aby mohl být přímo použit. Proto závislost pervaporačního toku na teplotě zjišťujeme raději experimentálně [10].

2.1. Iontové kapaliny v procesech pervaporace

Iontové kapaliny (IK) byly uznány jako možná ekologická alternativa ke klasickým organickým rozpouštědlům, zejména kvůli jejich neměřitelnému tlaku par, dobré tepelné stabilitě a schopnosti rozpouštět širokou škálu organických molekul a komplexů přechodných kovů [11] (Obr. 3).



Obr. 3: Typická reakce syntézy iontových kapalin

Cílem mé práce na první post-doktorandské stáži na Universitě Nova de Lisboa bylo spojit nejnovější vývoj v oblasti membránových technologií, např. nanofiltrace [12], kapalně membrány [13] nebo pervaporace [V3-V6] s využitím IK pro nová řešení v separacích nebo intenzifikaci procesů. IK jsou v současnosti zkoumány jako nová reakční média pro chemickou syntézu nebo elektrochemické aplikace. Zdá se, že IK mají velký potenciál v následném zpracování, zvláště když jsou aplikovány ve formě, která vyžaduje pouze jejich malé množství, např. v zakotvených kapalných membránách [14]. Zvláštní vlastností IK, která činí jejich aplikaci v kapalných membránách atraktivní pro pervaporaci, je jejich zanedbatelná tenze par při pokojové teplotě [15]. Pervaporace je považována za perspektivní a moderní membránový proces pro separaci různých kapalin nebo směsí par a plynů.

Zakotvené iontové kapalně membrány (ZIKM) nabízejí řadu možných výhod:

1. Molekulární difúze je v iontových kapalinách vyšší než v polymerech, a to díky přítomnosti nabitých iontů, které jsou zodpovědné za selektivnější a často rychlejší transport zejména polárních permeantů přes polopropustnou membránu;
2. selektivitu separace lze ovlivnit variacemi iontové kapaliny – zvláště IK nabízejí výhodu široké škály vlastností [16];
3. díky jejich speciálnímu směřovacímu chování umožňují IK jako kapalně membrány třífázové systémy; na rozdíl od extrakce je k vytvoření kapalně membrány potřeba pouze malé množství kapaliny, což umožňuje i použití dražších materiálů;
4. díky použití keramických nanofiltračních modulů (NF) lze koncentrační polarizaci [15] snížit drsným povrchem membrány, který vyvolá turbulentní proudění při vyšších rychlostech toku kapalin v modulech.

Příkladem úspěšného využití iontových kapalin pro vytvoření selektivního membránového modulu může být má práce na druhé post-doktorandské stáži v rámci Marie Curie Intra-european fellowshipu na německé univerzitě v Rostocku. Připravili jsme novou hydrofobní iontovou kapalinu tetrapropylamoniumtetrakyanoborát $[(C_3H_7)_4N][B(CN)_4]$, která má poměrně velký kation a relativně malý, ale velmi stabilní anion, s teplotou tání 60 °C [17,18].

Nejprve byl vyhodnocen transport 1,3-propandiolu z vodné směsi přes prázdný keramický nanofiltrační (NF) modul bez zakotvené iontové kapaliny za nízkého tlaku při pokojové teplotě (22°C). Modul s velikostí pórů 0,9 nm byl poté impregnován $[(C_3H_7)_4N][B(CN)_4]$ při 70 °C uvnitř byrety, kdy byla IK v kapalném stavu. Pervaporační experimenty s impregnovaným modulem byly poté provedeny za stejných podmínek. Celý separační proces byl analyzován plynovou chromatografií v klasickém pervaporačním uspořádání [V3]. Nicméně keramický NF modul s $[(C_3H_7)_4N][B(CN)_4]$ byl stabilní za nízkého tlaku (20 Pa) ve vodném roztoku po dobu jen 92 hodin. IK byla poté vypláchnuta z pórů vodou. Proto pro zlepšení stability a také selektivity byl NF modul s IK ponořen na 1 hodinu do dimethylpolysiloxanu (PDMS), viskozita 350 cSt (při 25 °C). Obě strany modulu vyrobeného z TiO_2 byly potaženy mikronovou vrstvou PDMS a hydrofobnost a také selektivita modifikovaného modulu se dramaticky zvýšila, což vedlo k mému prvnímu mezinárodnímu patentu [P1].

Nestabilita ZIKM v kontaktu s vodnými roztoky, která dosud omezovala jejich komerční použití, byla vyřešena povlakem z PDMS a tento německý patent koupila společnost MERCK a.s. [P1].

Použitím této „vícefázové membrány“ v NF keramickém module se separační faktor rozpuštěné látky (1,3-propandiolu) zvýšil z 0,4 až na 177. Naopak průměrný permeační tok rozpuštěné látky se snížil z 34,3 g m⁻² h⁻¹ na 3,86 g m⁻² h⁻¹, což je v těchto případech obvyklé. Jedná se o typický kompromis, kdy s vysokou selektivitou klesá rychlost separace. Přestože byl separační proces s vícefázovou membránou o jeden řád pomalejší, jeho selektivita se zvýšila o více než dva řády, což ukazuje velký potenciál pro zlepšení následných separačních procesů. Pervaporace tohoto systému byla znovu vyhodnocena po devíti měsících a nebyly pozorovány žádné změny transportních vlastností, což ukazuje na velmi vysokou stabilitu vícefázové membrány [V2]. Binární systém použitý jako případová studie (odstranění 1,3-propandiolu z vodného roztoku) má praktické využití v biotransformačních procesech, kde se běžně používá fermentační vývar z *K. Pneumoniae* [V3].

Dalším příkladem úspěšného použití ZIKM pro získání produktu z biotransformačních a fermentačních procesů, které lze případně využít jako biopalivo v praktické průmyslové aplikaci může být **biobutanol**. Biobutanol (podobná tepelná entalpie jako má benzín), je hlavní produkt fermentace acetonu, butan-1-olu, etanolu (ABE) a je také primárním inhibičním produktem ovlivňujícím biokonverzi bakterií. Selektivita separace biobutanolu v kapalných membránách není založena na pevném nosiči dané membrány, ale na vlastnostech kapaliny [10]. Bakterie *Clostridium acetobutylicum* je dobře známá svou schopností produkovat rozpouštědla, jako jsou aceton, butan-1-ol a velmi malé množství etanolu. Fermentace ABE se v průmyslovém měřítku používala až do poloviny minulého století [19]. Nicméně vysoké

náklady na substrát a malé množství získávání produktu způsobily ukončení této fermentace z komerčního hlediska.

V sedmdesátých letech způsobily vysoké ceny ropy návrat zájmu o fermentaci ABE. V roce 1983 Bahl a kol. [20] ukázali, že růst *C. acetobutylicum* v kultuře chemostatu s přebytkem glukózy a omezením fosfátu vedl k nejvyšší spotřebě glukózy a výrobě produktů fermentace. Navzdory tomu je koncentrace biobutanolu stále omezená kvůli toxicitě produktů fermentace, zejména butan-1-olu. Tradiční technologií separace alkoholů ze zředěných fermentačních vývarů biomasy je destilace. Následné procesy však představují alternativu, která může mít energetické a investiční výhody ve srovnání s destilací, zejména u systémů v menším měřítku nebo při nižší koncentraci nástřiku.

Vývoj membránového systému s vhodnými charakteristikami pervaporačního toku a selektivity hraje důležitou roli pro praktické využití pro pervaporaci díky nízkým nákladům [21]. Qureshi a Maddox porovnávali několik následných procesů integrovaných s fermentací ABE pro odstraňování produktu: jmenovitě pertrakci, extrakci kapalina–kapalina, stripování plynem a také pervaporaci [22]. Došli k závěru, že pervaporace a stripování plynu se jeví jako nejslibnější techniky získávání produktu spojeného s fermentací. Proto se zaměřili na nejúčinnější následný separační proces pro fermentaci ABE, pervaporaci. Pro dosažení ještě účinnějšího odstranění ABE pervaporací byla připravena iontová kapalina s polydimethylsiloxanem (IK–PDMS), která má lepší separační vlastnosti než klasická polymerní membrána [V2].

Úkolem bylo testovat různé zakotvené iontové kapalné membrány s PDMS s kapalnými směsmi, ze kterých byly organické sloučeniny odstraněny vakuovou pervaporací. Jak je vidět v naší publikaci [V3] s použitím polydimethylsiloxan-1-ethenyl-3-ethyl-imidazolium-hexafluorofosfátu (PDMS–IK1) a polydimethylsiloxan–tetrapropylamonium-tetrakyanoborátu (PDMS–IK2) jako zakotvených membrán s iontovými kapalinami v ultrafiltračním keramickém modulu, ve srovnání s polydimethylsiloxanovou membránou se stupeň obohacení (vztah 3) butan-1-olu zvýšil z 2,2 (PDMS) na 5,3 (PDMS–IK1) a na 10,9 (PDMS–IK2) při 0,4 % w/w butan-1-olu v nástřikové směsi.

Separací proces s membránami IK-PDMS byl navíc rychlejší než u čisté membrány PDMS. Vyšší selektivita a permeabilita proto ukázaly dobrý potenciál pro zlepšení následných separačních procesů. Pervaporace systému byla znovu vyhodnocena po pěti měsících a nebyly pozorovány žádné změny v transportních vlastnostech nebo ve stabilitě ZIKM. Složení ternárního systému, které bylo použito jako případová studie (odstranění acetonu a butan-1-olu z vodného roztoku), má praktické využití v biotransformačních procesech, kde se běžně používá fermentační vývar z *C. Acetobutylicum* [23].

Sorpční experimenty v širokém intervalu relativních tenzí par ($p_{rel}=p/p^0$) byly prováděny gravimetricky dvěma sorpčními aparaturami vybavenými kalibrovanými křemennými tzv. McBainovými spirálovými váhami pro dvě iontové kapaliny na VŠCHT v Praze. Konkrétně integrální difúzní koeficienty D byly získány proložením experimentálních dat rovnicí (6), která byla odvozena řešením druhého Fickova zákona za vhodných počátečních a okrajových podmínek [24,25]:

$$\frac{Q_{\tau}}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \times \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{(2i+1)^2 \pi^2 D \tau}{L^2}\right] \quad (6)$$

kde Q_{τ} - přírůstek hmoty v čase τ a Q_{∞} - přírůstek hmoty v době dosažení sorpční rovnováhy a L - tloušťka membrány, τ - čas sorpce.

Je zřejmé, že difúzní koeficient je mnohem vyšší (o jeden řád) u IK-PDMS než u membrány PDMS. Tento rozdíl se však snižoval při vyšším relativním tlaku butan-1-olu. Naopak sorpční izotermy jsou shodné pro IK-PDMS a PDMS membrány. Lze tedy konstatovat, že vyšší permeační tok je pravděpodobně způsoben vyšším difúzním koeficientem butan-1-olu v membránách IK-PDMS [V4].

Permeační tok (rovnice 2), butan-1-olu se zvýšil se zvýšením koncentrace butan-1-olu v nástríku pro všechny měřené membrány. V následných procesech se obvykle získá nižší selektivita pro vyšší tok. To však nebylo pozorováno v případě, kdy byly srovnávány pouze IK-PDMS a PDMS. Koncentrace nástríku a permeátu byla měřena každých 24 hodin kontinuálního experimentu, přičemž vyšší koncentrace butan-1-olu v permeátu byla získána vždy, když byla IK uvnitř polymerní membrány [V4]. Opět to bylo pravděpodobně způsobeno vyšším difúzním koeficientem butan-1-olu, který byl v IK-PDMS transportován rychleji než v panenském PDMS. Faktor obohacení butan-1-olu pro IK-PDMS membrány se zvyšoval s poklesem koncentrace butan-1-olu v nástríku. Pro membránu PDMS byl faktor obohacení konstantní v naměřeném rozsahu koncentrace butan-1-olu [V4].

Zvláště pozoruhodná byla skutečnost, že membrána IK-PDMS má výrazně lepší separační vlastnosti než samotná membrána PDMS. Zejména tetrapropylamoniumtetrakyanoboritan IK má mnohem lepší separační vlastnosti a i vyšší tok permeace než 1-ethenyl-3-ethylimidazoliumhexafluorofosfát IK, ačkoliv mnohem menší množství IK by mohlo být imobilizováno uvnitř PDMS polymeru kvůli omezené mísitelnosti IK s PDMS. Radikálové polymerační reakce prováděné v iontové kapalině jsou rychlejší než v klasických molekulárních rozpouštědlech a mají tedy tendenci poskytovat polymery s vyšší hmotností [V4].

Podrobně byl studován také vliv obsahu iontové kapaliny na separační vlastnosti pervaporačních membrán v mé další práci [V4]. Pro separaci butan-1-olu od vody byly použity polydimethylsiloxanové membrány obsahující 0, 10, 20 nebo 30 % hmot. iontové kapaliny benzyl-3-butyylimidazolium tetrafluorborátu (zkráceně [BBIM][BF₄]). Kompatibilita a homogenita iontové kapaliny v polymerní membráně byla studována diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC) na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR. Měření DSC ukázala, že PDMS a [BBIM][BF₄] nejsou kompatibilní; proto PDMS-[BBIM][BF₄] membrány (ačkoli opticky homogenní) obsahují amorfni a krystalické fáze PDMS a také dispergovanou fázi [BBIM][BF₄]. Selektivita pervaporace se zvýšila a i tok butan-1-olu membránou se zvýšil se zvýšeným obsahem [BBIM][BF₄] v membránách PDMS-[BBIM][BF₄].

Protože rovnovážný separační faktor byl téměř nezávislý na množství iontové kapaliny v PDMS membráně, byla difúze hlavním faktorem přispívajícím k pervaporační selektivitě ze směsi butan-1-olu a vody. Membrána PDMS-[BBIM][BF₄] vykazovala vysokou stabilitu a také

selektivitu (separační faktor se zvýšil až na 37, pokud bylo v PDMS obsaženo 30 hmotn.% iontové kapaliny) během všech experimentů.

V jiné naší studii [V5] byl sledován vliv iontové kapaliny benzyl-3-butyylimidazoliumtetrafluorborátu na rovnováhu sorpce par butan-1-olu v PDMS a vliv obsahu iontové kapaliny na kinetiku sorpce a desorpce butan-1-olu při 37°C. Model byl založen na zobecněném druhém Fickově zákonu [26,27] řešeném za časově závislých okrajových podmínek vyskytujících se v aparatuře (rov. 7).

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \phi_i \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial \phi_i} \cdot \frac{\partial \phi_i}{\partial x} \right) \quad (7)$$

kde ϕ_i a D je objemový podíl a difúzní koeficient sorbované látky (i) v polymeru, v daném pořadí; a_i znamená aktivitu, definovanou jako poměr rovnovážného tlaku k tlaku nasycených par při stejné teplotě. Na základě rovnovážného vztahu mezi aktivitou sorbované látky a jeho objemovým podílem v polymeru udává člen $\phi_i \partial \ln(a_i) / \partial \phi_i$ koncentrační závislost na celkovém difúzním koeficientu. Výběr rovnovážného sorpčního modelu tedy určuje konkrétní podobu rovnice (7).

Tento přístup poskytl uspokojivou aproximaci dat o kinetice sorpce a desorpce par butan-1-olu v PDMS a ve směsích PDMS-iontová kapalina; výsledné hodnoty difúzního koeficientu závisely na volbě modelu rovnovážné parní sorpce. Výrazný pokles difúzních koeficientů butan-1-olu při rovnovážných aktivitách nad cca. 0,6 indikovala anomální sorpci a desorpci butan-1-olu při vyšších koncentracích ve zkoumaných membránách.

Zvýšený obsah benzyl-3-butyylimidazoliumtetrafluorborátové iontové kapaliny v membránách na bázi PDMS pozitivně ovlivnil rovnovážnou koncentraci butan-1-olu v takových membránách v celém intervalu aktivity par butan-1-olu a zároveň snížil difúzní koeficienty butan-1-olu [V6].

2.2. Vliv bobtnání zakotvených iontových membrán na jejich vlastnosti

Bobtnání je proces rozpouštění polymeru v definovaném rozpouštědle [V7]. Zpočátku molekuly rozpouštědla pomalu difundují do polymeru, aby vytvořily zbobtnalý polymerní gel. Pokud jsou mezimolekulární síly polymer-polymer silné díky zesíťování, krystalinitě nebo silné vodíkové vazbě, je to vše co se stane. Pokud jsou však tyto síly překonány zavedením silných interakcí polymer-rozpouštědlo, může dojít k druhému stupni, rozpuštění polymeru [28]. Proces bobtnání je ve skutečnosti výsledkem rovnováhy mezi odpudivými a přitažlivými jevy. Tyto jevy mohou zahrnovat: termodynamické míchání mezi čistým polymerem a rozpouštědlem; interakce mezi pevnými nabitými skupinami a volnými ionty, jak se to děje v protonových výměnných membránách (jako je Nafion membrána, což byla naše případová studie); elastickou sílu polymeru a také meziřetězcové přitažlivé síly.

K bobtnání polymeru dochází v důsledku entropické difúze jeho základních řetězců a jejich protiiontů [29]. Na druhé straně je bobtnání potlačeno elastickými silami v polymerním řetězci a přitažlivými silami mezi řetězci. Celkově mají systémy polymer-rozpouštědlo tendenci

dosahovat minima směšovací Gibbsovy energie, G_{mix} , což je hnací síla celého procesu. Unikátní zařízení určené pro přímé měření bobtnání membrán bylo vybudováno na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze [V7]. Toto zařízení je spolehlivým a výkonným nástrojem pro sledování kinetiky a rovnováhy absorpce rozpuštěných látek a rozpouštědel plochými membránami. Tato technika se ukazuje jako zvláště vhodná pro studium situací, kdy dochází k anizotropnímu bobtnání; jiné techniky založené na celkové změně objemu nebo hmotnosti nejsou schopny tento efekt vysvětlit a kvantifikovat. Výsledkem naší práce je velmi zajímavé pozorování: Membrána Nafion v destilované vodě vykazuje jasné anizotropní bobtnání, tj. bobtná mnohem více v příčném směru (X) než ve směru odlévání (Y). Zajímavé je, že při styku v "čisté" iontové kapalině membrána bobtná pouze izotropně [V7].

Jak již bylo zmíněno dříve, jednou ze zajímavých výhod vyvinuté metody pro přesné měření bobtnání je skutečnost, že umožňuje provádět nejen rovnovážná měření, ale také kinetické studie "in situ". Například u membrány z polymerů polyuretan a polybutadiendiol (PU/PBDO), kdy byla membrána ponořena do čistého hexylacetátu, je bobtnání velmi rychlé (z procesního hlediska), dokončené za 2–3 minuty a izotropní.

U membrány Nafion, která byla ponořena do vody a zbobtnala anizotropně, během sušení - dehydratace dojde k plně reverzibilnímu "odbobtnání", hodnoty ΔX a ΔY se dostaly na nulu. Kinetika "odbobtnávání" je u Nafionu nesmírně zajímavá: za prvé stojí za povšimnutí, že proces "odbobtnávání" je mnohem pomalejší než bobtnání, což lze vysvětlit skutečností, že voda uvnitř membrány Nafion je částečně zapojena do solvačních procesů uvnitř iontových klastrů, což činí jejich molekuly více ohraničené a strukturované; za druhé, zdá se jasné, že "odbobtnávání" ve směru X začíná okamžitě, zatímco "odbobtnávání" ve směru Y začíná pouze tehdy, když $\Delta X \approx \Delta Y$. Ve skutečnosti toto chování naznačuje, že kontrakce Nafionu ve směru odlévání (Y) je možná pouze tehdy, když je znovu získána počáteční prostorová koherence membrány. Vzhledem k elastickým silám přítomným v síti Nafionu kontrakce ve směru X probíhá, když začíná ve směru Y . Na druhé straně "odbobtnávání" membrány Nafion vystavené binární směsi 50% H_2O /50%IK- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ je plně ireverzibilní [V7]. V tomto případě musí být termín bobtnání používán s opatrností, protože ve skutečnosti dochází k procesu iontové výměny. Dokonce i po 100 dnech za "odbobtnávacích" podmínek nebyla pozorována žádná změna a Nafionová membrána byla zcela ve zbobtnalém stavu [V7]. S ohledem na znalosti shromážděné v této práci lze tento výsledek interpretovat jako důsledek silné interakce vody s kationtem IK uvnitř membránové matrice. Jak je známo, IK vykazují extrémně nízkou tenzi par, což vysvětluje, proč bobtnání v důsledku solubilizace IK uvnitř membrány není reverzibilní. Domníváme se, že veškerá voda sorbovaná během procesu bobtnání je s největší pravděpodobností silně solvatovaná na kation IK uvnitř struktury Nafionové membrány. Tyto interakce jsou dostatečně silné a stabilní, aby zabránily vodě vypařit se z Nafionové membrány. Výsledky získané při studiu bobtnání membrán Nafion také ukazují, jak může být proces molekulární solubilizace a bobtnání ovlivněn výrobními podmínkami používanými během výrobního procesu. Tento aspekt je zvláště důležitý s ohledem na skutečnost, že samotný proces bobtnání se může také odrazit na transportních vlastnostech polymeru. Právě u membrány Nafion jsou transportní vlastnosti velmi důležité a mohou určovat výkon aplikací v zařízeních s nízkým odporem, jako jsou palivové články a snímače. Pochopení bobtnavého chování

tenkých vrstev je proto zcela nezbytné pro komplexní návrh membránových procesů, od lepší kontroly vlastností materiálů v nanoměřítku až po membránové aplikace v makroměřítu [V7].

V jiné naší práci se stejným optickým zařízením bylo prokázáno, že i velmi malé množství anorganické soli přítomné ve směsi metanolu a vody je dostatečné k tomu, aby způsobilo omezení bobtnání Nafionu [V8]; v několika případech může dokonce zcela zastavit proces bobtnání. Iontové kapaliny při pokojové teplotě byly v současné době studovány jako relativně nová alternativní reakční média pro chemickou syntézu a elektrochemické aplikace [V9]. Díky extrémně nízkému tlaku par, vysoké iontové vodivosti a tepelné stabilitě, velkému elektrochemickému oknu a schopnosti rozpouštět širokou škálu organických molekul a komplexů přechodných kovů [11] jsou IK považovány za nová média, která mohou nahradit některá tradiční rozpouštědla. Jejich extrémně nízká tenze par je považována za vzácnou výhodu oproti běžným rozpouštědlům, protože lze zabránit kontaminaci okolní atmosféry.

V jiné naší práci byla vyvinuta jednoduchá metoda skupinového příspěvku umožňující predikci rozměrových změn (relativního bobtnání) membrány Nafion při jejím ponoření do kapalného média [V10]. Příspěvky konstrukčních jednotek byly určeny minimalizačními funkcemi S_A a/nebo S_B :

$$S_X = \sum_{i=1}^m (X_{\text{exp},i} - X_{\text{calc},i})^2 \quad \text{and} \quad S_Y = \sum_{i=1}^m (Y_{\text{exp},i} - Y_{\text{calc},i})^2 \quad (8)$$

kde i - pořadové číslo sloučeniny z hodnotící sady; $X_{\text{exp},i}$ - experimentální hodnota relativního bobtnání v příčném směru odlévání membrány; $Y_{\text{exp},i}$ - experimentální hodnota relativního bobtnání ve směru odlévání membrány; $X_{\text{calc},i}$ - vypočtená hodnota relativní expanze v příčném směru odlévání membrány; $Y_{\text{calc},i}$ - vypočtená hodnota relativní expanze ve směru odlévání membrány; m - počet sloučenin.

Pro stanovení jednotlivých parametrů byl použit Microsoft EXCEL Solver.

Hodnoty 13 příspěvků pro jednotlivé relativní bobtnání membrány byly stanoveny na základě experimentálních dat o relativním bobtnání membrány Nafion ve 26 organických kapalinách (hodnotící sada). Prediktivní schopnost navrhované příspěvkové metody byla testována porovnáním vypočtených hodnot relativního bobtnání pro 12 nezávislých sloučenin (zkušební soubor) s experimentálními hodnotami. Po porovnání můžeme konstatovat, že získané výsledky jsou v dobré shodě s experimentálními daty v rámci experimentální chyby [V10]. Dalším zajímavým aspektem, který lze odvodit z našich experimentů s bobtnáním, je, že předpoklad ideálního sorpčního chování nelze použít. Změna objemu membrány způsobená kontaktem s kapalným médiem vypočtená za předpokladu ideálního smíchání polymeru s binární kapalnou směsí není stejná jako změna získaná z rozměrových změn membrány při bobtnání. Rozdíl, připisovaný interakcím polymer-kapalné médium, je vyjádřen v procentech aditivně vypočteného objemu v závislosti na složení okolního roztoku [V10].

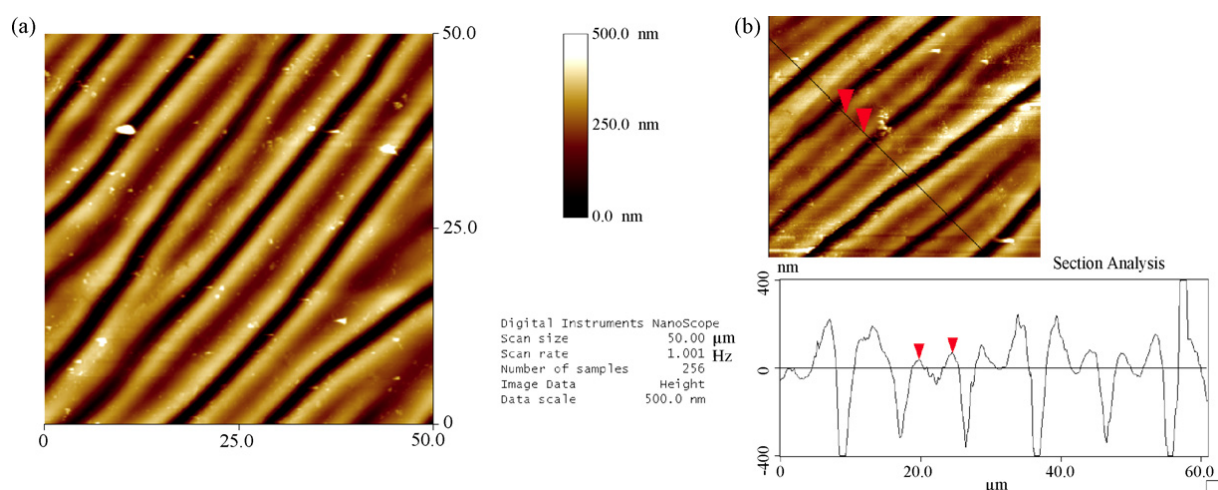
2.3. Povrchově modifikované polymerní membrány

Hlavní nevýhodou použití iontových kapalin u membránových separačních procesů je jejich

obvykle vysoká viskozita, která významně omezuje hybnost a transport hmoty a negativně ovlivňuje kinetiku reakcí a separační rychlost. Tento problém je také důležitý při využití IK membránovými separačními procesy, a to především u pervaporace, kde dochází k významné koncentrační polarizaci rozpuštěných látek v blízkosti povrchu membrány. K překonání tohoto problému je nezbytné zlepšit vnější podmínky přenosu hmoty v reakčním/nástřikovém médiu, čehož je obvykle dosaženo použitím energeticky náročných přístupů, které mohou zahrnovat použití vysokých průtoků (čerpací energie) a/nebo distančních prvků a (makroskopických) statických směšovacích promotorů.

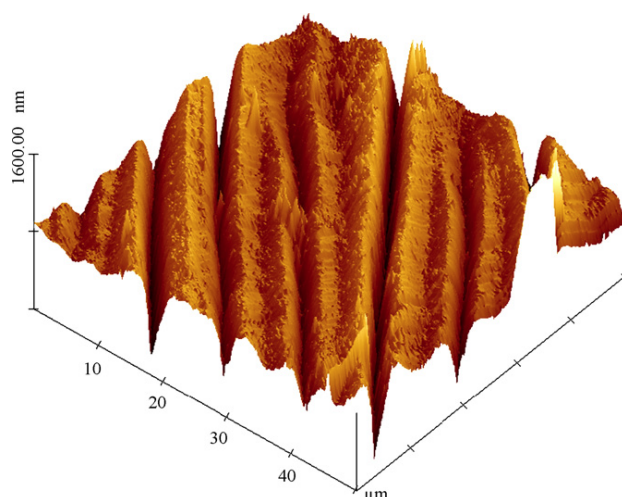
Z těchto důvodů byla 3D topografie těchto membrán studována velmi detailně [V11]. 3D topografie membrán může nabídnout jedinečnou příležitost zavést mikroskopický statický směšovací efekt, který vytvoří mikroturbulenci na povrchu membrány a tím sníží koncentrační polarizaci. Je také třeba zdůraznit, že regenerace/odstranění rozpuštěných látek z iontových kapalin pervaporací je obzvláště důležitý proces, protože pouze rozpuštěné látky procházejí membránou a jsou regenerovány v permeátu, zatímco rozpouštědlo (IK) neprochází kvůli extrémně nízké tenzi par [30,31]. Z tohoto důvodu se dosahuje vysoké separace bez rozpouštědel, zatímco různé rozpuštěné látky přítomné v nástřiku mohou být z permeátu získány díky jejich specifické afinitě k membráně.

Proudění tekutin přes selektivní neporézní membrány vytváří v mikroměřítku trojrozměrná rozhraní, která jsou předmětem trojrozměrných sil. Proto schopnost vytvářet mikrostruktury s modulovanou 3D topografií může výrazně zlepšit kontrolu nad hybností a transportem hmoty probíhající na rozhraní membrány. V naší práci byl podrobně diskutován vývoj selektivních neporézních membrán na bázi uretan-močovinných elastomerů s trojrozměrnými reliéfními mikrostrukturami, když je polymer vystaven UV záření a definovanému stříhovému napětí. Vyvinutá technika umožňuje výrobu mikrostruktur na velkých plochách s topografickou modulací reliéfů s charakteristickými rozměry (viz obr. 4).



Obr. 4. Charakterizace modifikované PU/PBDO-UV membrány mikroskopií atomárních sil (AFM) před (a) a po (b) pervaporačním experimentu [V11].

Během pervaporace bylo také nutné studovat bobtnající chování membrán za různých aplikovaných podmínek a porovnat jejich chování s nemodifikovanou plochou membránou. Studie bobtnání byly provedeny optickou metodou vyvinutou na Ústavu fyzikální chemie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze [V7]. Lze konstatovat, že bobtnání jak nemodifikovaných membrán (PU/PBDO), tak povrchově modifikovaných membrán (PU/PBDO-UV) při ponoření do čistého hexylacetátu je minimální. Bylo zjištěno, že bobtnání všech membrán je izotropní ve všech měřených směsích. Rovněž bylo pozorováno, že kinetika bobtnání je rychlejší v modifikované PU/PBDO-UV membráně, i když v bobtnací rovnováze jsou velmi podobné. Naše výsledky zároveň ukazují, že zvětšení plochy povrchu v důsledku modifikace (toto zvýšení bylo softwarově vypočteno na 4 %, viz obr. 5) není jediným důvodem, který se podílí na rychlejší kinetice bobtnání. Pravděpodobně i mikrofázová segregace, charakteristická pro elastomerové materiály, může hrát také významnou roli. Zdá se, že postup povrchové modifikace indukuje tvorbu různých mikrosegregačních domén s měkkými (hydrofobními) a tvrdými (hydrofilními) polymerními složkami elastomerového materiálu [V11].



Obr. 5. Topografický snímek pořízený AFM (50 μm ×50 μm sken s povrchem obrazu 2598 μm^2) modifikované PU/PBDO-UV membrány po experimentu s pervaporací [V11].

Jedním z možných vysvětlení pozorovaných rozdílů je, že UV záření indukuje měkkou/tvrdou segregaci s hydrofilními složkami v povrchových údolích a hydrofobními složkami na povrchových vrcholech, zatímco mechanické protahovací cykly indukují opačnou segregaci [32].

V naší práci jsme také sledovali vliv povrchové modifikace a průtoku nástríku na pervaporační tok hexylacetátu v závislosti na koncentraci hexylacetátu v nástríku. Kvantitativní analýza získaných výsledků umožňuje dospět k závěru, že zvýšení toku hexylacetátu o 15 % bylo dosaženo vyšším průtokem nástríku (vyšším Reynoldsovým číslem). Použití povrchově modifikované membrány navíc vedlo ke zvýšení toku hexylacetátu o 14%, což je výrazně nad hodnotou 4%, kterou lze připsat zvětšení aktivní plochy povrchu membrány v důsledku modifikace membrány. Toto zvýšení toku rozpuštěných látek musí být umožněno, aby se zlepšily dynamické podmínky tekutin v důsledku mikroturbulence na povrchu membrány;

přesto bychom neměli vylučovat možný efekt související s mikrosegregací domén uretanu/močoviny v polymeru, který může také ovlivnit celkovou afinitu rozpuštěné látky k membráně [V11].

Lze tedy jasně konstatovat, že indukovaná úprava povrchové topografie membrány její modifikací UV zářením a aplikací střihového napětí a použitím vyšších průtoků nástřiku zvyšuje výtěžnost hexylacetátu z rozpouštědla, kterým byla iontová kapalina při pokojové teplotě [C₄mim] [BF₄]. Vzhledem k tomu, že iontová kapalina neproniká membránou kvůli zanedbatelné tenzi par – výsledek experimentálně potvrzený indukčně vázanou plazmovou (ICP) analýzou v permeátovém proudu – stanovený stupeň obohacení přímo uvádí rychlost transportu hexylacetátu z nástřiku do permeátového proudu.

Tyto nanostrukturované povrchy jsou zvláště zajímavé pro použití v nanobio-aplikacích, jako jsou tkáňové kultury a biosenzory, kde molekulární orientace je relevantní. Toto zlepšení vnějšího přenosu hmoty, jak je popsáno v této práci, je také velmi důležité jak v nano- tak i v mikro- měřítku, což umožňuje minimalizovat účinky koncentrační polarizace na membránovém rozhraní. To vede k vyšším tokům a vyšší selektivitě pervaporačního procesu [V11].

Dalším zajímavým aspektem, který lze vyvodit z našich bobtnacích experimentů, je, že předpoklad ideálního sorpčního chování nelze použít. Změna objemu membrány způsobená kontaktem s kapalným médiem vypočtená za předpokladu ideálního smíchání polymeru s binární kapalnou směsí není stejná jako změna získaná z rozměrových změn membrány při bobtnání. Rozdíl, připisovaný interakcím polymer-kapalné médium, je vyjádřen v procentech aditivně vypočteného objemu v závislosti na složení roztoku [V9].

2.4. Pervaporace v hybridních procesech

V posledních letech se pervaporace etablovala jako jedna z nejslibnějších membránových technologií. Pervaporace nabízí potenciální řešení v široké škále aplikací od dobře zavedené dehydratace organických sloučenin až po regeneraci organických sloučenin z vody a separaci organických směsí [30]. Potenciální výhody použití iontových kapalin pro integrovanou reakci a regeneraci produktu pervaporací lze shrnout takto:

1. v důsledku neměřitelné tenze par neprocházejí iontové kapaliny přes neporézní membrány, ať už jsou organofilní nebo hydrofilní, což umožňuje regeneraci rozpuštěné látky bez rozpouštědel [33,34]; znovuzískané rozpuštěné látky nejsou rozpouštědlem kontaminovány, a proto nepotřebují další čištění;
2. nedochází ke ztrátám rozpouštědel z původního nástřiku ani do permeátu, ani do životního prostředí, což se odráží na ekonomice procesu a šetrnosti k životnímu prostředí;
3. díky selektivním interakcím rozpuštěné látky a polymeru je možné z reakčního média odstraňovat/znovuzískávat cílové rozpuštěné látky (např. vodu) při zachování jiných reaktantů nebo produktů; Regenerace rozpuštěných látek se řídí těmito interakcemi a nikoli jejich rovnováhou mezi kapalinou a párou;
4. díky jejich za pokojové teploty neměřitelné tenzi par a dobré tepelné stabilitě mohou reaktivní procesy (jako jsou esterifikační reakce) probíhat při vyšší teplotě, což vede k rychlejší kinetice v případě endotermických reakcí;

5. Iontové kapaliny mohou rozpustit širokou škálu organických molekul a komplexů přechodných kovů, které mohou vykazovat sníženou rozpustnost v konvenčních rozpouštědlech.

Klasická rozpouštědla používaná v esterifikačních reakcích (jako je toluen a dichlormetan) se odpařují do atmosféry se škodlivými účinky na životní prostředí a lidské zdraví. Jsou také hořlavé a jejich nízké teploty varu brání jejich znovupoužití v plné míře, protože se část odpaří do atmosféry a tím kontaminují životní prostředí. Proto je použití těchto rozpouštědel omezeno na nízký teplotní rozsah, což vede k nižší kinetice reakce.

Cílem další práce bylo zhodnotit potenciál IK pro zvýšení konverze esterifikační reakce selektivním odstraněním reakčního produktu z iontového kapaliny sloužící jako reakční médium pomocí pervaporace [V12]. V práci je také diskutováno integrované modelování esterifikačního procesu s a bez pervaporace. Model umožňuje predikci vlivu procesních proměnných na esterifikační reakci. Jako případová studie byla vybrána esterifikace (–)-borneolu a kyseliny octové za účelem výroby (–)-bornylacetátu, která má poměrně malý výtěžek. Tato sloučenina je cennou chemickou látkou pro průmyslová odvětví používající vonné látky pro mýdla, koupelové výrobky a osvěžovače vzduchu; především se (–)-bornylacetát používá jako meziprodukt pro výrobu kafru [V12].

V práci je především studován vliv procesní proměnné $R = S_M/V$, kde S_M je plocha membrány a V je objem reakční směsi, na přeměnu kyseliny octové na (–)-bornylacetát. Z modelové simulace je evidentní, že poměr S_M/V má významný vliv na kinetiku reakce. Lze také konstatovat, že numerická simulace modelu je schopna adekvátně předpovědět integrovaný proces esterifikace a také účinek proměnné S_M/V . Z naší studie lze jednoznačně vyvodit závěr, že díky on-line odstranění vody kontinuální pervaporací bylo možné zvýšit reakční konverzi z 22 na 44% (zvýšení výtěžku esterifikační reakce o 100%) [V12].

Rovněž z naší práce je možné konstatovat, že simulační model adekvátně popisuje experimentální data. Kromě toho může být po dokončení reakce použita organofilní pervaporační membrána k získání (–)-bornylacetátu, cenného produktu této esterifikace. K tomuto účelu lze použít polydimethylsiloxanovou membránu (PDMS).

Dalším příkladem, kdy pervaporace může být zapojena do **úspěšného hybridního procesu je její spojení s fermentací**. V naší práci [V2] se ukázalo, že je to jedna z nejlepších metod pro odstranění malého množství organické rozpuštěné látky z vodního prostředí (obr. 1).

Pro účinné odstranění acetonu-butanolu-etanolu (ABE) z fermentačního vývaru *Clostridium acetobutylicum* byla připravena neporézní membrána IK-PDMS [V2]. Tato membrána vykazovala vysokou stabilitu i selektivitu během všech experimentů se skutečným fermentačním vývarem. Pomocí této membrány bylo možné účinněji odstranit butan-1-ol a aceton z fermentoru. Když koncentrace butan-1-olu začala být pro bakterie smrtelná (přibližně 18 g/l butan-1-olu ve fermentoru), bylo zahájeno nepřetržité odstraňování ABE (byla zapnuta pervaporace), aby bakterie mohly přežít a také, aby jsme získali butan-1-ol jako cenný produkt-**biobutanol**, který má podobnou výhřevnost jako benzín. Na druhou stranu, když byla pervaporace vypnuta, množství butan-1-olu v kultivační nádobě se zvýšilo a optická hustota se dramaticky snížila. Kromě toho byly v permeátu získány i další produkty fermentace ABE (etanol, aceton). Destilace je tradiční technologie pro separaci alkoholů ze zředěných

fermentačních vývarů z biomasy. Nicméně pervaporace je výbornou alternativou, která může mít výhody v oblasti energie a kapitálových nákladů ve srovnání s destilací, zejména u systémů menšího rozsahu nebo při nižších koncentracích v nástriku. Liu a kol. [35] uvedli, že z hlediska aplikace může být PEBA membrána použita k extrakci butanolu a v menší míře etanolu a acetonu z fermentačního vývaru ABE pervaporací.

Celková produktivita fermentace spojená s kontinuálním odstraňováním produktů ABE pervaporací byla $2,34 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Při snaze prokázat účinnost našeho hybridního procesu s pervaporací, byla provedena fermentace na mezní hodnotě koncentrace butan-1-olu ($15,82 \text{ g l}^{-1}$), aby se zjistilo, zda bakterie mohou být za těchto podmínek stále naživu. V naší studii bylo experimentálně prokázáno, že tato koncentrace byla pro bakterie již smrtelná. Celkově vzato by kontinuální fermentační zařízení *C. acetobutylicum* používané společně s uvedenou technikou pervaporace zaručilo zvýšení fermentační stability a celkově vyšší produkci *biobutanolu* [V2].

Jak je jasné již z předchozích prací, tak je pervaporace kapalných směsí přes neporézní membrány složitý proces, který je ovlivněn mnoha faktory. Důležitou roli v procesu pervaporace hrají zejména silná neideální rozpustnost a difuzivita měřených kapalných složek směsí v membránách. V počátcích své vědecké dráhy jsem se právě popisu permeace látek přes neporézní membrány intenzivně věnoval [V13]. Je velmi komplikované popsat matematickými modely permeabilitu jednotlivých složek přes neporézní membrány. Jedním z nejlepších tradičních přístupů je Floryho–Rehnerova rovnice a nebo UNIFAP model, které mají čtyři parametry pro binární systém (Floryho–Hugginsův interakční parametr x_i ; x_j pro i a j složku a molární hmotnost polymerního řetězce mezi dvěma síťovými uzly v polymeru M_{Ci} ; M_{Cj}) [V12]. Pokud však existují více než dva parametry, různé výpočty z nich vedou k podobným výsledkům, a proto jejich fyzikální význam může být sporný.

Flory-Rehnerova rovnice a UNIFAC model poskytly téměř identické výsledky pro separační diagramy a pro parciální pervaporační toky. Tyto dva modely nemohou přesně popsat proces pervaporace, protože neberou v úvahu párovou difuzi, během níž mnohem rychleji pronikající složka "táhne" molekuly méně pronikajících složek, které by jinak byly mnohonásobně pomalejší.

Na základě výsledků [V13] a zkušeností s velmi přesným popisem pervaporačních procesů, během kterých může docházet k párové difúzi (obvykle jedna složka permeuje mnohem rychleji než ostatní), se doporučuje použití modifikovaných Maxwell-Stefanových rovnic. Výhodou tohoto přístupu je také použití pouze jednoho nastavitelného parametru (párového difúzního koeficient D_{ij}). Z technologického hlediska by však Floryho–Rehnerova rovnice a UNIFAP model měly postačovat v takových situacích, kdy je nutné znát dominantní pervaporační tok a kdy nejsou známa pervaporační data [V13].

V poslední době se v pervaporační technice uplatňují především ultrapermeabilní membrány, které jsou schopny zaručit rychlou separaci látek přes membránu. Za zmínku stojí především membrány s vnitřní mikroporozitou (PIM) [V14].

Naším příkladem úspěšného použití ultrapermeabilní membrány PIM-1 v pervaporaci je extrakce téměř čistého butanolu z vodného roztoku. Naše experimentální výsledky ukázaly dramatický nárůst selektivity, odpovídajícím způsobem se snížila i propustnost membrány díky

stárnutí tohoto typu polymeru. Rovněž bylo zjištěno, že pervaporace s membránou PIM-1 je nejúčinnější, když je obsah butanolu ve vodném roztoku nízký a právě takový případ je charakteristický pro fermentaci s bakteriemi *Clostridium acetobutylicum*. Faktor obohacení butanolu se snížil s vyšší koncentrací butanolu v roztoku. S ohledem na naše poznatky může být efektivní výroba biobutanolu realizována kontinuální pervaporací přímo spojenou s fermentací, aby byla zajištěna stabilní, efektivní a levná produkce [V14].

3. Dělení směsí plynů a par neporézními membránami

Koncept membránových separací plynů lze datovat do roku 1866, kdy Thomas Graham navrhl ve vizionářské práci použití polymerů (přírodní kaučuk) k oddělení plyných směsí [36,37]. Graham skutečně pozoroval rozdíly v rychlosti zhroucení pryžového balónku při naplnění různými čistými plyny. Současně navrhl rozpustnostně-difúzní model, dříve navržený von Vroblewskim pro interpretaci rychlosti kolapsu plynových bublin [38], pro vysvětlení mechanismu přenosu hmoty z přírodního kaučuku. Je patrné, že toto rané vysvětlení zůstává dnes základním kamenem modelů přenosu hmoty v neporézních polymerech, jak pro kapaliny, tak pro plyny [39].

Trvalo však velmi dlouho, než se vize T. Grahama dostaly do praxe. První velká, velmi speciální aplikace pro dělení plynů membránami proběhla během druhé světové války. Cílem bylo obohacování izotopu uranu pro jadernou reakci, takže se jednalo o velmi specifickou inženýrskou aplikaci [40]. Dosažení separace izotopu mikroporézními anorganickými materiály je často prezentována jako mezník v oboru chemického inženýrství [41]. Z membranologického hlediska jak materiál, tak separační mechanismus a proces dělení jsou jedinečné. Difúze plynu Knudsenovým mechanismem anorganickými materiály nebyly od té doby průmyslově prováděny. Membránový proces založený na více než 1000 stupních (až 1400 pro vojenské aplikace) je dodnes unikátní. Tento separační proces, součást Projektu Manhattan, hrál však klíčovou roli ve vývoji inženýrské metody pro membránové procesy.

Jak již bylo uvedeno výše, membránové separace směsí plynů ukázaly smysluplnost v mnoha průmyslových odvětvích, počínaje první průmyslovou aplikací Permea/Monsanto v roce 1979. Dnes se odhaduje, že na trhu membránových separací plynů se zobchoduje více než 1 miliarda USD ročně, přičemž roční tempo růstu je kolem 8-10% [42]. Zajímavé je, že trh očekává, že v budoucnu ještě výrazně vzroste. Separace směsí plynů se často provádí za podmínek ustáleného stavu a tlakový rozdíl je aplikován nad membránou, která je pod vakuem nebo nosným plynem.

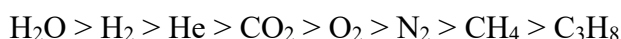
Výběr separačního procesu pro specifickou aplikaci, zejména v průmyslu, závisí na řadě proměnných. Membránové separace našly své uplatnění především v těchto aplikacích:

- Čištění vodíku - polysulfon, polyimid, polyamid [43].
- Separace dusíku ze vzduchu - polysulfon, polyimid, polyamid, polykarbonát [44].
- Odlučování vzduchu a CO₂ - polysulfon, polyimid, polyamid.
- Odstraňování CO₂ při zpracování zemního plynu - acetát celulózy.
- Odstraňování těkavých organických sloučenin [45] - silikonový kaučuk (kompozit).

- Sušení plynů [46] - polysulfon, polyimid, polyamid, polyfenylenoxid a v dalších drobných aplikacích.
- Oddělení vzácných plynů, např. helium - polyfosfazen [47], sklovité materiály.
- Separace kyslíku [48] - silikonová pryž, polyvinyltrimethylsilan.
- Produkce chemikálií s vysokou přidanou hodnotou [49] - sklovité polyimidové membrány.
- Separace izotopů, např. vodík [50] - silikonová pryž, teflon.
- Snižování emisí skleníkových plynů [51,52] - kompozitní membrány.

Průmyslové moduly jsou reprezentovány čtyřmi hlavními konfiguracemi v uspořádání polymerních membrán v separátoru, jmenovitě: ploché membrány, spirálně-vinutý modul, trubkový modul a modul s dutými vlákny [53-55]. Pro průmyslové aplikace ale existují v podstatě dva hlavní typy membrán: asymetrické membrány a kompozitní membrány. V případě průmyslové aplikace musí být polymery vyrobeny s tenkou aktivní vrstvou o velikosti maximálně 1 μm až 50 nm nebo nižší v případě sklovitých polymerů [56].

U sklovitých polymerů je separace řízena velikostí molekuly permeantu a byla pozorována níže uvedená závislost rychlosti permeace jednotlivých plynů [56]:



V případě kaučukových polymerů je rozpustnost permeantu v polymeru hlavním faktorem rychlosti propustnosti molekul. V důsledku toho zůstává voda nejrychleji permeující molekulou, ale ostatní molekuly mají jiné pořadí propustnosti přes membránu [56]:



Během posledních desetiletí byly syntetizovány membrány, které jsou velmi důležité pro rychlou a účinnou separaci plynů. Komerčně relevantní polymery jsou polysulfony (PSF), polykarbonáty, acetáty celulózy, polyfenylénoxidy, aramidy (aromatické polyamidy) a polyimidy [57].

Dnes je velice aktuální a rychle se rozvíjející aplikací čištění spalin, zejména jedná-li se o spalování fosilních paliv (např. uhlí, ropa nebo zemní plyn), které jsou široce používány k výrobě elektrické energie, různých průmyslových procesů a dopravy. Všechny tyto procesy vedou k vysokým emisím škodlivých plynů do atmosféry, které je nezbytné odstraňovat, aby nedocházelo k dalšímu znečišťování životního prostředí.

V současnosti jsou nejpoužívanějšími membránovými materiály pro separaci plynů polymery. Jsou atraktivní jako membrány, protože je lze zpracovat na dutá vlákna s velkým povrchem. Relativně nízké náklady na výrobu vláken je činí zajímavými pro průmyslové aplikace ve velkém měřítku. Příklady komerčních membrán jsou membrány MEDAL a PRISM používané pro široké aplikace separace plynů a vyráběné nadnárodními společnostmi jako jsou Air Liquid, Generon a Air Products [58]. Každý modul obsahuje tisíce dutých vláken a jejich vysoký poměr povrch/objem umožňuje zásadní úsporu místa pro konkrétní zařízení. Jednotková plocha povrchu je obecně alespoň o jeden řád vyšší v případě dutých vláken ve

srovnání s plochými membránami. Většina dosavadních výzkumů byla zaměřena na použití velmi tuhých polymerů (např. polyimid) pro odstraňování CO₂ ze zemního plynu. Takové materiály získávají vysokou selektivitu díky vysoké difúzní selektivitě. Problém, kterému čelí, spočívá v tom, že v přítomnosti vysokých parciálních tlaků CO₂ nebo vyšších uhlovodíkových nečistot se jejich separační vlastnosti mohou zhoršit až na úroveň, která již není z ekonomického hlediska výhodná ve srovnání s konvenčními separačními technologiemi.

Právě separace permanentních plynů je nejčastějším procesem, který využívá často iontové kapaliny. Tyto plyny jsou přítomny v zemním plynu, bioplynu atd., Takže jejich separace je stále velmi diskutovaným tématem. CO₂ je plyn, který je nejčastěji separován iontovými kapalnými membránami kvůli své vysoké afinitě k iontovým kapalinám. Dnes je již publikováno mnoho článků, včetně našich, zabývajících se rozpustností, difuzivitou a propustností CO₂ v iontových kapalných membránách např. [V21-V25].

3.1. Iontové kapalně polymerní membrány

Iontové kapalně polymerní membrány se obvykle připravují ve formě zakotvených kapalných membrán [V2,V3], ve kterých jsou póry porézní membrány nasyceny iontovou kapalinou (IK). V takových membránách je iontová kapalina ukotvena uvnitř pórů kapilárními silami. Ačkoli odpařování IK za pokojové teploty lze vyloučit, pokud takové membrány přijdou do styku s kapalnou fází, například při pervaporaci diskutované v předchozí části, mohou tyto membrány ztratit stabilitu iontové kapaliny uvnitř membrány a vyluhovat se do kapalně fáze. Rovněž může nastat rozpouštění IK z membrány, zvláště když je iontová kapalná membrána v delším kontaktu s vyššími koncentracemi organických par. Aby se tomuto problému předešlo, byly připraveny polymerované iontové kapaliny [59,60]. Tyto polymerizovatelné IK jsou stabilnější, ale vyžadují zvláštní polymerizovatelné skupiny a sofistikované techniky přípravy membrán [V15].

Mnohé polymery mohou tvořit termo-reverzibilní gely ze zředěného nebo koncentrovaného roztoku ve správném rozpouštědle [61]. Ve většině případů tyto gely pocházejí z existence krystalické síťové struktury, která vznikla při ochlazení z homogenního roztoku. Takové gely mohou být také vytvořeny z polymerního roztoku ve směsi rozpouštědel, ve které se "dobré rozpouštědlo" nechá odpařit a druhé "špatné rozpouštědlo" je netěkavé. Po odpaření "dobrého rozpouštědla" se polymer fázově oddělí. Za vhodných podmínek a pokud je polymer dostatečně hluboko pod svou teplotou tání, může dojít k fázové separaci pevná látka-kapalina. V tomto případě minimalizace volné energie podporuje tvorbu malých krystalů jako pevné fáze v kapalně směsi. V tomto procesu polymerní řetězce v roztoku tvoří "mosty" mezi různými krystaly, což snižuje pohyblivost řetězců natolik, že zabraňuje následné makroskopické separaci fází. V ostatních případech může krystalizaci předcházet separace kapalina-kapalina, pokud se použije "špatné rozpouštědlo" nebo směs rozpouštědel a proces neprobíhá příliš hluboko pod bodem tání polymeru [V15].

Fluoroelastomerní polymer p(VDF-HFP) vytvořil stabilní gely v iontové kapalině 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluormethylsulfon)imid ([EMIM][Tf₂N]) [V15], což umožnilo úspěšnou přípravu odolných samonosných membrán odlitím roztoku směsi polymeru a iontové kapaliny s následným řízeným odpařováním rozpouštědla. Membrány se skládají z

termoreverzibilního polymerního gelu, ve kterém byla krystalizace p(VDF-HFP) zodpovědná za strukturu sítě, jak bylo potvrzeno DSC a rentgenovou difrakční analýzou. Polymer vykazoval dobrou kompatibilitu s IK a může bobtnat až o 30% při pokojové teplotě, zatímco se stává rozpustným při 90 °C nebo vyšší teplotě v závislosti na koncentraci IK.

Přítomnost IK v polymeru způsobila rovněž snížení modulu pružnosti o několik řádů a bylo zaznamenáno významné snížení pevnosti v tahu v celém koncentračním rozsahu. Maximální deformace se však zpočátku zvýšila na více než 1000% a poté se snížila, když obsah IK byl nad 40%. To se stalo díky kompromisu mezi zvýšenou elasticitou gelu vedoucí k vyšším prodloužením a sníženou pevností v tahu, která vedla k nižší mechanické stabilitě. Analýza DSC ukázala silné snížení teploty tání polymeru v gelu jako funkci obsahu IK a snížení celkové entalpie tání. Nicméně, normalizovaná (vzhledem ke koncentraci polymeru) entalpie tání má tendenci se zvyšovat při vyšších koncentracích IK, pravděpodobně kvůli efektivnějšímu skládání řetězců v důsledku nižší viskozity a vyšší mobility polymerních řetězců v roztoku IK. Permeabilita jednotlivých plynů silně vzrostla s rostoucí koncentrací IK a transport větších molekul plynů byl upřednostňován před transportem menších molekul. Následně se separace změnila z difúzně řízeného procesu na proces řízený rozpustností jednotlivých plynů v membráně či spíše v IK. Z tohoto důvodu je selektivita CO₂/H₂ neobvykle vysoká, což nabízí perspektivy pro aplikaci těchto membrán tam, kde musí být oxid uhličitý oddělen od vodíku, zatímco vodík zůstává pod vysokým tlakem [V15].

Další naše práce se zaměřila na možnosti zlepšení separačních vlastností membrán pomocí elastomerních blokových kopolyamidů a IK pro dělení směsí plynů. Polymerní gelové membrány byly připraveny přidáním 20 až 80 hm.% 1-butyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonátu, [BMIM][CF₃SO₃] do membrán Pebax1657® a Pebax2533® [V16]. Transport plynů těmito neporézními membránami se řídí rozpustnostně-difúzním mechanismem. Rozpustnost v polymerní matrici závisí na chemických interakcích mezi permeujícími látkami a polárními skupinami kopolymeru, z tohoto důvodu jsou kaučukovité polymery obecně propustnější než skelné polymery. Difuzivita souvisí s pohyblivostí polymerních řetězců a s jejich hustotou nebo volným objemem, který umožňuje průchod permeujících molekul. Oba polymery vykazovaly relativně vysokou propustnost CO₂, která je obecně připisována vysoké rozpustnosti CO₂ v polyetherové fázi [62,63].

V souladu se svou tužší povahou, kterou jsme pozorovali v mechanických testech byl Pebax1657® méně propustný, ale na druhé straně selektivnější než Pebax2533®. Jak rozpustnost jednotlivých plynů, tak jejich difúzní koeficienty, v důsledku toho tedy i jejich koeficienty propustnosti, byly v Pebax1657® nižší než v Pebax2533®. Jedinou výjimkou byla rozpustnost CO₂, která byla podobná u obou kopolymerů. Navzdory svým větším rozměrům ve srovnání například s heliem a vodíkem je kvadrupolární CO₂ nejpropustnějším plynem, což naznačuje, že v obou membránách Pebax® existuje „řízená rozpustnost“ transportu a u CO₂/H₂ „reverzní selektivita“ [64].

To je opak toho, co se obvykle projevuje u skelných polymerů, ve kterých je vodík rychleji pronikající látkou. Takové membrány jsou atraktivní pro ty aplikace, kde musí být CO₂ odstraněn z proudu vodíku, protože vodík zůstává ve vysokotlakém proudu retentátu a nepotřebuje následný energeticky náročný krok rekompresce. Pro pár plynů CO₂/N₂ je ideální

selektivita v Pebax1657[®] asi dvakrát vyšší než v Pebax2533[®] obzvláště zajímavá a z technologického hlediska má velký potenciál. Přítomnost IK způsobila snížení modulu pružnosti v obou polymerech a tento efekt byl výraznější u tuhého Pebax1657[®]. Tento trend vyplývá z kompromisu mezi dvěma protichůdnými účinky: úplným rozpuštěním krystalické polyetherové fáze s další plastifikací polymerní matrice IK.

Transportní vlastnosti plynu méně propustného Pebax1657[®] byly významně ovlivněny přítomností IK, což vedlo k silnému zvýšení propustnosti všech plynů a mírnému snížení selektivity pro většinu párů směsi plynů. Plastifikace polymeru IK omezuje roli méně propustných tvrdých bloků kopolymeru. Nejvyšší selektivita je pozorována u separace CO₂/N₂, u níž se selektivita snižuje z přibližně 60 na přibližně 40, zatímco propustnost CO₂ se zvyšuje čtyřnásobně po přidání iontové kapaliny do systému v souladu s typickým chováním popsáním v Robesonově diagramu s horní mezí [65]. Absolutní hodnoty zůstávají pro tento pár plynů mírně pod horní mezí Robesonova diagramu. U membrán na bázi Pebax2533[®], IK příliš neovlivnila transportní vlastnosti této polymerní matrice [V16].

Iontové kapalné membrány se obvykle skládají z porézní podložky nasycené iontovou kapalinou při pokojové teplotě. Iontová kapalina je typicky zachycena uvnitř pórů kapilárními silami [66]. Takové membrány trpí omezenou tolerancí tlakového rozdílu přes membránu v procesech separace plynů. Proto nemusí být vhodné například pro separaci CO₂/N₂, typicky provozované v několika desítkách atmosfér, zatímco mohou být vhodné pro nízkotlaké aplikace, jako je čištění spalin nebo bioplynu, zahrnující separaci CO₂/N₂ a CO₂/CH₄ [67].

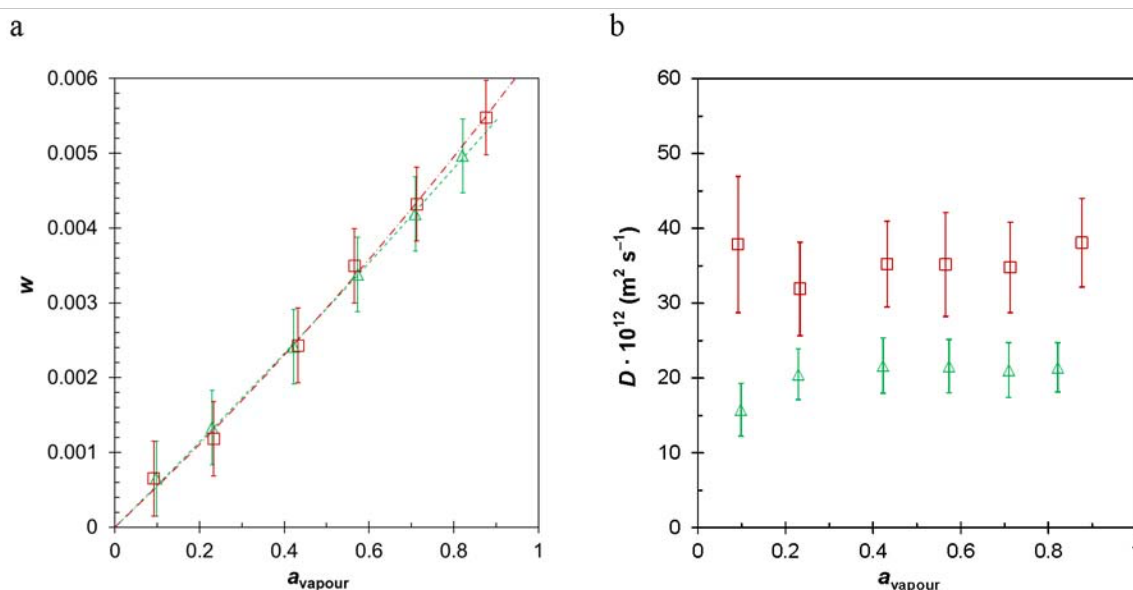
Další alternativou mohou být zpolymerizované iontové kapaliny o pokojové teplotě [68,69] nebo systémy, ve kterých je IK dispergována [V2,V4,V5] nebo absorbována v neporézní polymerní membráně [70]. Vytvoření polymerního gelu, ve kterém je IK zakotvena mezi jednotlivými polymerními řetězci nebo jejich shluky, může být úspěšným přístupem ke stabilizaci iontové kapaliny v polymerní matici. Několik polymerů je vhodných pro tvorbu gelů v kombinaci s iontovými kapalinami [71] nebo spontánně absorbují značné množství IK [72]. V další práci jsme detailně diskutovali o transportních vlastnostech plynů a par v iontových kapalných gelových membránách s cílem poskytnout hlubší vhled do základních transportních parametrů a jejich korelace se strukturními vlastnostmi membrán [V17]. Prezentovali jsme zde nové údaje o rozpustnosti a difúzních koeficientech, jakož i jejich transportní vlastnosti jednotlivých plynů v těchto polymerech. Ukázali jsme, že iontová kapalina [EMIM][Tf₂N] působí jako plastizifikační (změkčovací) činidlo pro kopolymer p(VDF-HFP). V polymerních gelových membránách směsí p(VDF-HFP)/[EMIM][Tf₂N] přítomnost IK silně zvyšuje propustnost permanentních plynů, zejména kvůli drastickému zvýšení difuzivity. Poprvé bylo také prokázáno, že korelace Youngova modulu a koeficientu propustnosti nebo difúze může být použita jako důkaz pro přechod v transportním mechanismu. Tato analýza odhaluje, že nad přibližně 60 hm.% IK v membráně se mechanismus transportu plynu změní z rozpustnostně řízeného na difúzně řízený mechanismus.

V tomto režimu pronikají větší a kondenzovanější plyny, jako je CO₂, přednostně před menšími molekulami, jako je vodík. IK zvyšuje jak selektivitu rozpustnosti, tak difúzní selektivitu pro pár plynů CO₂/H₂. Relativně vysoká propustnost CO₂ při obsahu 80 hm.% IK (4500 Barrer) spolu se zajímavou selektivitou CO₂/H₂ (12,3) činí z těchto membrán zajímavé

kandidáty pro takové aplikace, kde musí být CO_2 odstraněno z proudu bohatého na H_2 a kde H_2 musí zůstat pod vysokým tlakem, aby se omezily náklady na rekompresi. Propustnost par byla studována v membráně obsahující nejvyšší obsah IK (80 hm.%).

Tato membrána bohatá na IK byla v jiné naší práci použita na odstraňování organických par, což je další ekologické téma, které se v naší laboratoři v rámci GAČR projektu řešilo. Pro technologickou praxi (byli jsme osloveni firmou Čepro s.r.o.) je především zajímavé znovuzískání benzínových par z úniků v benzínových tancích. Jako reprezentant benzínových par nejlépe poslouží binární směs (alifatický hexan a rozvětvený isooktan) a právě ty byly sorbovány naší iontovou kapalnou membránou na bázi p(VDF-HFP)/[EMIM][Tf₂N] [V18].

Sorpční izotermie s membránou s 80 hm.% iontové kapaliny byly velmi podobné pro oba typy organických par (obr. 6a). Difúzní koeficienty pro hexan byly vyšší než pro isooktan (viz obr. 6b), protože má menší molekuly ve srovnání s většími molekulami isooktanu. Rovněž bylo zjištěno, že difúzní koeficienty obou organických par jsou na zkoumané iontové kapalnou membráně téměř zcela nezávislé na aktivitě uhlovodíkových par, jak je znázorněno na obr. 6b. Poměrně velká chyba měření u difúzních koeficientů je především způsobena neurčitostí v tloušťce vzorků membrány, která tímto vnese velkou chybu ve výpočtu difúzního koeficientu. Objemnější isooktanová struktura se projevila tím, že difúzní koeficienty byly o 10 % nižší než u hexanu.



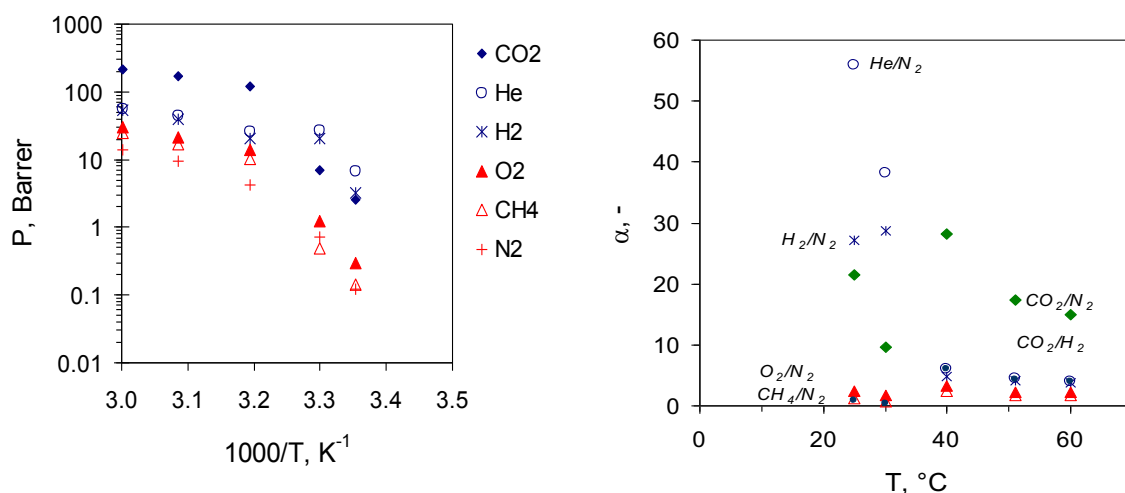
Obr. 6. Hexan (□) a isooktan (Δ) sorpční izotermie org. par (a) a odpovídající difúzní koeficienty (b) v iontové kapalnou membráně obsahující 80 hmot. % [C₂mim][Tf₂N] při 25°C.

V teplotním rozmezí 25–45°C bylo zjištěno, že permeability hexanu a také isooktanu jsou nezávislé jak na teplotě, tak i na aktivitě permeantů. Propustnost nezávislá na aktivitě látek může být způsobena relativně nízkou rozpustností těchto uhlovodíků v měřené membráně. Propustnost byla srovnatelná v celém teplotním rozmezí 25–45°C pro hexan i isooktan. Naše práce ukázala, že iontová kapalná membrána může být považována za potenciální materiál pro separaci par ze vzduchu [V18].

3.2. Membrány se smíšenou maticí

Další možností modifikace polymerních membrán je smíchání nanočástic s polymery za účelem získání nanokompozitních membrán nebo membrán se smíšenou maticí obsahující polymerní membránu smíchanou s IK.

Tyto membrány se smíšenou maticí obsahující polymerní membránu i s několika iontovými kapalinami a mohou být vytvořeny smícháním například fluoroelastomeru p(VDF-HFP) se směsí [EMIM][Tf₂N] a [HdMIM][Tf₂N] iontových kapalin [V19]. V této práci jsme rovněž studovali vliv obsahu iontových kapalin a teploty na transportní vlastnosti čistých plynů (viz. Obr. 7). Fluoroelastomerní polymer p(VDF-HFP) vytvořil nejstabilnější gely v iontové kapalině [EMIM][Tf₂N], což umožnilo úspěšnou přípravu odolných volně samonosných plochých membrán odlitím roztoku směsi polymer/iontová kapalina s následným řízeným odpařováním rozpouštědla. Vysoké koncentrace [HdMIM][Tf₂N] mají tendenci vytvářet křehké porézní membrány při nízké teplotě. Hustota a tepelné vlastnosti těchto polymerních směsných membrán svědčí o lepší kompatibilitě krátkého alkylového řetězce IK s polymerní maticí. Transportní vlastnosti plynu vykazovaly diskontinuitu kolem bodu tání [HdMIM][Tf₂N].



Obr. 7. Závislost permeability (vlevo) a odpovídající perm-selektivity (vpravo) šesti permanentních plynů v závislosti na obsahu IK směsi (40 hm.% směsi [EMIM][Tf₂N]/[HdMIM][Tf₂N]) a teplotě [V19].

Teplotní závislost sledující Arrheniovo chování bylo pozorováno nad bodem tání [HdMIM][Tf₂N]. Při vysokém obsahu [HdMIM] IK ztuhne a to způsobí defektní a neselektivní membrány při nízké teplotě. Při teplotě pod bodem tání IK s dlouhým řetězcem je permeace plynů zásadním způsobem omezena. Tyto směsi polymerních gelů a IK jsou atraktivní pro neustálé změny transportních vlastností polymeru, což ovlivňuje molekulární transport jednotlivých plynů a selektivitu separace. Navíc **změnou teploty lze pro stejnou membránu nastavit různé selektivní chování**. Tyto membrány mohou být použity i pro pervaporační procesy, které byly podrobně popsány výše. Iontová kapalina [HdMIM][Tf₂N] byla selektivnější pro pervaporaci směsi limonen/karvon v ethanolu, kde se s vyšším obsahem IK

zvyšoval pervaporační tok i stupeň obohacení esenciálních olejů. Stopy vody v nástřiku výrazně zvýšily rychlost permeace a selektivitu přednostně procházejících složek (limonen, karvon) v důsledku snížení viskozity silnou interakcí vody s iontovými skupinami IK [V19].

Další komplexní studie fungování **zakotvených iontových kapalných membrán** z praktického hlediska byla provedena na základě našich dlouholetých zkušeností s výhodami iontových kapalin [V20-V25]. Bylo prokázáno, že zakotvené iontové kapaliny použité jako případová studie ([emim] [Tf₂N] a [emim][dca]) jsou selektivní pro binární směs CH₄/CO₂. Literatura bohužel poskytuje pouze experimentální data o čistých iontových kapalinách, která jsou zaměřena především na CO₂ a chybí data pro CH₄. Hlavním problémem se zdá být nedostatek údajů o difúzních koeficientech plynů v zakotvených iontových membránách, a proto nejsou k dispozici žádné korelace mezi transportními vlastnostmi a molekulárními vlastnostmi plynu a IK v porézním nosiči. Údaje dostupné v literatuře se měří a vypočítávají pouze pro čisté iontové kapaliny, ale neexistuje rozumný způsob, jak je aplikovat na zakotvené membrány iontových kapalin. Všechny soubory dat z literatury bohužel nadhodnocují výkon těchto zakotvených iontových membrán z hlediska propustnosti a selektivity. Takový nesoulad mezi odhadnutými vlastnostmi membrán na základě dat z čistých plynů a reálnými naměřenými daty pro směsi plynů velmi poškozují zakotvené iontové kapalně membrány z hlediska praktické aplikace, protože není možné spolehlivě navrhnout reálný separační proces. A to i když zakotvené iontové kapalně membrány jsou v separačních charakteristikách srovnatelné s nejlepšími polymerními membránami [V20].

Možné důvody, proč teoretické modely nadhodnocují reálné hodnoty permeačních toků, jsou shrnuty níže:

- Odpor membrány proti přenosu hmoty není zanedbatelný, jak se často předpokládá.
- Některý volný objem zakotvené iontové membrány není otevřen pro transport molekul.
- Struktura zakotvené iontové membrány brání maximálnímu nasycení kapaliny plynem; jinými slovy, počáteční koncentrace plynu v kapalině nedosahuje očekávané rovnovážné hodnoty.

Žádný z těchto důvodů by neměl být zcela vyloučen.

V naší další práci jsme navrhli jednoduchý model transportu plynů kapalnou membránou v permeační cele. Ukázali jsme, že v použitém rozsahu tlaku (150–350 kPa) lze s přiměřenou přesností předpokládat konstantní koeficient přenosu hmoty. Model by mohl být použit při zvětšování měřítka separačního procesu, protože bere v úvahu pokles hnací síly během separace, ke kterému dochází podél membrány.

Tento pokles není ve skutečnosti významný v laboratorním měřítku, kde je plocha membrány malá, ale může být velmi důležitý ve větších procesech, zejména pokud je vyžadováno vysoké obohacení retentátu a používají se vysoce účinné membrány. Obecně lze konstatovat, že iontové kapalně membrány jsou vhodné pro procesy separace plynů, ale je nutné se spoléhat spíše na data naměřená přímo na zakotvených kapalných iontových membránách než na čistých (volných) iontových kapalinách [V20].

V jiné nedávné studii byly studovány transportní vlastnosti plynů a par ve smíšených matricových membránách obsahujících elastomer ethylen-oktenový kopolymer (EOC) se třemi typy uhlíkových nanoplňiv: čisté (panenské) nebo oxidované víceštěnné uhlíkové nanotrubičky (CNT) a uhlíková vlákna (CF) [V26]. Měření transportu plynů a par v ethylen-oktenových kopolymerních membránách ukazují, že EOC je organofilní materiál, který může být potenciálně použit pro membránovou separaci par ze vzduchu nebo pro některé separace vysoce kondenzovatelných plynů.

V naší práci jsme konstatovali, že přidání uhlíkových nanotrubiček a uhlíkových vláken mělo jen relativně malý vliv na transportní vlastnosti plynů a mírný vliv na transport par. U plynů působila uhlíková plniva jako nepropustné překážky a propustnost plynů se mírně snížila podobným způsobem, jak předpovídá Maxwellův model. U par bylo chování opačné a přidání malého množství uhlíkového plniva způsobilo zvýšení propustnosti. Současně CNT a zejména CF zvýšily Youngův modul směsí více než desetinásobně při nejvyšším testovaném zatížení (30%), zatímco pevnost v tahu i maximální deformace představovaly maximum blízko obsahu plniva 10%.

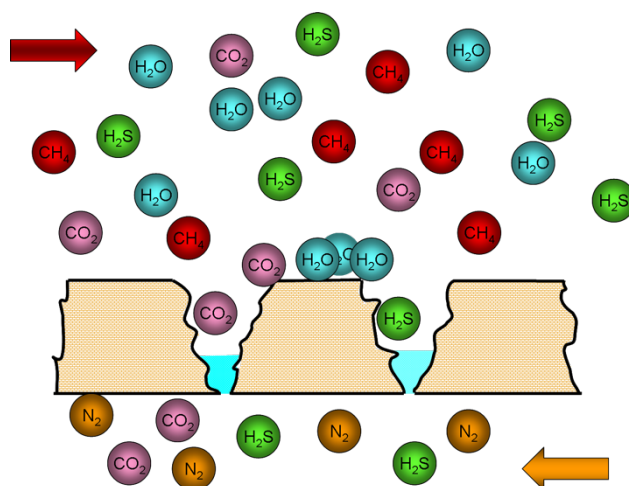
Uhlíková plniva tak zvýšila mechanickou odolnost membrán a zachovala nebo dokonce zlepšila jejich transportní vlastnosti. Pokud je toto chování udržováno za provozních podmínek, tak lze očekávat, že přítomnost uhlíkových plniv bude působit proti účinku plastifikace membrán sorpcí par, což často ohrožuje výkon konvenčních membránových systémů. Proto jsou uváděné membrány potenciálně vhodnými kandidáty pro odstraňování par z proudů plynů [V26].

3.3. Kompozitní membrány a jejich využití pro dělení směsi plynů

Mnoho různých zakotvených iontových kapalných membrán bylo úspěšně použito k dělení metanu od oxidu uhličitého, jak bylo již popsáno výše nebo uvedeno v literatuře [71-74]. Velký praktický význam v poslední poměrně dramatické době zaznamenalo čištění surového bioplynu až na kvalitu zemního plynu. Bioplyn je produktem anaerobního rozkladu organických materiálů. Bakterie v anaerobních podmínkách během tohoto procesu rozkládají živočišné a rostlinné materiály. Vzniká při něm jednak digestát (pevné zbytky) a plyn, který je tvořen zejména metanem a oxidem uhličitým. Procentní zastoupení těchto dvou dominantních plynů se liší podle původu bioplynu. Objem metanu může kolísat mezi 50 obj.% (bioplyn ze skládek odpadů) a 70 obj.% (bioplyn z čističek). Jeho zbylou část tvoří oxid uhličitý a mnoho stopových množství sloučenin (např. sulfan, merkaptany, siloxany, amoniak, voda). Díky vysokému podílu metanu je bioplyn použitelný jako palivo. Ostatní složky však tuto možnost komplikují, neboť většinou mají korozivní účinky. Kvůli podílu oxidu uhličitého, což je vlastně balastní plyn, je výhřevnost bioplynu mnohem nižší než výhřevnost zemního plynu nebo čistého metanu. Proto mnoho vědeckých skupin po celém světě hledá separační membránu s vysokou permeabilitou a optimální selektivitou, která by byla svojí čistící produktivitou ekonomičtější než klasické separační metody pro čištění bioplynu jako je například vodní či aminová vypírka, PSA metoda či kryogenní operace.

Iontové kapaliny se však zdají být příliš drahé pro úpravu bioplynu v průmyslovém měřítku. Proto jsme navrhli jinou novou metodu membránové separace bioplynu nazvanou

"vodní kondenzující membrána" (VKM) [P2]. Později bylo prokázáno, že tato metoda je poměrně univerzální a může být použita pro separaci polárních/nepolárních plynů [P3]. Tento typ membrány má významnou výhodu oproti obvyklé kapalně membráně [V27]: Odstranění nežádoucích a korozivních plynů z nástřikového proudu je realizováno nepřetržitě a povrch membrány je také nepřetržitě obnovován zkondenzovanou vodou, která je ve formě vodní páry přítomna v surovém bioplynu, aby se zabránilo nasycení vodou zbotnalé membrány. Zkondenzovaná voda na povrchu tenké kompozitní membrány procházející skrze ni a navíc zajišťuje selektivitu celé separace, jak je vidět na obr. 8.



Obr. 8. Schéma vodní kondenzující kapalně membrány [V27].

Jedná se o zcela nový jednokrokový postup (od metanu se oddělí i ostatní nežádoucí látky jako CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3 , aromatické i alifatické uhlovodíky) při čištění bioplynu od nežádoucích složek založený na membránové separaci.

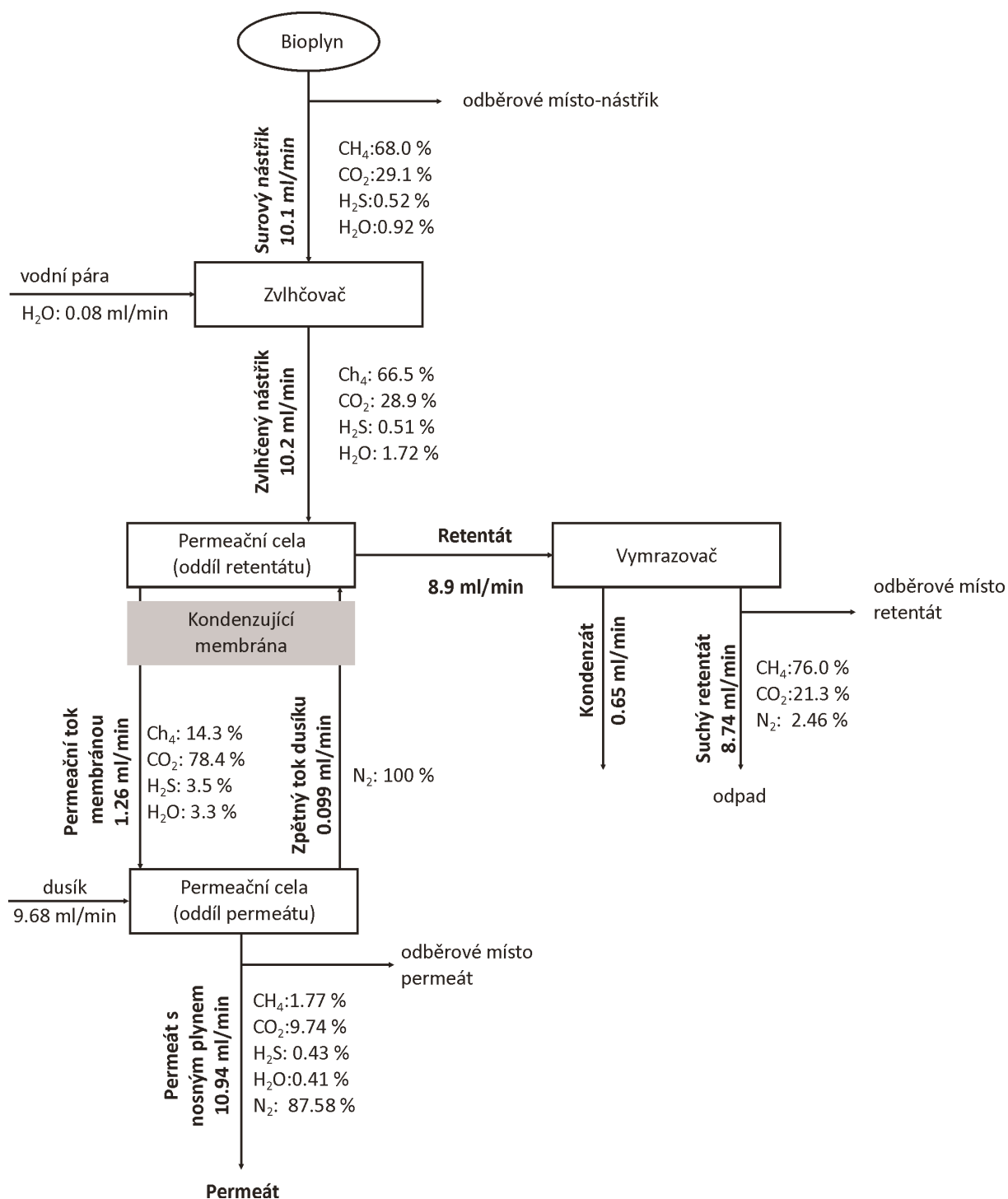
Principem celé separace plynů je rozdílná rozpustnost jednotlivých složek plynů ve vodě. Hnací silou separačního procesu je rozdíl chemických potenciálů na obou stranách membrány pro jednotlivé složky bioplynu, který je funkcí koncentrace jednotlivých složek plynů, teploty a tlaku. Na vstupní straně membrány dochází ke kondenzaci vodní páry (vstupní směs plynů je nasycena vodní parou a ta je pak přiváděna na membránu, která je pod teplotou rosného bodu), která vytváří na povrchu hydrofilní kompozitní reverzně-osmotické membrány 1 μm tenký perm-selektivní film. Právě v něm se na základě různých rozpustností rozpouštějí jednotlivé složky plynů ze směsi. Difuzí projdou přes tenkou vrstvu vodou zbotnalého polymeru a z druhé strany membrány jsou spolu s vodní parou odpařovány a unášeny proudem nosného plynu (například dusíku), nebo odsávány vakuovou pumpou.

Technologie byla vyvinuta ve spolupráci s Českou hlavou s.r.o. v Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. Princip je patentován v ČR i u Evropského patentového úřadu. Pomocí VKM je možné oddělit z bioplynu i více různých nežádoucích složek v jediném kroku. Vodní pára z bioplynu je použita k obnově kapalně membrány, protože z jedné strany retentátu kondenzuje a na straně permeátu je vypařována proudícím nosným plynem (dusík) nebo vakuem. Hlavně proto je VKM možné označit za zcela nový přístup ke zpracování

bioplynu. Celý separační proces je znázorněn na bilančním schématu na obr. 9, kde je provedena i látková bilance hmoty všech proudů. Bilance byla provedena na základě orientovaného grafu sestávajícího se ze čtyř uzlů a deseti proudů. Bilance respektuje zákon zachování hmoty a Avogadrův zákon. Bilancováno je šest složek. Tím je získána soustava 43 lineárních rovnic, která je řešena eliminační metodou. Jejich řešením jsou toky jednotlivých složek a složení všech proudů. Výpočet je založen na analýze nástříku surového bioplynu, permeátu a retentátu (Tab.1) a je vyobrazen ve formě látkové bilance na obr.9.

Tab. 1. Složení směsi plynů před a po separaci VKM. Měřeno při průtoku nástříku 10 ml/min, teplotě nástříku 27 °C a teplotě cely 14 °C.

Složka	Jednotky	Nástřík	Retentát	Permeát
Průtoky	ml/min	10,08	8,88	10,94
Suma aromátů	(mg/m ³)	87,1	7,92	<23,8
Suma chlorovaných alifatických uhlovodíků	(mg/m ³)	8,26	2,00	<3,80
Suma siloxanů	(mg/m ³)	130	9,10	<13,0
Sulfan	(obj.%)	0,34	0,19	0,43
Voda	(obj.%)	3,40	2,51	0,41
Dusík	(obj.%)	1,15	2,46	87,58
Oxid uhličitý	(obj.%)	27,2	21,3	9,74
Metan	(obj.%)	67,6	76,0	1,77



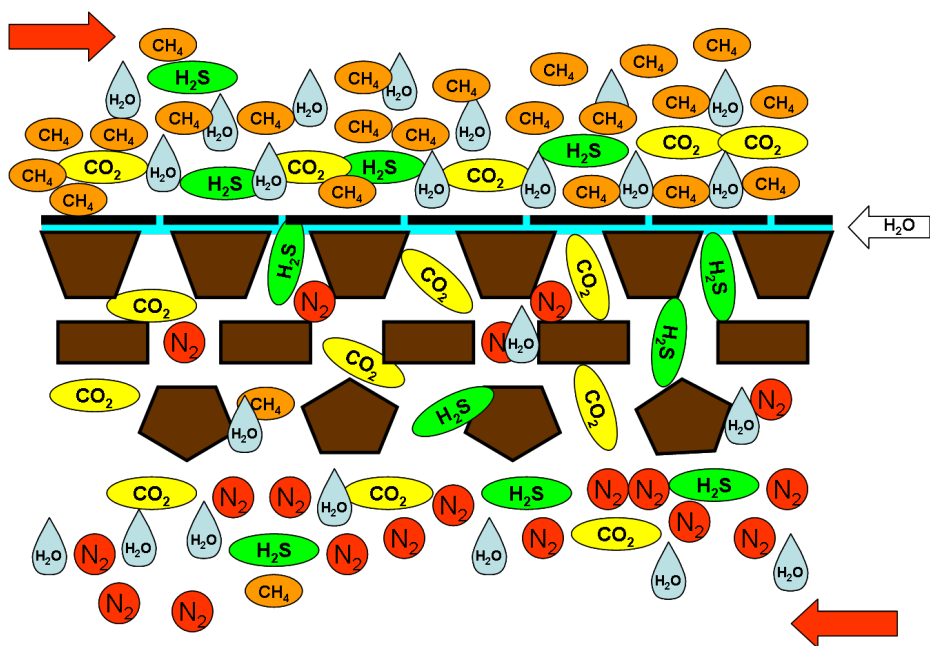
Obr. 9. Látková bilance čištění surového bioplynu metodou vodní kondenzující membrány.

Permeační toky hlavních složek bioplynu v našem laboratorním zařízení při tlakovém rozdílu 200 kPa byly $J_{CH_4} = 1.3 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ a $J_{CO_2} = 6.1 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ přes hydrofilní porézní teflonovou membránu s pórovitostí 65%, průměr pórů 0,1 μm , tloušťka membrány 30 μm a počáteční průtok nástřiku $10 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. Separační faktor byl $\alpha = 4,67$, což je více než dosud publikovaná hodnota polyimidové membrány ($\alpha = 3,95$) [75]. Vzhledem k logickému požadavku na co nejnižší náklady na separaci musí být membrána vhodná pro úpravu

bioplynu co nejlevnější. V souladu s myšlenkou VKM se voda zdá být ideální kapalinou ze separačního hlediska, protože je již v surovém bioplynu přítomna a tudíž se nemusí přidávat žádná chemikálie. Přítomnost vodní páry ve všech typech bioplynu, která je obvykle vnímána jako nevýhoda, se tak mění v nespornou výhodu a nutnost. Selektivita vodní kondenzující membrány je dána řádově nižší rozpustností metanu oproti oxidu uhličitého ve vodě. Jiné vedlejší sloučeniny přítomné v surovém bioplynu (sirovodík, merkaptany, amoniak) jsou rovněž mnohem rozpustnější ve vodě než v metanu. Porézní hydrofilní teflon je podložka, na které je voda schopna kondenzovat a není zapojena do separace; je však poměrně drahá! Sirovodík, merkaptany a siloxany se v drtivé většině odstranily z nástríkového proudu kondenzací vody (viz tab. 1). V případě dostatečně dlouhých membránových modulů (větší plocha membrány) by bylo možné obohacovat surový bioplyn až na kvalitu zemního plynu (minimálně 95 obj.% obsahu metanu). VKM lze také použít za nepříznivých podmínek, ve kterých by jiné polymerní membrány mohly být kontaminovány nebo zničeny agresivními látkami [V27].

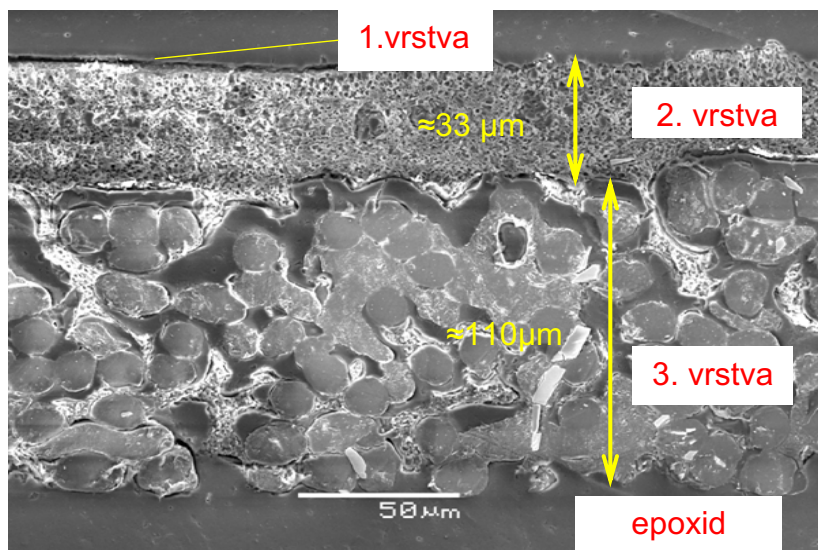
Na základě studie proveditelnosti můžeme ovšem konstatovat, že výše popsaná metoda není levnější než klasická metoda čištění bioplynu, například čištění vodní vypírkou nebo aminovou vypírkou nebo metodou PSA adsorpce. Hlavními nevýhodami VKM s Teflonovou podložkou jsou malé permeační toky CO_2 přes membránu a také náklady na hydrofilní teflonovou membránu. Proto bylo nutné najít novou tenkou a hlavně levnou membránu. Tento druh membrány lze nalézt ve velmi průmyslově již využívané reverzní osmóze (RO), která se ve velkém využívá k odsolování mořské vody. Poněvadž jsou tyto RO membrány vyráběny v obrovském množství (několik milionů metrů čtverečních ročně) hlavně pro odsolovací jednotky na blízkém východě, tak jsou velmi levné. Kromě velmi příznivé ceny na m^2 mají RO membrány také velmi tenkou neporézní selektivní vrstvu, která umožňuje, aby jejich permeátový tok (v našem případě CO_2 , H_2S a další ve vodě rozpustné minoritní nežádoucí složky) byl mnohem rychlejší.

Zkondenzovaná vodní pára zbobtná velmi tenkou hydrofilní (polyamid) kompozitní membránu (TFC) a ve skutečnosti vytvoří separační bariéru a odděluje CO_2 , H_2S a CH_4 od bioplynu kvůli jejich odlišné rozpustnosti ve vodě (viz obr. 10) [V28]. Aby se dosáhlo spontánní kondenzace vody, musí být teplota membrány TFC RO membrány opět nižší než rosný bod nástríku surového bioplynu.



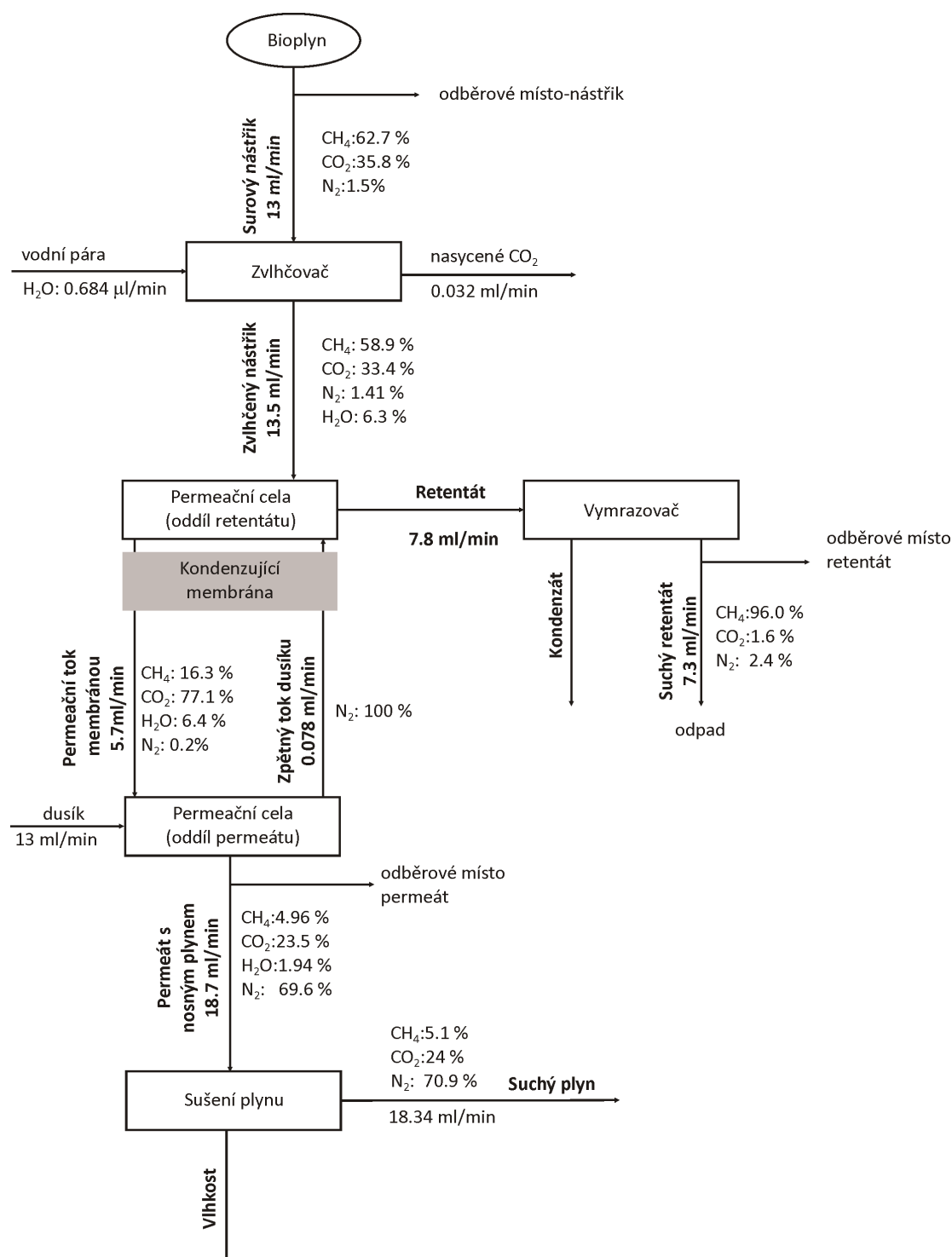
Obr. 10. Schéma funkce vodní kondenzující membrány na tenkovrstvé reverzně osmotické kompozitní membráně [V28].

Nejprve bylo testováno, zda a jak přítomnost vody v tenké vrstvě membrány ovlivňuje propustnost membrán TFC RO. Zkoušky propustnosti oxidu uhličitého a metanu byly provedeny se dvěma kusy suchých (panenských) membrán při tlaku 500 kPa (horní tlaková hranice přístroje). Bylo zjištěno, že suché membrány jsou nepropustné pro oba plyny. Pro charakterizaci SEM byly vysušeny malé proužky membrány a poté ve vakuu impregnovány epoxidovou pryskyřicí (viz obr. 11).



Obr. 11. SEM obrázek TFC RO membrány: Na povrchu membrány je první tenká vrstva polyamidu - 1 μm, pak polysulfonová vrstva o tloušťce 33 μm a nakonec polyesterová vrstva o tloušťce 110 μm [V28].

Jak je zřejmé z obr. 11, tato TFC RO membrána je mnohem tenčí než hydrofilní teflonová membrána [V28]. Jak je známo z 1. Fickova zákona, tak tok membránou je nepřímo úměrný tloušťce membrány. Proto u této TFC RO membrány jsme docílili zásadního zvýšení permeačního toku jednotlivých složek přes membránu a tím zásadním způsobem zvýšili produktivitu celé separace (obr. 12). Jak je patrné z molární bilance níže, byla navržena nová vysoce účinná metoda založená na TFC RO membráně úspěšná v čištění surového bioplynu až na kvalitu zemního plynu (tj. min. 95 obj.% metanu dle příslušné ČSN normy).



Obr. 11. Molární hmotnostní bilance, tlak nástřiku 500 kPa [V28].

VKM je ve skutečnosti kapalina (v tomto případě voda) kondenzující na porézní hydrofilní membráně v důsledku teplotního rozdílu membrány a vodou nasyceného surového bioplynu. Hlavní rozdíl mezi VKM a imobilizovanou kapalnou membránou spočívá v tom, že VKM se během nepřetržitého provozu neustále regeneruje. V naší případové studii byly sledovány různé provozní podmínky a byl také sledován jejich vliv na separaci metanu od nežádoucích plynů (viz. Tab. 2.).

Tab. 2. Permeační produktivita testovaných zakotvených kapalných membrán [76]

	Permeační produktivita CO₂ (GPU)	Permeační produktivita CH₄ (GPU)
[emim] [Tf ₂ N] v PVDF	24,75	1,98
[emim] [dca] v PVDF	33,12	1,61
VKM v teflonu®	19,69	1,87
Vodou zbotnalá TFC RO	223,0	10,3

V naší laboratoři byla provedena srovnávací studie nízkotlakých a vysokotlakých membrán od různých světových výrobců [V29]. Byla především studována energetická náročnost celého separačního procesu a současné odstraňování oxidu uhličitého a sirovodíku z agrobioplynu pomocí vodou zbotnalých tenkých hydrofilních kompozitních RO membrán od dvou průmyslových výrobců. Výsledky ukazují, že propustnost sirovodíku byla vyšší než propustnost oxidu uhličitého, a to díky jeho řádově vyšší rozpustnosti ve vodě. Výhodou této membránové separace je, že k odstranění vodní páry před krokem separace plynu není nutná žádná předúprava vstupního plynu, na rozdíl od ostatních, například sklovitých polymerních membrán, které často ztrácejí výkon v důsledku plastifikace vodní parou. Membrány TFC RO vykazují dobrou trvalou selektivitu, pokud nástřík obsahuje alespoň 85% relativní vlhkosti, která kondenzuje na povrchu membrány a zaručuje, že membrána zůstane během svého provozu nepřetržitě vlhká [V29]. V opačném případě, kdy by TFC RO membrána vyschla, dojde k popraskání tenké polyamidové vrstvičky a dojde k nenávratnému poškození celé membrány.

V případě nízkotlakých RO membrán se propustnost sirovodíku a oxidu uhličitého výrazně zvýšila v tlakovém rozmezí od 130 do 170 kPa. Vzhledem k tomu, že permeance metanu byla prakticky nezávislá na tlaku, odpovídající selektivita s ohledem na metan vykazuje stejný trend jako permeance. Zajímavé je, že H₂S vykazoval téměř identický trend jako CO₂. Selektivita H₂S nad CO₂ se blížila hodnotě 1 a vykazovala nepatrný pokles, pravděpodobně způsobený slabým vazebným efektem.

Propustnost plynu a odpovídající selektivita vysokotlaké RO membrány v tlakovém rozsahu od 200 do 500 kPa (horní tlaková mez přístroje) se zvýšila třikrát, respektive šestinásobně, zatímco odpovídající selektivita s ohledem na metan se zvýšila asi dvakrát a třikrát až za tlaku 400 kPa a poté se vyrovnala [V29]. Za těchto podmínek došlo k mírnému zvýšení propustnosti metanu se zvyšujícím se tlakem, zatímco perm-selektivita H₂S/CO₂ se

snížila kvůli vazebnému efektu. Koncentrace H_2S se snížila z počáteční hodnoty 940 ppm na 540 ppm v retentátu, což je obvykle považováno za "bezpečnou hodnotu" pro motory kogeneračních jednotek [77].

Tato studie potvrdila, že přítomnost vlhkosti v nástřiku je nezbytná pro separační mechanismus, který se spoléhá na mnohem vyšší rozpustnost H_2S a CO_2 ve vodě absorbované do membrány TFC ve srovnání s CH_4 .

Srovnání pórovitosti podložky na níž je selektivní vrstvička polyamidu a analýzy SEM/EDX se získanými perm-selektivitami naznačuje, že dobrá membrána by měla mít následující vlastnosti [V29]:

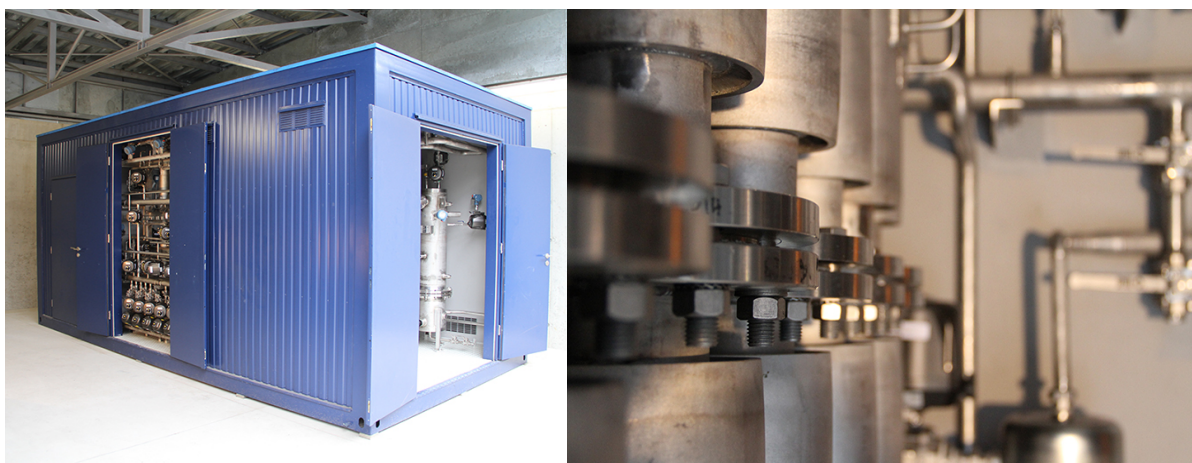
- vysoká pórovitost membránové nosné vrstvy,
- významné snížení velikosti a počtu největších pórů způsobené zbobtnáním vodou,
- rovnoměrné zbobtnání selektivní vrstvičky polyamidu,
- přítomnost dostatečného počtu amidových skupin uvnitř horní vrstvičky.

Na základě našich prací [V27, V28, P2] byla v pražské centrální čistírně odpadních vod navržena pilotní jednotka s vysokotlakou TFC RO membránou. Po úspěšných testech byla další poloproduční jednotka sponzorována společností ČEZ s cílem zvětšení měřítka tohoto separačního procesu za použití spirálně vinutých modulů. Poloproduční jednotka byla postavena společnostmi Ipra CZ s.r.o. a R-fin s.r.o. s kapacitou $6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (obr. 12).



Obr. 12. Poloproduční jednotka s výkonem bioplynu $6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ na agrofarmě Valečov postavená společnostmi IPRACZ s.r.o. a R-fin s.r.o. [D1]

V roce 2013 soukromá společnost Jinpo Plus a.s. postavila ve spolupráci s Škoda Energy a.s. plně automatickou jednotku o výkonu 3 Nm³/h (viz. obr. 13 s parametry tab. 3).



Obr. 13. Plně automatická jednotka s výkonem 3 Nm³/h bioplynu v Technologickém parku Jihlava [D1]

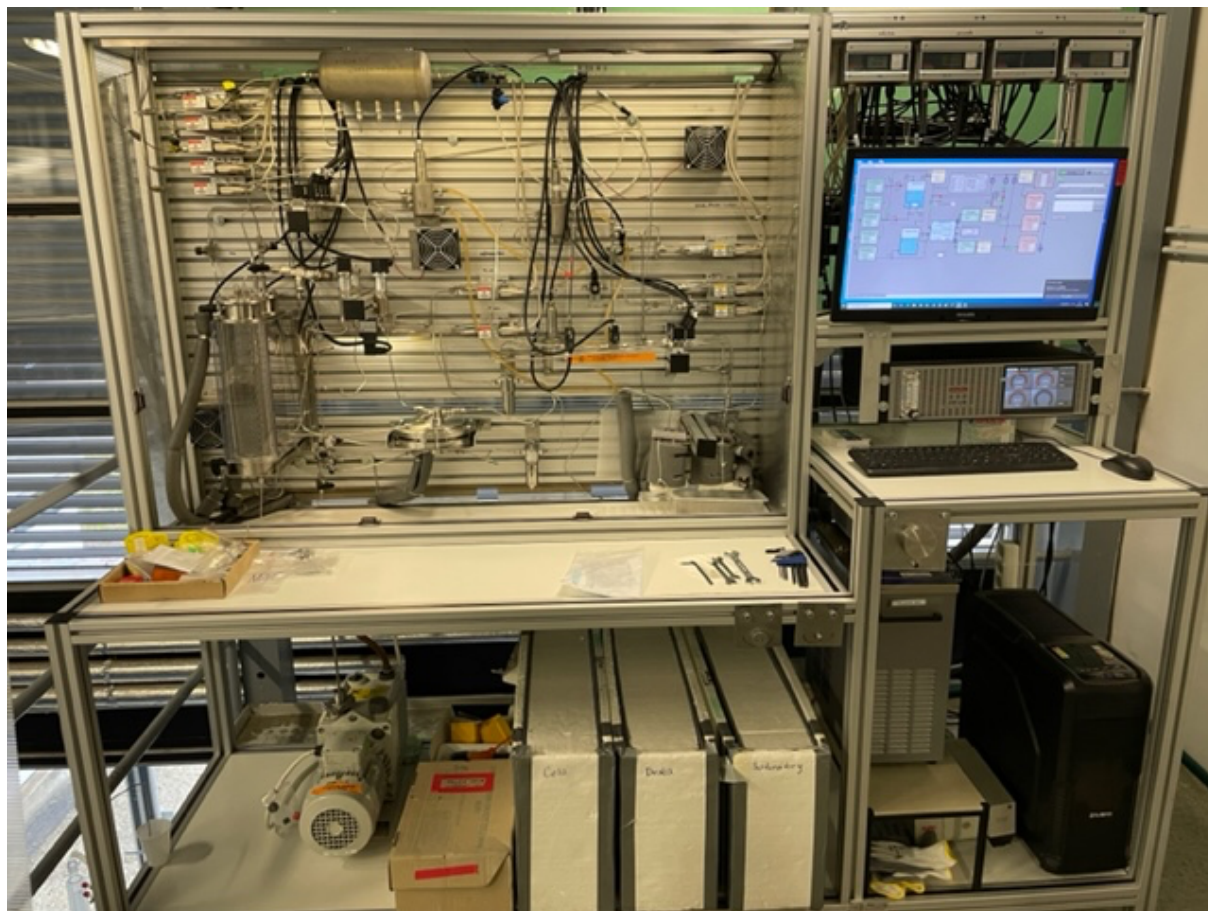
Tab. 3. Parametry jednotky s výkonem 3 Nm³/h bioplynu v Technologickém parku Jihlava [D1]

Parametry	Výroba 1 Nm ³ biometanu
Spotřeba elektrické energie	0,531 kWh
Membránová plocha	2 m ²
Spotřeba vody	0,17 l/m ³

Takto metoda byla dále rozvíjena podle patentu [P3] také pro čištění odpadních plynů [V30]. pro tento účel byla na ÚCHP AV ČR postavena unikátní permeační aparatura pro testování vodou zbobtnalých tenkovrstvých kompozitních membrán (viz. obr. 14.). Tato aparatura může simulovat velmi reálné podmínky při čištění odpadních plynů v praxi, kdy je obsaženo mnoho plynů ve vlhkém prostředí. Vodou zbobtnalá tenkovrstvá kompozitní membrána pro separaci CO₂ a také SO₂ ze spalín byla v této práci prezentována jako nejlevnější alternativa perm-selektivní membrány.

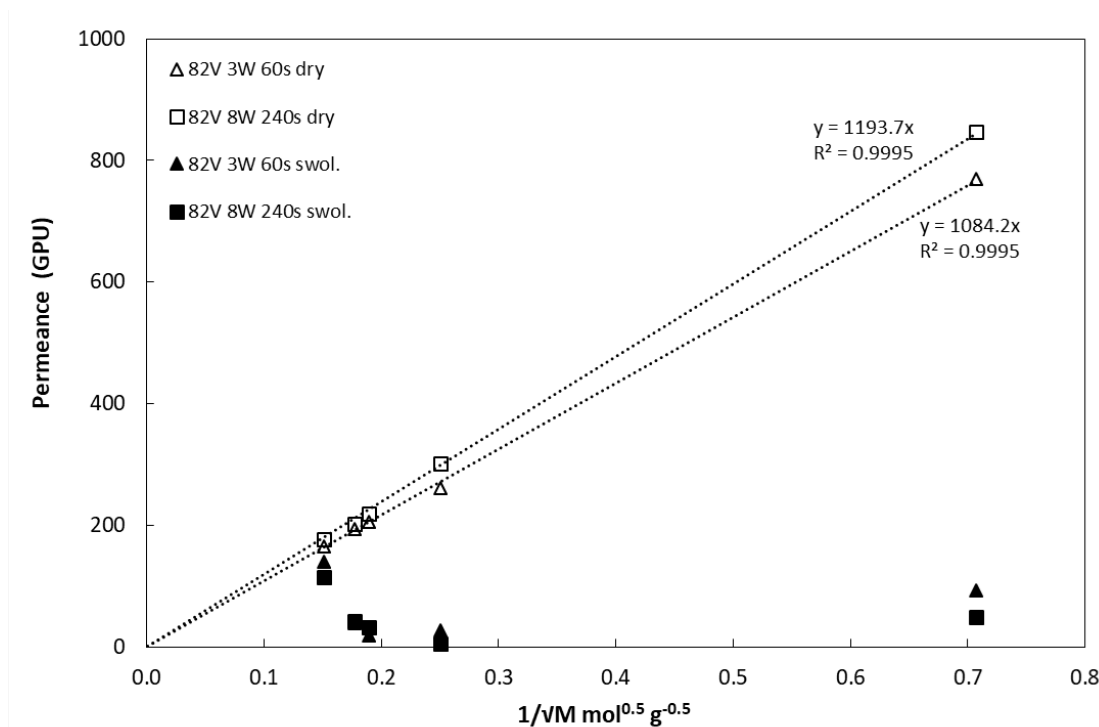
Membrána byla testována se směsí CO₂, SO₂, N₂ a vodní páry při teplotě 25°C. SO₂ je vysoce korozivní plyn, takže je nutná nízká koncentrace SO₂ v nástřiku, aby nedošlo k poškození přístrojů a měřících zařízení. Ve spalínách z elektráren je možná koncentrace až 2500 ppm SO₂. Propustnost této vlhké směsi plynů přes TFC RO membrány klesala se zvyšujícím se rozdílem parciálního tlaku. Selektivita membrány pro CO₂/SO₂ je ve všech případech poměrně blízká 1, což je pravděpodobně způsobeno velkým přebytkem CO₂ v nástřikové směsi, což odpovídá běžnému složení spalín z elektráren. Porovnání výkonu membrány s údaji z literatury ukázalo, že propustnost membrány je poměrně vysoká a selektivita pro CO₂/SO₂ nízká. Nicméně cílem separace pomocí této membrány je oddělit

oba testované plyny od vzduchu, takže hodnoty vysoké propustnosti a selektivity jsou velmi výhodné [V30].



Obr. 14. Plně automatická laboratorní permeační aparatura pro čištění spalin

V dalším našem článku jsme se zaměřili na povrchovou úpravu a aktivaci TFC RO membrán s plazmovým výbojem a stanovení jejich fyzikálně-chemických vlastností [V31]. Cílem této práce bylo ještě zlepšit separační vlastnosti těchto membrán. Změna morfologie plazmou je doprovázena změnou zeta potenciálu, který se změní v důsledku přítomnosti polárních skupin na povrchu. Během pokusů jsme zaznamenaly účinky plazmatické modifikace na smáčivost obou měřených typů membrán. Chemické složení povrchových vrstev bylo stanoveno rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií, která jasně ukazuje zvýšení atomové koncentrace kyslíku při plazmatické úpravě membrán a naopak snížení množství dusíku. Na základě výsledků můžeme konstatovat, že plazmatická úprava povrchu námi studovaných membrán vede k výrazným změnám na povrchu a tyto změny jsou závislé na stáří např. na době po úpravě vzorků. Tento článek jasně dokazuje, že plazmatická modifikace membrán může být použita k přizpůsobení vlastností membrány našim požadavkům a dramatickému zvýšení separační selektivity pro určité plyny (obr. 15).



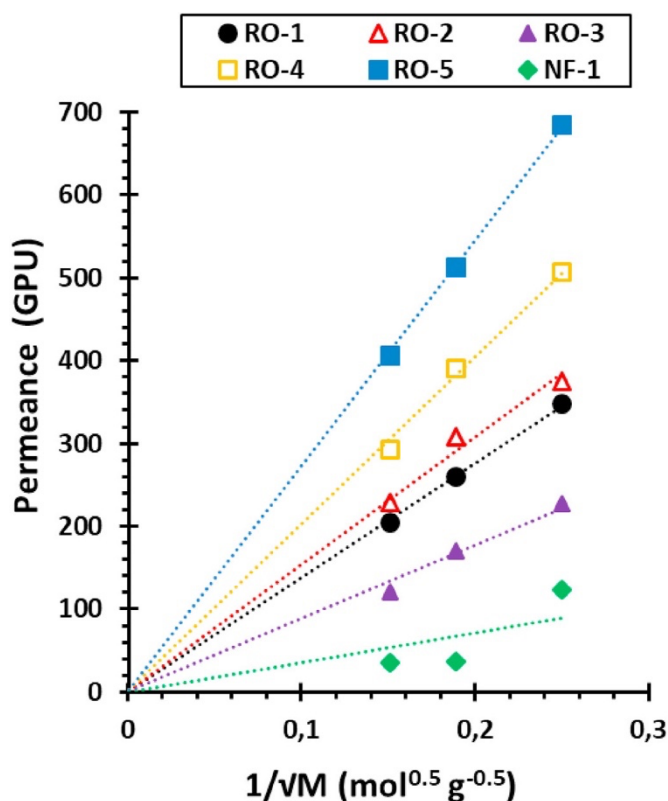
Obr. 15. Permeace plynů po modifikaci povrchu plazmou u membrány Sterlitech® 82V, suché membrány (prázdné body) a vodou zbobtnalé membrány po 2hodinové expozici ve vodě (plné body) pro H₂, CH₄, O₂, N₂ a CO₂ jako funkci druhé odmocniny molární hmotnosti daného plynu.

Když jsou TVC RO kompozitní membrány vodou zbobtnalé, tak se membrány stávají neporézními a transport všech plynů se neřídí už Knudsenovými mechanismy jako když byly suché, ale rozpustnostně-difuzním mechanismem. Všechny membrány jsou mnohem méně propustné pro malé molekuly a více propustné pro CO₂ s vysokou rozpustností ve vodě. Proto se separační faktor dramaticky zvyšuje zejména u těchto párů plynů CO₂/CH₄ a CO₂/N₂ a snižuje se u páru H₂/CO₂ [V31].

V naší nejnovější práci v této oblasti byly TFC RO membrány aktivovány Piraně roztokem (30% H₂O₂ a 80% CH₃COOH v poměru 1:3 po dobu 30 min.) a poté byly ponořeny do 10% vodného roztoku cysteaminu (98% HS(CH₂)₂NH₂), a nakonec ozářeny UV zářením. Pak u těchto membrán jsme stanovili propustnost jednotlivých plynů na suchých i vodou zbobtnalých membránách. Membrány vykazovaly mnohem vyšší propustnost pro plyny (CO₂, CH₄ a N₂) oproti nedotčeným (panenským) membránám a po UV aktivaci dosáhly 100% nárůstu v permeabilitě.

Povrchově modifikované polyamidové TFC RO membrány vykazují mnohem vyšší propustnost pro všechny plyny po zbobtnání vodou, po modifikaci v roztoku cysteaminu a fyzické aktivaci (UV zářením). Permeabilita se zvýšila více než dvojnásobně ve srovnání s nemodifikovanými membránami TFC RO. Separace upřednostňovala menší molekuly plynu a zvýšení propustnosti vyplývající ze všech modifikací nepříznivě neovlivnilo selektivitu. Selektivita CO₂/CH₄ zůstala téměř konstantní v rozsahu rozdílu transmembránového tlaku

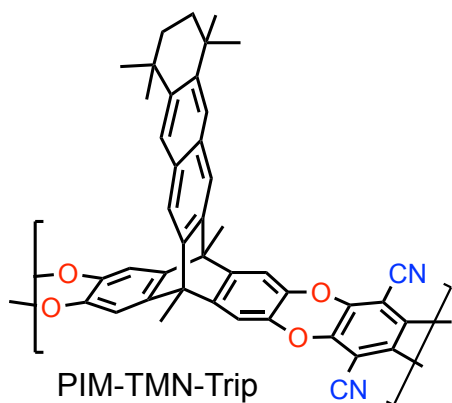
do 400 kPa. Naše práce rovněž ukázala, že směs plynů je účinněji separována modifikovanými membránami při nižších transmembránových tlacích (viz. obr. 16) [V32]. Námi vyvinutý model pro popis separace směsi plynů v permeační cele lze použít k vyhodnocení koeficientů přenosu hmoty a i k identifikaci párového efektu, který může negativně ovlivnit separační faktor studovaných systémů [V33].



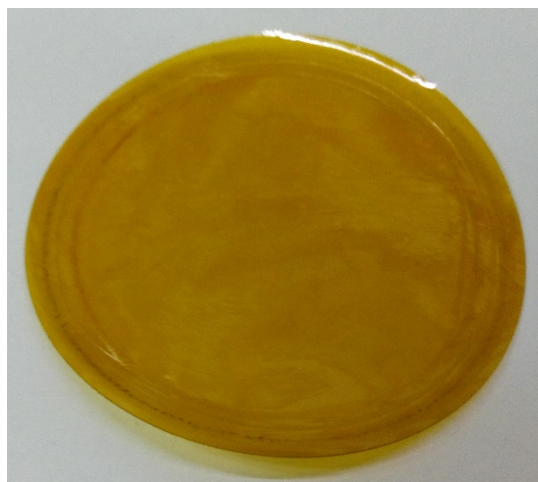
Obr.16. Propustnost plynů nemodifikovaných RO membrán a RO membrán s povrchovou modifikací a ve srovnání s nemodifikovanou NF membránou jako funkce druhé odmocniny molární hmotnosti daného plynu při rozdílu tlaku přes membránu 100 kPa.

3.4. Membrány s vnitřní mikroporozitou pro dělení směsí plynů

V poslední době se naše vědecká skupina, která na toto téma získala GAČR grant, začala zabývat relativně novou třídou tzv. polymerů s vnitřní mikrostrukturou (PIM) [78,79]. PIM (viz. obr. 17 a 18) vděčí za svůj vynikající separační výkon a transportní vlastnosti neefektivně zabaleným dvourozměrným řetězcům a jejich zkroucené trojrozměrné konformaci, využívající různé strukturní prvky, jako je benzotriptycen, spirobifluoren, Trögerova báze atd. [79-84]. V této práci uvádíme výkonnost jednoho z těchto slibných materiálů, PIM-TMN-Trip [79] se směsí plynů reprezentující složení spalin produkovaných uhelnými elektrárnami. Cílem této práce bylo otestovat výkonnost tohoto polymeru, který byl nedávno použit k předefinování horní meze Robesonova diagramu pro CO₂/CH₄ a CO₂/N₂ [85], se směsí spalin obsahující stopy SO₂. Konečným cílem práce bylo zhodnotit účinnost odstraňování SO₂ ze spalin a možné oddělení SO₂ od CO₂.



Obr. 17. Chemická struktura polymeru PIM-TMN-Trip

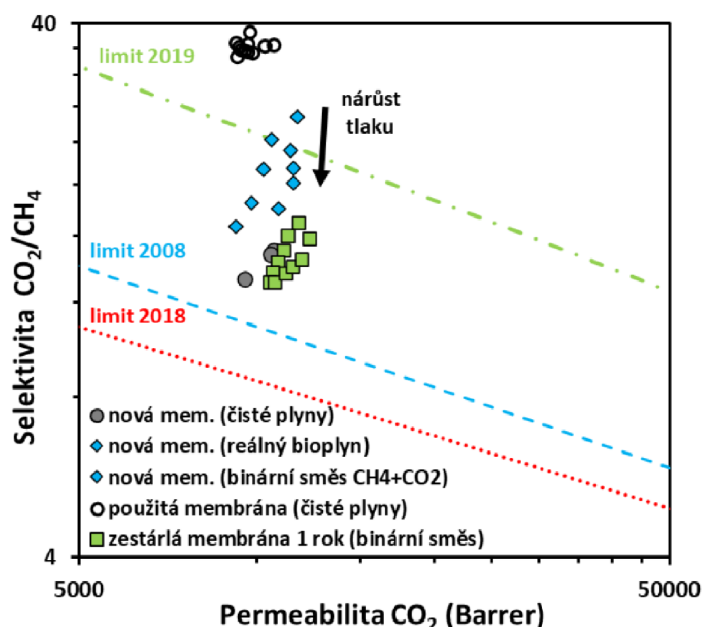


Obr. 18. PIM-TMN-Trip membrána po permeačních zkouškách

Naše práce jednoznačně dokázala vynikající separační vlastnosti membrán PIM-TMN-Trip pro CO_2/N_2 i pro SO_2/N_2 a zároveň vynikající stabilitu membrány během permeačních měření (viz. obr. 18). Propustnost CO_2 (s hodnotami v rozmezí od $16,5 \cdot 10^3$ do $18 \cdot 10^3$ Barrer) byla o něco nižší než hodnoty uváděné v literatuře [85]. Avšak selektivita směsi plynů CO_2/N_2 je mezi Robesonovou horní mezí [65] a nedávno nově definovanou horní mezí CO_2/N_2 pro čisté plyny [85]. Permetabilita SO_2 ve směsi plynů vzduch/ CO_2 byla velmi vysoká ($28 \cdot 10^3$ – $30 \cdot 10^3$ Barrer) a selektivita SO_2/CO_2 v této směsi plynů byla sice nízká (kolem 1,8), ale srovnatelná s jinými novými membránami, které prokázaly dobré separační vlastnosti pro separaci CO_2 . Vliv tlaku na permeabilitu CO_2 nebo SO_2 je v rozsahu tlaků použité při této práci malý. Vysoký "stage-cut" je způsobený vysokou permeabilitou a může vést k jevům koncentrační polarizace, ale to je třeba dále kvantitativně studovat, aby bylo možné pochopit, zda je vliv tlaku na celkový separační výkon pozitivní nebo negativní. V každém případě velmi vysoká selektivita separace CO_2 a SO_2 z N_2 jednoznačně ukazuje na slibný potenciál těchto membrán pro čištění spalín při současném odstranění obou těchto nežádoucích složek [V34].

Tento typ membrány byl také použit naší skupinou v další studii pro čištění bioplynu až na kvalitu CNG. Membrány PIM-TMN-Trip vykazují i v tomto případě vynikající separační vlastnosti pro modelové směsi CO_2/CH_4 a i pro skutečný surový bioplyn, přičemž výkonnost leží mezi horní hranicí CO_2/CH_4 pro čisté plyny z roku 2008 a nedávno definovanou horní hranicí CO_2/CH_4 z roku 2019 (viz. obr. 19). Při zvyšování tlaku nad membránou se snížila permeabilita CO_2 , stejně jako selektivita směsi plynů, zatímco ideální selektivita zůstala konstantní. Nepoužitá membrána měla pro čistý CO_2 permeabilitu kolem 10^4 Barrer s ideální selektivitou 15. Zajímavé je, že při separaci CO_2 při 5 barech se výrazně zvyšuje ideální selektivita až k hodnotám v rozmezí 34–39 bez snížení permeability CO_2 a to v důsledku stárnutí membrány ve zbrotnalém stavu. Tato podmínka může být velmi důležitá pro dlouhodobý provoz membrány (např. 15 bar s 35% CO_2 v nástřiku) a data ukazují, že i 10 μm film by měl dostatečně vysokou permeabilitu CO_2 (>1000 GPU), což

jednoznačně ukazuje na potenciál této membrány pro komerční použití. Přítomnost více než 400 ppm H_2S v surovém bioplynu významně neovlivňuje vlastnosti transportu a separaci membrány, což otevírá zajímavé perspektivy pro použití této membrány při separaci surového bioplynu bez nutnosti důkladné předúpravy.



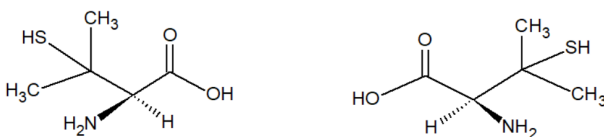
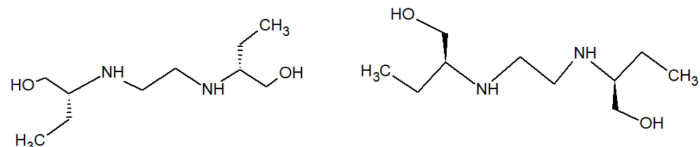
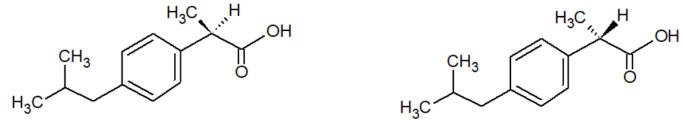
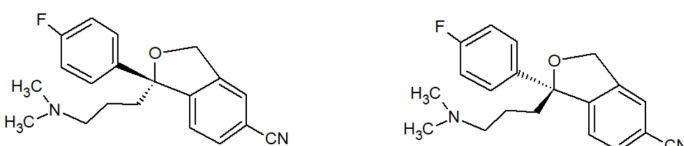
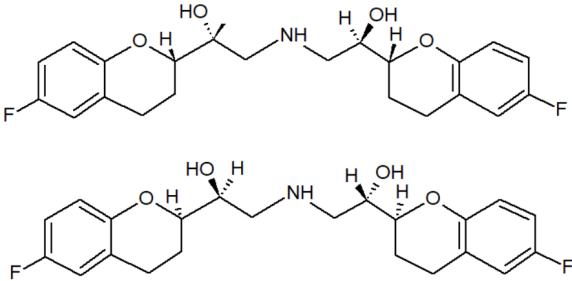
Obr. 19. Robesonův diagram pro CO_2/CH_4 s výsledky pro membránu PIM-TMN-Trip pro čisté plyny a pro plyné směsi. Čáry jsou horní meze pro separaci CO_2/CH_4 z literatury pro ideální selektivitu: modrá přerušovaná čára – Robeson et al. [65] čerchovaná čára – Comesaña-Gándara et al. [85]; a pro selektivitu směsi plynů: červená tečkovaná čára – Wang et al. [86] a [V35].

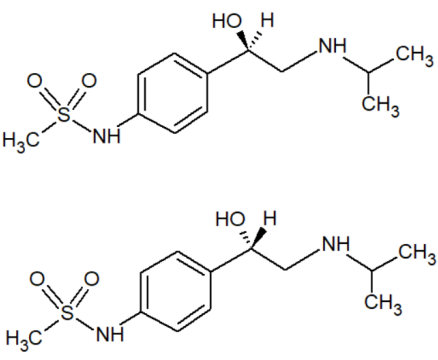
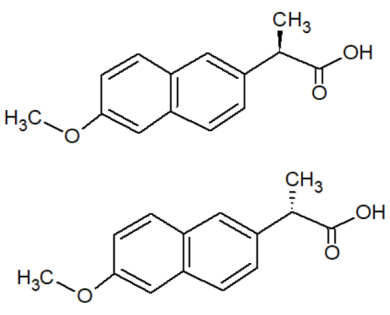
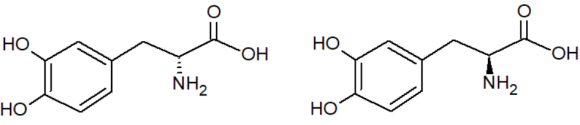
4. Separace enantiomerů chirálními membránami

Příprava enantiomerně čistých sloučenin zůstává stále velmi náročným úkolem, navzdory velkému pokroku v asymetrických syntézách a separačních technikách. Každý enantiomer vykazuje stejné chemické a fyzikální chování v achirálním prostředí jako jeho protějšek, ale jejich biochemické a farmakologické vlastnosti se mohou výrazně lišit, např. enantiomery mohou mít různou terapeutickou účinnost a vedlejší účinky. V současné době existuje jasná tendence používat enantiomerně čistá léčiva ke snížení zátěže neúčinných nebo dokonce škodlivých enantiomerů na lidské zdraví [87].

Navíc vzhledem k obrovskému množství racemických léčiv na trhu mohou vznikat ekologické problémy ze zbytků léčiv a jejich metabolitů (v moči a stolici) v odpadních vodách [88]. Proto bylo mnoho léčiv modifikováno tak, aby obsahovaly jen jeden účinný a pro pacienta nezávadný enantiomer. Přibližně polovina léčiv je chirálních, přičemž většinu tvoří racemáty - ekvimolární směs dvou enantiomerů. Enantiomery stejné sloučeniny mohou mít v lidském organismu významně odlišné účinky. Pár příkladů je uvedeno v tab. 4.

Tab. 4: Příklady chemických struktur chirálních molekul důležitých pro enantiomerně čistá léčiva [V36].

Směsi enantiomerů	Účinek enantiomerů	Chemická struktura	Lit.
R/S-penicillamin	Antiartritický /mutagenní	 R-penicilamin: mutagen; S-penicilamin: artritický	[87]
R/S-ethambutol	Tuberkulostatikum /slepota	 (R,R)-(-)-ethambutol:slepota; (S,S)-(+)-ethambutol:tuberkulostatikum	[88]
R/S-thalidomide	Sedativum /teratogenní	 R-(-)-thalidomid: sedativum; S-(-)- thalidomid: teratogen	[89]
R/S-ibuprofen	Nesteroidní protizánětlivé léčivo	 R-(-)- ibuprofen: problémy s játry, žaludkem a ledvinami; S-(-)- ibuprofen: biologicky aktivnější	[90]
R/S-citalopram	Neaktivní forma/ antidepressivum	 R-citalopram: nedostatek antidepressivní aktivity; S-citalopram (generický název escitalopram) inhibuje zpětné vychytávání serotoninu	[91]
R/S-nebivolol	Beta-blokující efekty/ vazodilatace	 R-nebivolol: vysoce selektivně beta-1-blokující účinky; S-nebivolol: vazodilatace	[92]

Směsi enantiomerů	Účinek enantiomerů	Chemická struktura	Lit.
R/S-sotalol	Antiarytmická aktivita	 R-(-)-sotalol: β-blokátor a antiarytmická aktivita; S-(+)-enantiomer: antiarytmické vlastnosti, ale postrádá β-adrenergní antagonismus	[93]
R/S-naproxen	Používá se při artralgické bolesti / teratogenní	 (-)-(R)-naproxen: používá se k léčbě artralgické bolesti; (+)-(S)-naproxen: teratogenní	[94]
R/S-levodopa	Úbytek bílých krvinek/ léčba Parkinsonovy choroby	 R-levodopa: nikdy nebyl použit, protože způsobuje nedostatek bílých krvinek a tím náchylnost k infekcím; S-levodopa: léčba Parkinsonovy choroby	[95]

V některých případech in vivo jsou eutomery – farmakologicky aktivní enantiomery – částečně přeměněny na distomery – neaktivní nebo škodlivé enantiomery. Na druhé straně, když se použije racemické léčivo, může být distomer přeměněn in vivo na eutomer. Ibuprofen je typickým příkladem tohoto účinku. I v tomto případě je však použití čistého eutomeru velmi výhodné a v poslední době se již i v českých lékárnách také prodává enantiomerně čistý S-ibuprofen na bázi Dexibuprofenu s názvem IBOLEX.

Další „chirální výstrahy“ pocházejí z toxikologie. Chirální farmaka jsou v medicíně nezbytná a jejich spotřeba neustále roste a tím se zvyšuje i jejich množství v životním prostředí. Mnoho pesticidů jsou také chirálními látkami a jejich bioakumulace, perzistence nebo toxicita závisí na enantiomerním složení. Proto neustále roste tlak na charakterizaci účinků obou enantiomerů. To vede k poptávce po nahrazení racemických směsí enantiomerně obohacenými, ne-li enantiomerně čistými léčivými přípravky. Separace enantiomerů je zásadní pro zajištění obecné bezpečnosti léčiv.

K získání opticky čistých enantiomerů se jeden z přístupů zaměřuje na asymetrickou syntézu enantiomerních sloučenin [96-98]. Jiný přístup využívá separaci enantiomerních směsí, konkrétně asymetrickou biotransformaci, senzory, extrakci kapalina-kapalina, chromatografii, kapilární elektroforézu nebo membránové separační procesy [99,100]. Jednou z nejdůležitějších technologií používanou pro dělení racemických směsí s vysokým rozlišením je chromatografická enantioseparace [101-107]. Z ekonomického hlediska jsou však zvláště výhodné membránové separační procesy. Kromě ekonomičtějšího kontinuálního provozu mají rovněž lepšího přenos hmoty, snadnou manipulaci a schopnost pracovat i s velkými molekulami.

Existuje mnoho membránových metod pro separace jednotlivých látek. Pro separaci kapalných racemických směsí je však velmi vhodná metoda zvaná - pertrakce. Její princip je podobný jako u kapalně extrakce: původní směs a extrakční činidlo v našem případě chirální membrána jsou v přímém kontaktu. Separační proces je založen na rozpustnosti látky - jednotlivých enantiomerů v obou fázích. V pertrakci jsou obě média navíc oddělena neporézní polymerní membránou, která zprostředkovává transport jednotlivých složek mezi nimi. Separace směsí pertrakcí je řízena různými rychlostmi membránového transportu pro každou složku směsi.

Kompozitní membrány jsou nyní nejběžnějším typem membrán pro kontinuální dělení směsí. V naší prvotní práci jsme již navrhli a úspěšně otestovali kompozitní membránu sestávající ze tří vrstev [108,109]: (1) – mikrovlákněná vrstva; (2) – nanovlákněná vrstva spojená s nosnou vrstvou laminací; (3) – vnější vrstva polymeru vzniklého polymerací chirálního monomeru a achirálních monomerů.

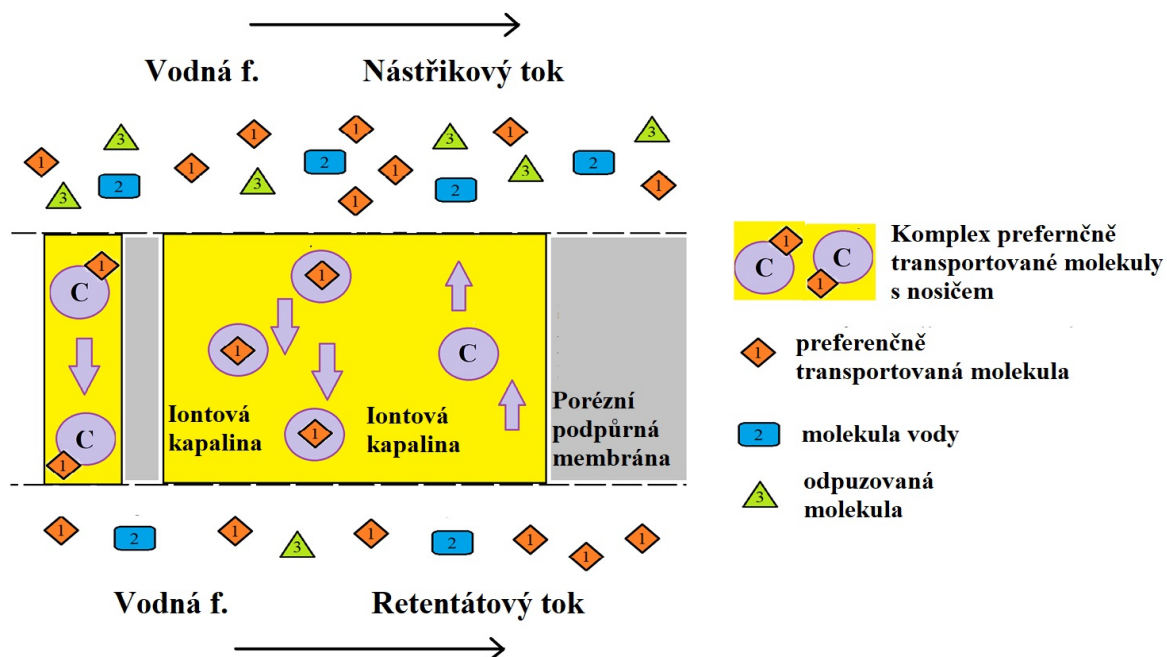
Selektivní vrstva tenkovrstvé membrány byla připravena mezifázovou polymerací dvou nemísitelných fází na porézní vrstvě nanovláken. Piperazin (PIP) a m-fenylendiamin (MPD) byly připraveny v deionizované vodě jako vodné fáze, zatímco organická fáze byla připravena rozpuštěním trimesoylchloridu (TMC) v hexanu. Taková membrána je vhodná pro odsolování a separaci iontů díky úzké velikosti pórů membrány [V37, P4].

Nalezení optimálních separačních podmínek je z experimentálního hlediska velmi časově náročné. Proto levnější a rychlejší metodou je použití moderního „experimentálního“ nástroje – molekulárních simulací [110]. V závislosti na zvoleném vstupním silovém poli (model intermolekulární interakce se specifikovanými parametry) se získané informace ze simulací pohybují od detailů struktury až po zjednodušený pohled na molekulární mechanismus, který řídí chování studovaného procesu. V současné době jsou k dispozici silová pole pro prakticky jakoukoli organickou sloučeninu na úrovni všech atomů a pro velké množství organických molekul. Pro teoretické účely, zaměřené na chápání separačních procesů na molekulární úrovni, se používají i jednodušší modely, viz např. [111-113]. Znalosti na této úrovni mohou odhalit mechanismus selektivity a mohou tak umožnit optimalizaci separačního procesu.

4.1. Mechanismus enantioseparace chirálními membránami

Vazebná afinita enantiomeru k chirálnímu selektoru je výsledkem různých intermolekulárních interakcí, včetně vodíkových vazeb, Coulombových nebo van der Waalsových interakcí a

sterických účinků. Pro separace enantiomerů byly navrženy dva mechanismy: usnadněný (viz. obr. 20) a zpožděný transport (viz. obr. 21, pravá strana) [V36].

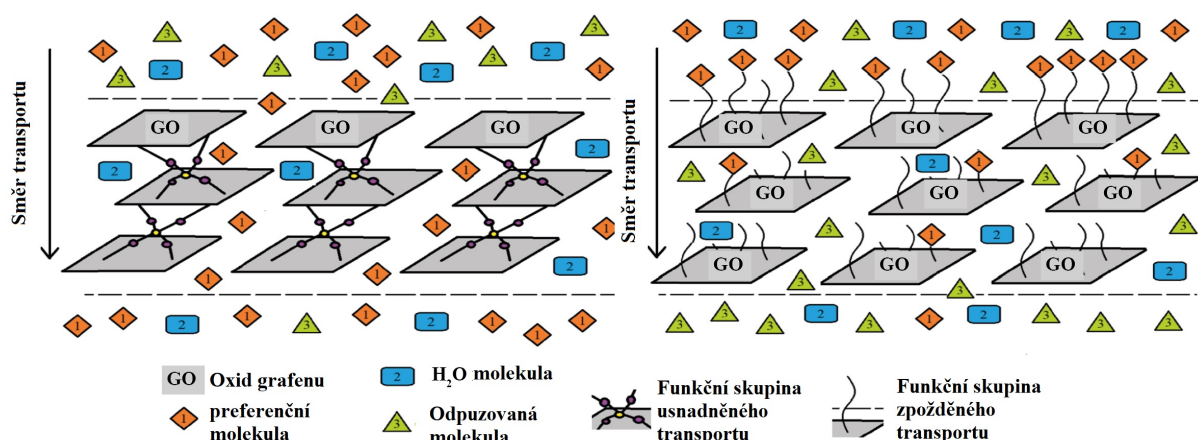


Obr. 20. Schéma usnadněného transportního mechanismu v zakotvené iontové kapalné membráně s mobilními nosiči [V36].

4.1.1. Usnadněný transport enantiomerů přes chirální membrány

Usnadněný transport je charakterizován interakcí enantiomer-membrána, která urychluje transport enantiomerů přes membrány [114]. Membrány vykazující usnadněný transport (viz. obr. 21, levá strana) jsou také známé jako difúzně-enantioselektivní membrány, protože enantioselektivita prudce klesá při zvýšení hnacích sil, jako je tlak, které vytvářejí konvektivní proudění přes membrány [115]. Na rozdíl od adsorpčně řízeného transportu v pevných membránách je pro kapalně membrány typický usnadněný transport [116, 117]. Usnadněný transport byl například pozorován při použití N-3,5-dinitrobenzoyl-L-alaninoktylesteru jako chirálního selektoru v polypropylen. Modul z dutých vláken (o délce 75 cm, tři mikroporézní polypropylenové trubičky o vnitřním průměru 5,5 mm a účinné ploše 0,04 m²) [118] byl prakticky vyzkoušen pro racemickou separaci kyseliny D-/L-mléčné a D-/L-alaninu. Enantiomerní přebytek kyseliny mléčné se zvýšil z 9,76% (po 20 hodinách) na 17,06 % (po 164 hodinách), zatímco enantiomerní přebytek alaninu se snížil z 20,00% (po 11 hodinách) na 12,06 % (po 165 hodinách). Kyselina D-/L-mléčná byla také separována pomocí chirálních pevných i zakotvených kapalných membrán [119], i když v obou případech s N-3,5-dinitrobenzoyl-L-alaninoktylesterem jako chirálním selektorem. Pevná membrána vykazovala nejvyšší enantiomerní přebytek (86,3 %) po 233 hodinách provozu, zatímco kapalná membrána podporovaná stejným chirálním selektorem dosáhla pouze 24,6% enantiomerního přebytku po 141 hodinách.

Usnadněný transport enantiomerů přes chirální membrány je obvykle rychlejší než zpožděný transport (viz. Obr. 21). Zpožděný transport je však obvykle selektivnější a je dosaženo vyššího enantiomerního přebytku.



Obr. 21. Mechanismy usnadněného a zpožděného transportu enantiomerů přes pevnou membránu oxidu grafenu [V36].

4.1.2. Zpožděný transport enantiomerů přes chirální membrány

Zpožděný transport nastává, když se jeden enantiomer váže silněji nebo má delší interakci s membránou. V důsledku toho je jeho permeace membránou pomalejší než permeace přednostně transportovaného enantiomeru (viz obr. 21, pravá strana). Jinými slovy, membrány vykazující zpožděný transport zadržují adsorbovaný enantiomer, zatímco druhý enantiomer prochází membránou snadněji díky své nižší afinitě k chirálním rozpoznávacím místům. Membrány, které spadají do této kategorie, jsou známy jako adsorpčně-enantioselektivní membrány.

Adsorpčně-enantioselektivní membrány obvykle obsahují chirální selektory [120] a obecně si zachovávají selektivitu i při zvýšení transmembránového konvektivního toku. Navíc jejich vazebná kapacita určuje jejich separační účinnost. Na základě jejich vlastností se očekává, že tyto membrány budou mít současně relativně vysoký tok a i enantioselektivitu. Z těchto důvodů mají vyšší potenciál pro průmyslovou výrobu opticky čistých sloučenin než difúzně-enantioselektivní membrány [121], a jsou proto komerčně hodnotnější.

Zpožděný transport je dobře dokumentován u enantioselektivní pevné poly(methylmethakrylátové) membrány obsahující (–)-oligo[methyl(10-pinanyl)siloxan] s povrchovou vrstvou modifikovanou D-/L-tryptofanem. U této kompozitní membrány dosáhla separace rozumného enantiomerního přebytku 86 % [122]. Membrána byla navržena tak, aby udržovala nízkou povrchovou energii a selektivně sorbovala L-izomer ze směsi enantiomerů. Pevná membrána se zlepšenou selektivitou byla také připravena síťováním alginátu sodného a chitosanu a použita k separaci směsi D-/L-tryptofanu [123] s enantiomerním přebytkem přesahujícím 98 %.

Dalším příkladem enantioselektivní pevné membrány je směs celulózy, alginátu sodného a hydroxypropyl- β -cyklodextrinu. Tato membrána dosáhla enantiomerního přebytku více než 89 % při separaci p-hydroxyfenylglycinu [124] jako chirálně aktivních center

vytvořených v prostorech mezi helikálními konformacemi celulózy a alginátu sodného. V těchto prostorech byl hydroxypropyl- β -cyklodextrin připojen k makrocyclickému kruhu a vytvořil chirální rozpoznávací povrch na membráně. Separační mechanismus byl připisován třem krokům: adsorpci, difúzi vedoucí ke specifickému transportu enantiomeru přes membránu a desorpci z druhé strany membrány. První krok adsorpce byl výsledkem specifického optického rozlišení, zatímco následující difúze závisela na koncentračním gradientu separovaného enantiomeru. Chirální selektor může být také zabudován k vnitřnímu povrchu porézních membrán z dutých vláken. Za těchto podmínek může být povrch vnitřní membrány výrazně vyšší než typický povrch kapalné membrány s rozpuštěným chirálním selektorem, [118], ale rychlost přenosu hmoty je v prvním případě nižší než v druhém.

4.2. Kvantifikace membránových separací enantiomerů

Enantioselektivní membrány vykazují různou permeabilitu pro různé enantiomery ve směsi. Zde se zaměřujeme na kapalné směsi obsahující rozpouštědlo a rozpuštěné látky reprezentované dvojicí optických izomerů. Membránová selektivita k jednotlivým optickým izomerům je obvykle vyjádřena enantiomerním přebytkem (*ee*), což je běžné měřítko čistoty používané pro chirální látky. V zásadě *ee* vyjadřuje míru, ve které směs obsahuje jeden enantiomer ve vyšším množství než druhý. Hodnota *ee* racemické směsi enantiomerů se rovná 0 %, zatímco hodnota *ee* jednoho čistého enantiomeru se rovná 100 %. Enantiomerní přebytek lze stanovit pomocí molárních zlomků enantiomerů ve směsi, jak je vyjádřeno v následující rovnici:

$$ee = |X_D - X_L| / (X_D + X_L) \times 100 \quad [\%], \quad (9)$$

kde X_D a X_L jsou molární zlomky nebo molární množství D- a L-enantiomerů v proudu, typicky v permeátu. Optimální membrána vykazuje jak vysokou propustnost, tak selektivitu, což jsou ovšem vlastnosti, které v drtivém množství případů jdou proti sobě. Z tohoto důvodu musí být materiál membrány vybrán na základě klasického kompromisu, kdy zvýšení permeability je obecně následováno snížením selektivity a naopak.

4.3. Různé typy membrán používaných na dělení enantiomerů

Nanofiltrační membrány jsou atraktivní pro různé enantiomerní separace, protože jsou relativně levné a vyrábějí se ve velkém měřítku. Dále lze nanofiltrační membrány snadno modifikovat připojením ligandu k povrchu jejich selektivní vrstvy [125]. Tyto membrány se používají při důležitých enantiomerních separacích aminokyselin a kyseliny mléčné [126,127]. K separaci racemické směsi D-/L-argininu byla použita membrána se specifickou enantioselektivitou zapříčiněnou proteinem chirálního kanálu (FhuAF4) [128]. Membránový transport byl řízen difúzí, jak se běžně provádí pro separace plynů v mikroporézních krystalických membránách, přičemž enantiomerní přebytek dosahoval 23,91 % při konverzi 52,39 %. Membrány se specifickým proteinem jako chirálním selektorem mají tedy velký potenciál pro budoucí enantiomerní separace.

Singh a kol. [129] separovali vodnou směs enantiomerů argininu a alaninu na chirální selektivní nanofiltrační (NF) membráně začleněné s S-(-)-2-acetoxypionylchloridem jako chirálním selektorem. Nosná vrstva membrány byla vyrobena z polysulfonu (PS). D-enantiomer přednostně prostupoval touto membránou a tok argininu a alaninu přes PS nosič byl více než 5krát vyšší než přes kompozitní membránu. Tento rozdíl v tocích znamená, že chirální selektor působil jako prvek omezující tok vykazující správnou selektivní funkci. Nástřikem byly vodné roztoky o koncentraci 1 g/l a transmembránové tlaky se pohybovaly v rozmezí 172 kPa až 861 kPa, což je z technologického a ekonomického hlediska rozumné. Membránové moduly nezbytné pro průmyslovou výrobu se skládaly ze čtyř permeačních cel uspořádaných v sérii. Enantiomerní přebytek byl vyšší než 90 % pro D-enantiomer jak argininu, tak alaninu. Selektivita a membránová rejekce ($R_D = \left(1 - \frac{c_{DP}}{c_{DF}}\right) \times 100$ [%]), kde c_{DP} jsou koncentrace rozpuštěné látky v roztocích permeátu a c_{DF} v nástřiku/retentátu) argininu a alaninu v rozmezí od 76 do 92 %, v závislosti na experimentálních podmínkách.

K separaci směsi enantiomerů α -aminokyselin (argininu a asparaginu) byl použit nový chirální selektivní tenký film zakotvený v nanofiltrační polysulfonové membráně [130]. Selektivní tenká vrstva o tloušťce 0,5-1,0 μm byla připravena ze směsi D-argininu, piperazinu a trimesoylchloridu. Experimenty propustnosti byly prováděny po dobu 2 až 10 hodin při tlaku 1034,21 kPa v kontinuálním režimu. Kruhová membránová deska měla účinnou plochu $1,994 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Nástřik obsahoval 5,7 mM vodné roztoky racemického argininu a asparaginu, přičemž L-arginin přednostně prostupoval kompozitní membránou v důsledku možných interakcí mezi chirálními centry přítomnými v membráně a enantiomery argininu. Složení permeátu bylo nezávislé na době experimentu (10 hodin). Toto zjištění naznačuje, že interakce membrána-rozpuštěná látka nevedly k nevratným změnám ve vlastnostech membrány a separační účinnosti. Nejvyšší enantiomerní přebytek (ee) byl >91 % pro L-arginin a >56 % pro L-asparagin v proudu permeátu.

Další zajímavý přístup uvedli Singh et al. [131], kteří studovali separaci α -aminokyselin (argininu a alaninu) reverzní osmózou. Použili enantioselektivní kompozitní nanofiltrační membránu připravenou ze směsi zinkového kovového komplexu Schiffovy báze a piperazinu s trimesoylchloridem na vrchní části polysulfonové ultrafiltrační membrány. Nástřik (5,7 mM a 11,4 mM roztoky racemického argininu a alaninu) protékal modulem při tlacích 517,1 kPa a 1034,21 kPa. D-enantiomery obou α -aminokyselin pronikaly přednostně, s enantiomerním přebytkem v retentátu pro D-arginin 54 % při použití 11,4 mM roztoku argininu při tlaku 517,1 kPa po dobu 10 hodin. Právě z připojených chirálních center Schiffova komplexu plyne především selektivita separace. Interakce mezi chirální membránou a D-argininem byly silnější než mezi chirální membránou a D-alaninem, jehož enantiomerní přebytek byl pouze 21 %. Membránová separace byla nezávislá na čase. Proto začlenění komplexu kovové Schiffovy báze vedlo ke stabilní membráně se zlepšenou enantioselektivitou.

Ingole a kol. [126] úspěšně separovali směs enantiomerů α -aminokyselin (lysin a asparagin) pomocí membrány sestávající z porézního nosiče (polysulfonová ultrafiltrační membrána) a polymerní selektivní vrstvy. Selektivní vrstva byla založena na polyamidu polymerovaném se směsí L-argininu a trimesoylchloridu. Tok asparaginu byl mírně vyšší než

tok lysinu. D-lysin prostupoval přes chirální membránu přednostně a dosáhl enantiomerního přebytku až 92 % v proudě permeátu. Nižšího enantiomerního přebytku 68 % bylo dosaženo u asparaginu. Ačkoli měla membrána menší enantioselektivitu vůči asparaginu než vůči lysinu, protože první jmenovaný je menší a jeho interakce s chirálními centry jsou slabší, transportní vlastnosti membrány se v průběhu času měnily pro enantiomery lysinu i asparaginu za konstantních experimentálních podmínek. Tato studie proto pomohla porozumět interakcím mezi chirální membránou a jednotlivými enantiomery a ukázala, že modifikace povrchu membrány zlepšují mechanickou odolnost a membránový tok, stejně jako enantioselektivitu díky preferenčním interakcím mezi chirální membránou a specifickým enantiomerem.

Nedávno naše skupina patentovala unikátní kompozitní nano&mikrovláknitou membránu vykazující enantioselektivní vlastnosti pro několik farmaceuticky zajímavých látek [P4]. Nosná vrstva byla vyrobena z polyethylen/polypropylenové dvousložkové netkané textilie/materiálu – Polyamid 6 nanovláknem. Tenkovrstvá nanokompozitní vrstva se sestávala z m-fenylendiaminu smíchaného s 1,3,5-trimesoylchloridem a (S,S)-1,2-diaminocyklohexanem. (S,S)-1,2-diaminocyklohexan zahrnuje m-fenylendiamin zreagovaný s 1,3,5-trimesoylchloridem. Poté byla vytvořena polyamidová (PA) aktivní vrstva na povrchu nanovláken PA6. Tenká vrstva PA byla navázána na vlákna v membráně působením Van der Waalsových sil. Membrána dosáhla až 99% enantioselektivity pro směs D-/L-tryptofanu [V37].

5. Souhrn a perspektivy do budoucna

Jeden z přístupů k *enantiomerním separacím* je založen na začlenění chirálních selektorů do mikroporézní pevné látky, např. zakotvených kapalných membrán [133-139], kde jsou chirální organické molekuly v kapalně formě (jako roztok nebo jako chirální kapalina) fixovány fyzikálními silami na pevnou látku. Polykarbonát (PC) jako amorfni (nekrystalický) polymer byl vybrán jako vhodný substrát pro chirální modifikaci metodou depozice atomárních vrstev (ALD). Výhodou metody ALD je vytvoření mono-vrstvy chirálního selektoru na povrchu membrány. Polykarbonát je tvořen interfaciální reakcí bisfenolu A a fosgenem. Uspořádání jednotlivých monomerů v PC promění polymerní řetězce na propletené kuličky. Velký počet benzenových kruhů způsobuje tuhost řetězců [140,141]. Tyto provázané tuhé řetězce tvoří dutiny s vhodným tvarem pro pronikání a otisk molekuly námi vybrané šablony. Jako příklad šablony jsme vybrali enantiomer (–)- α -pinenu (relativně vysoká tenze par), který jsme metodou ALD nanесли na čistou (panenskou) originální komerční PC membránu nebo na PC membránu s předem nanesenou vrstvou Al_2O_3 . Právě předem nanesená vrstva Al_2O_3 by měla usnadnit zachycení (–)- α -pinenu v pórech PC. Účinnost této povrchové modifikace byla hodnocena rozdílem v preferenční sorpci (–)- α -pinen, (+)- α -pinen a jejich racemické směsi pomocí velmi citlivých sorpčních vah. Výsledky tohoto našeho nápadu jasně ukazují mnohem vyšší sorpci (–)- α -pinenu především na membráně, která byla předem modifikována Al_2O_3 , což jasně demonstřuje přítomnost chirálního rozpoznávacího efektu [V38]. V budoucnu se chceme této metodě více věnovat a zkusit modifikovat povrchy různých membrán i jinými chirálními selektory. Jiným ze slibných konceptů *enantiomerních separací* je začlenění chirálních center

do nano- nebo mikrovláknité membrány, proto probíhá podrobnější výzkum na toto dle mého názoru velmi perspektivní téma.

Chirální látky se většinou analyzují pomocí kapalinové chromatografie s chirálními často cyklodextrinovými kolonami. Z toho jsme si vzali inspiraci a rozhodli jsme se připravit chirální membrány s deriváty cyklodextrinu obsahující dva prostorově blízké trvale kladné náboje, které by vytvořily silné iontové vazby na SO_3^- skupině u membrány Nafion®117. Ve srovnání s ostatními známými membránami se výsledné membrány snadno připravují, mají vysokou reprodukovatelnost a stabilitu a mají velký potenciál pro separaci racemických směsí. Přítomnost modifikovaného cyklodextrinu v membráně indukuje chirální prostředí, čímž se membrána stává enantioselektivní. Naše výsledky jasně ukázaly, že membrána modifikovaná cyklodextrinem se střední délkou linkeru měla nejlepší selektivitu v preferenčních sorpčních experimentech [V39]. Naše dosavadní výsledky ukazují sice poměrně pomalou kinetiku, ale věříme, že změny experimentálních podmínek (teplota sorpce, koncentrace chirálních látek či pH) mohou separaci v budoucnu urychlit. V naší nedávné práci se během preferenční sorpce D,L-tryptofanu poměr píků D-Trp:L-Trp neustále a významně zvyšoval. Nejlepší sorpční selektivita byla při použití membrány CD-DEG-MIM2 s enantiomerickým přebytkem až 44 %. Na základě této případové studie může začlenění cyklodextrinu do membrány Nafion pomocí silné elektrostatické interakce přeměnit neselektivní membrány na stabilní selektivní povrchy pro separaci racemických tryptofanových směsí. Toto nové chirální prostředí je pravděpodobně vhodné i pro jiné racemické směsi. U takto modifikovaných membrán Nafion s deriváty cyklodextrinu se uplatňuje zpožděný transportní mechanismus.

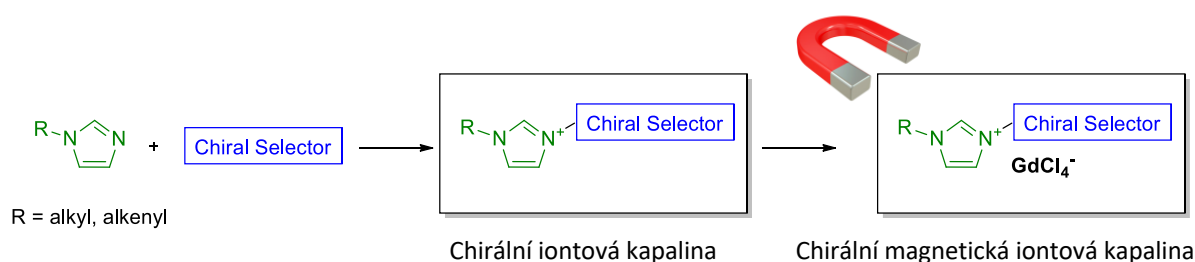
Tyto modifikované Nafion117® membrány byly později testovány metodou pertrakce při vsádkovém dělení modelové racemické směsi (D,L-tryptofan) z vody. Membrána CD-DEG-MIM2 dosáhla nejvyššího enantiomerního přebytku, a to až 44 % za 280 dní. Nanofiltrační experiment při různých přetlacích (10, 20, 30 a 40 bar), který byl proveden ve spolupráci s Imperial College v Londýně, umožnil, aby separace byla nepřetržitá, kontinuální a i mnohem rychlejší, což má potenciál pro nepřetržitou velkovýrobu enantiomerně čistých sloučenin a mohlo by ukázat cestu pro mnoho dalších komerčních aplikací, což uspokojí značnou poptávku po technikách chirální separace ve velkém měřítku. Nicméně, jak je u membránových separací časté, tak vyšší hnací síla sice zvýšila tok membránou, ale zároveň zásadně snížila selektivitu. Enantiomerní přebytek byl u nanofiltrace při přetlaku 40 bar za 80 dní jen 4 %. Snížením hnací síly a tím i snížení toku jednotlivých enantiomerů přes modifikovanou membránu by mohlo dát na druhé straně enantiomerům mnohem více času na preferenční sorpci na modifikovaném povrchu membrány a tím i zvýšení enantiomerního přebytku [V40].

Naše nedávné experimenty ve spolupráci s University Nova de Lisboa [V41] odhalily, že membránové separace vystavené vnějšímu magnetickému poli mohou proces významně změnit [V41]. V Portugalsku bylo prokázáno, že magnetické pole zvyšuje propustnost ibuprofenu a α – pinenu prostřednictvím zakotvených magnetických iontových kapalných membrán. Zvýšení propustnosti souviselo s magnetickým chováním následujících IK, které byly připraveny naší skupinou na ÚCHP AV ČR: $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ a $[\text{C}_8\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ a reagovaly na magnetické pole změnami jejich fyzikálně-chemických vlastností. Předchozí studie [142,143] ukázala, že viskozita těchto magnetických iontových

kapalin (MIK) se snižuje v přítomnosti magnetického pole. Tento efekt byl připisován magneticky indukované strukturální reorganizaci iontové sítě MIK a je spojena s nárůstem samodifuze v MIK. Stejně chování bylo zjištěno u MIK použitých v této práci analýzou magnetické závislosti jejich viskozity, protože viskozita $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]_3[\text{GdCl}_3\text{Br}_3]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ a $[\text{C}_8\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ se snížila o 20 %, 8,1 % a 6,6 %, když byla vystavena intenzitě magnetického pole 1,2 T. Transportní studie vyvinuté v této mezinárodní spolupráci však ukazují, že zvýšení propustnosti rozpuštěných látek prostřednictvím těchto zakotvených MIK nebylo pouze potvrzeno zvýšením koeficientu difuze rozpuštěné látky v MIK, ale že by mohlo také vysvětlit zvýšení rozpustnosti ibuprofenu a α -pinenu v MIK.

Experimentální poznatky představují výzvu pro simulační specialisty provést takové simulace, které by dokázaly pozorované skutečnosti vysvětlit a zároveň předpovědět výsledky experimentů, které zatím nebyly prováděny. Dosažení cíle obnáší především vývoj metodologie pro takové simulace.

Na základě našeho nedávného úspěchu v chirální separaci aminokyselin (tryptofan) s chirální kompozitní membránou [P4] máme nyní v úmyslu zvýšit účinnost separačního procesu pomocí magnetického pole. K dosažení tohoto cíle jsme navrhli a syntetizovali Trp homolog, který má ve své struktuře stabilní radikálová jednotku. Tento analyt jsme použili v procesu separace pertrakce pomocí naší chirální membrány a silného magnetického pole (obr. 22). Radikální jednotka by měla reagovat na aplikované vnější magnetické pole, čímž se zvýší transport analytu membránou. Očekává se, že chirální rozlišovací schopnost membrány bude dostatečná k dosažení vysokého obohacení enantiomerů. Obecně máme v úmyslu použít několik radikálních jednotkově značených derivátů Trp (a dalších aminokyselin), stejně jako nové chirální kompozitní membrány.



Obr. 22. Schéma přípravy chirálních magnetických iontových kapalin

Rovněž se naše skupina pokouší ve spolupráci s Ústavem chemického inženýrství na VŠCHT Praha a Ústavem organické chemie na Univerzitě Karlově zefektivnit chirální separaci pomocí elektrického pole v membránových reaktorech. Právě elektrické pole podobně jako magnetické pole má být další hnací silou separačního procesu, který zrychlí migraci jednotlivých enantiomerů z jedné strany chirální neporézní membrány na druhou.

Ohledně *separace kapalin, plynů a par* osobně vidím největší perspektivu ve třech typech membrán:

1. V novém typu úkolově specifických iontových kapalin (TSIK) může být použit jako nosič IK při usnadněných transportech permeantů v membránách. TSIK specifické pro daný úkol jsou navrženy tak, aby selektivně reagovaly s cílovými molekulami a zajistily vysokou a selektivní propustnost cílového plynu či kapaliny [144]. Koncentrace nosičů na bázi IK je vysoká a membrána může absorbovat velké množství cílového permeantu. Kromě toho není pro tyto usnadněné transportní membrány zapotřebí žádné rozpouštědlo [145].

Klíčovými faktory při výběru vhodné iontové kapaliny jsou relativně nízká viskozita (lepší pro přenos hmoty) a nízké povrchové napětí, stejně jako je důležité si vybrat molekuly bez fluoru a mírně alkalický charakter. Relativně nízká viskozita a povrchové napětí jsou základními předpoklady pro snadnou přípravu membrány. Pro potenciální aplikace v průmyslových separačních procesech je fluor nežádoucí z důvodů ochrany životního prostředí. Mírně alkalický charakter může navíc zvýšit rozpustnost kyselých plynů SO_2 , CO_2 , NO_x v iontové kapalině, což je vysoce žádoucí při čištění pomocí TSIK například průmyslových spalin ze vzduchu.

2. Membrány metal-organické sítě (MOF). MOF jsou multidimenzionální porézní struktury skládající se z kovového kationtu nebo kovového klastru koordinovaného s organickými ligandy [146]. Díky svým mimořádným vlastnostem, jako je vysoká povrchová plocha (až $10\,000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), ultra vysoká pórovitost, malá hustota, velká rozmanitost velikostí pórů (3-100 Å), dobrá tepelná stabilita (až $500\text{ }^\circ\text{C}$) a možnosti modifikace (během a po syntéze) [146], jsou membrány MOF stále atraktivnější při separaci kapalin, plynů a par [147]. V průmyslovém měřítku se v současné době používají k separaci plynných směsí pouze polymerní membrány [148]. V ideálním případě by se dobrá polymerní membrána měla vyznačovat vysokou propustností a vysokou selektivitou. Robeson však prokázal existenci kompromisu mezi propustností a selektivitou (membrána s vysokou selektivitou se vyznačuje nízkou propustností a membrána s vysokou propustností vykazuje nízkou selektivitu) [149]. Od té doby bylo k překonání tohoto kompromisu mezi propustností a selektivitou použito několik přístupů, včetně MOF. Obecně jsou k dispozici dva typy membrán MOF: i) čisté MOF a ii) membrány se smíšenou maticí (MMM) obsahující organickou maticí a částice MOF [147].

Bez ohledu na tyto slibné výsledky (dostatečná selektivita a propustnost) je příprava vhodných, perfektně čistých MOF membrán stále velmi náročná. Za prvé, ne všechny MOF mohou být vybrány jako selektivní vrstva, protože některé z nich vytvářejí drobné krystaly, které zabraňují tvorbě souvislé vrstvy. Za druhé, MOF membrány jsou vyráběny na podpůrných materiálech, např. oxid křemičitý, zeolity, grafit a oxid hlinitý charakterizované dobrou tepelnou stabilitou; jejich křehkost a nedostatečná flexibilita však výrazně omezily další aplikace. A konečně, slabá přilnavost mezi částicemi MOF a porézní podporou může vést k oddělení porézní podpory, čímž se vytvoří neselektivní membrána [148]. Vzhledem k tomu, že příprava čistých MOF membrán je komplikovaný a nákladný proces, vědci představili jiné řešení, tj. Membrány se smíšenou maticí (MMM). Ačkoli většina MOF jsou mikrokryalické prášky, MOF mohou být homogenně rozptýleny v polymerní maticí generující MMM. Plnivo MOF může snížit rychlost plastifikace, čímž se zvýší transport a separace membrán obsahujících MOF [148]. Tyto membrány jsou navíc mnohem stabilnější

než čisté MOF membrány a nevyžadují žádné nákladné podpory, čímž se dá obejít potřeba udržovat vysoce reprodukovatelnou syntézu.

MMM mají potenciál překonat omezení polymerních membrán pro separaci tekutin zlepšením propustnosti i selektivity. MMM kombinují výhody levných polymerních membrán s vysokým separačním výkonem plniv. Kromě toho jsou MOF více kompatibilní s polymery než anorganická plniva. Příprava dobrých MMM však vyžaduje vhodný výběr polymeru a plniva a homogenní rozptýlení plniv v polymerní matici. Při separaci tekutin se běžně používají dva typy polymerů: kaučukovité a skelné polymery. Kaučukovité polymery poskytují dobrou disperzi částic MOF díky vysoké mobilitě polymerních řetězců, čímž vytvářejí stabilní a neporézní membrány. U skelných polymerů s tuhou řetězovou strukturou membrány MMM založené na tomto typu polymeru často obsahují dutiny. V důsledku tohoto začlenění částic MOF nejen zvyšuje transportní a separační vlastnosti membrány, ale také pomáhá překonat problém bobtnání polymerního řetězce [148].

3. Membrány s vnitřní mikroporozitou (PIM) mají velmi velký volný objem a to díky asociacím mezi polymerními řetězci. PIM-1 byla první PIM membrána uváděná v literatuře [150]. Od té doby byly PIM-1 dále modifikovány na PIM-2, PIM-3 a tak dále se stále lepšími separačními a permeačními vlastnostmi. PIM membrány nové generace se liší od původních PIM-1 ve svých strukturách a substituentech. Ve spolupráci s našimi partnery z University of Manchester a z University of Edinburgh zaměříme náš budoucí výzkum na nové typy PIM membrán s maximální účinností pro čištění spalín ze vzduchu nebo čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu což je nyní velmi aktuální a důležité téma. Propustnost nečistot ze spalín při zachování dobré selektivity je obvykle u PIM membrán mnohem vyšší než u klasických polymerů. Přítomnost polárních skupin v PIM membránách zlepšuje afinitu membrány k polárním plynům v důsledku intermolekulárních interakcí. Vyšší tuhost polymerních řetězců může zvýšit volný objem v membráně [150]. Membrány PIM lze použít pro vlhký nástrík, protože spaliny obvykle obsahují významné množství vodní páry [V34]. Naproti tomu mnoho nových membránových materiálů bylo testováno pouze se suchým nástríkem a mohou být citlivé na vlhkost. Náš budoucí výzkum bude zahrnovat experimentální studium membrán vystavených vícesložkovým směsím vstupních plynů představujících skutečné spaliny. Studie bude prováděna v ustáleném stavu po dostatečně dlouhou dobu s ohledem na dobře známý problém stárnutí PIM membrán [V14].

Všechny tři výše zmiňované typy membrán je možné úspěšně také použít u pertrakcí případně pervaporací (u těkavých látek), kde vidím osobně jako velmi perspektivní oblast výzkumu odstraňování léčiv a hormonů z odpadních vod, které stále více především ve velkých městech zamožují řeky a tím dále kontaminují okolní životní prostředí.

Nejen z výše uvedeného vyplývá, že membránové separační procesy se i v budoucnu budou těšit zvýšenému zájmu průmyslu, protože jsou mj. schopny zajistit relativně levnou a hlavně kontinuální a bezpečnou separaci směsí kapalin, plynů a par a mají potenciál se stát účinným nástrojem pro dělení racemických směsí.

Příloha I.

6.1. Seznam komentovaných publikací

- V1. Gaálová, J., Vojtek, L., Lasnier, S., Tadic, T., Sýkora, J., Izák, P., Separation of Trimethyl Borate from a Liquid Mixture by Pervaporation. *Chemical Engineering & Technology*. 42(4), 769-773 (2019).
- V2. Izák P., Schwarz K., Ruth W., Bahl H., Kragl U., Increased Productivity of *Clostridium Acetobutylicum* Fermentation of Acetone, Butanol, and Ethanol by Pervaporation through Supported Ionic Liquid Membrane. *App. Microbiol. Biotechnol.* 78(4), 597-602 (2008).
- V3. Izák P., Köckerling M., Kragl U.: Stability and Selectivity of a Multiphase Membrane, Consisting of a Dimethylpolysiloxane on Ionic Liquid, Used in the Separation of Solutes from Aqueous Mixtures by Pervaporation. *Green Chem.* 8(11), 947-948 (2006).
- V4. Izák P., Ruth W., Fei Z., Dyson J.P., Kragl U.: Selective Removal of Acetone and Butan-1-ol from Water with Supported Ionic Liquid–Polydimethylsiloxane Membrane by Pervaporation. *Chem. Eng. J.* 139(2), 318-321 (2008).
- V5. Kohoutová M., Sikora A., Hovorka Š., Randová A., Schauer J., Tišma J., Setničková K., Petříčkovič R., Guernik S., Greenspoon N., Izák P.: Influence of Ionic Liquid Content on Properties of Dense Polymer Membranes. *Eur. Polym. J.* 45(3), 813-819 (2009).
- V6. Vopička O., Hynek V., Friess K., Izák P.: Blended Silicone-Ionic Liquid Membranes: Transport Properties of Butan-1-ol Vapor. *Eur. Polym. J.* 46(1), 123-128 (2010).
- V7. Izák P., Hovorka Š., Bartovský T., Bartovská L., Crespo J.G.: Swelling of Polymeric Membranes in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Membr. Sci.* 296(1-2), 131-138 (2007).
- V8. Randová A., Hovorka Š., Izák P., Bartovská L.: Swelling of Nafion in Methanol–Water–Inorganic Salt Ternary Mixtures. *J. Electroanal. Chem.* 616(1-2), 117–121 (2008).
- V9. Randová A., Bartovská L., Hovorka Š., Friess K., Izák P.: The Membranes (Nafion and LDPE) in Binary Liquid Mixtures Benzene + Methanol - Sorption and Swelling. *Eur. Polym. J.* 45(10), 2895-2901 (2009).
- V10. Randová A., Bartovská L., Hovorka Š., Poloncarzová M., Kolská Z., Izák P.: Application of the Group Contribution Approach to Nafion Swelling. *J. Appl. Polym. Sci.* 111(4), 1745-1750 (2009).
- V11. Izák P., Godinho M.H., Brogueira P., Figueirinhas J.L., Crespo J.G.: 3D Topography Design of Membranes for Enhanced Mass Transport. (Eng) *J. Membr. Sci.* 321(2), 337–343 (2008).
- V12. Izák P., Mateus N.M.M., Afonso C.A.M., Crespo J.G.: Enhanced Esterification Conversion in a Room Temperature Ionic Liquid by Integrated Water Removal with Pervaporation. *Sep. Purif. Technol.* 41(2), 141-145 (2005).
- V13. Izák P., Bartovská L., Friess K., Šípek M., Uchytíl P.: Comparison of Various Models for Transport of Binary Mixtures through Dense Polymer Membrane. *J. Polym.* 44(9), 2679-2687 (2003).

- V14. Žák, M., Klepic, M., Červenková-Štastná, L., Sedláková, Z., Vychodilová, H., Hovorka, Š., Friess, K., Randová, A., Brožová, L., Jansen, J.C., Khdayyer, M.R., Budd, P.M., Izák, P. Selective removal of butanol from aqueous solution by pervaporation with a PIM-1 membrane and membrane aging (2015) *Separation and Purification Technology*, 151, 108-114.
- V15. Jansen J.C., Friess K., Clarizia G., Schauer J., Izák P.: High Ionic Liquid Content Polymeric Gel Membranes: Preparation and Performance. *Macromolecules* 44(1), 39-45 (2011).
- V16. Bernardo P., Jansen J.C., Bazzarelli F., Taselli F., Fuoco A., Friess K., Izák P., Jarmarová V., Kačírková M., Clarizia G.: Gas Transport Properties of PEBAX®/Room Temperature Ionic Liquid Gel Membranes. *Sep. Purif. Technol.* 97(SI), 73-82 (2012).
- V17. Jansen J.C., Clarizia G., Bernardo P., Bazzarelli F., Friess K., Randová A., Schauer J., Kubička D., Kačírková M., Izák P.: Gas Transport Properties and Pervaporation Performance of Fluoropolymer Gel Membranes Based on Pure and Mixed Ionic Liquids. *Sep. Purif. Technol.* 109, 87-97 (2013).
- V18. 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(trifluoromethyl-sulphonyl)imide *Chemical Papers*, 68 (12), 1739-1746. (2014).
- V19. Jansen J.C., Clarizia G., Bernardo P., Bazzarelli F., Friess K., Randová A., Schauer J., Kubička D., Kačírková M., Izák P.: Gas Transport Properties and Pervaporation Performance of Fluoropolymer Gel Membranes Based on Pure and Mixed Ionic Liquids. *Sep. Purif. Technol.* 109, 87-97 (2013).
- V20. Kárászová M., Šimčík M., Friess K., Randová A., Jansen J.C., Růžicka M., Sedláková Z., Izák P.: Comparison of Theoretical and Experimental Mass Transfer Coefficients of Gases in Supported Ionic Liquid Membranes. *Separation and Purification Technology*, 118, 255–263 (2013).
- V21. Kárászová, M., Kačírková, M., Friess, K., Izák, P. Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids: A review *Separation and Purification Technology*, 132, 93-101 (2014).
- V22. Izák, P., Bobbink, F.D., Hulla, M., Klepic, M., Friess, K., Hovorka, Š., Dyson, P.J. Catalytic Ionic-Liquid Membranes: The Convergence of Ionic-Liquid Catalysis and Ionic-Liquid Membrane Separation Technologies *ChemPlusChem*, 83 (1), 7-18 (2018).
- V23. Kárászová, M., Sedláková, Z., Friess, K., Izák, P. Effective permeability of binary mixture of carbon dioxide and methane and pre-dried raw biogas in supported ionic liquid membranes. *Separation and Purification Technology*, 153, 14-18 (2015) .
- V24. Klepić, M., Setničková, K., Lanč, M., Žák, M., Izák, P., Dendisová, M., Fuoco, A., Jansen, J.C., Friess, K. Permeation and sorption properties of CO₂-selective blend membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) and 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([EMIM][DCA]) ionic liquid for effective CO₂/H₂ separation. *Journal of Membrane Science*. 597, 117623 (2020).

- V25. Klepić, M., Fuoco, A., Monteleone, M., Esposito, E., Friess, K., Petrusová, Z., Izák, P., Jansen, J.C. Tailoring the Thermal and Mechanical Properties of PolyActive™ Poly(Ether-Ester) Multiblock Copolymers Via Blending with CO₂-Phylic Ionic Liquid. *Polymers*. 12(4), 890 (2020).
- V26. Sedláková, Z., Clarizia, G., Bernardo, P., Jansen, J.C., Slobodian, P., Svoboda, P., Kárászová, M., Friess, K., Izak, P. Carbon nanotube- and carbon fiber-reinforcement of ethylene-octene copolymer membranes for gas and vapor separation (2014) *Membranes*, 4 (1), pp. 20-39.
- V27. Poloncarzová M., Vejražka J., Veselý V., Izák P.: Effective Purification of Biogas by Condensing-Liquid Membrane. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 50(3), 669-671 (2011).
- V28. Kárászová M., Vejražka J., Veselý V., Friess K., Randová A., Hejtmánek V., Brabec L., Izák P.: A Water-Swollen Thin Film Composite Membrane for Effective Upgrading of Raw Biogas by Methane. *Sep. Purif. Technol.* 89, 212-216 (2012).
- V29. Dolejš P., Poštulka V., Sedláková Z., Jandová V., Vejražka J., Esposito E., Jansen J.C., Izák P., Simultaneous Hydrogen Sulphide and Carbon Dioxide Removal from Biogas by Water-swollen Reverse Osmosis Membrane, *Sep. Purif. Technol.* 131, 108-116 (2014).
- V30. Žitková, A., Kárászová, M., Stanovský, P., Vejražka, J., Izák, P., Application of Water-Swollen Thin-Film Composite Membrane in Flue Gas Purification *Chemical Engineering and Technology*, 42 (6), 1304-1309 (2019).
- V31. Slepíčka, P., Setničková, K., Petrusová, Z., Slepíčková Kasálková, N., Kolská, Z., Siegel, J., Jansen, J.C., Esposito, E., Fuoco, A., Švorčík, V., Izák, P., The influence of surface treatment and activation of thin film composite membranes with plasma discharge and determination of their physicochemical properties *Separation and Purification Technology*, 220, 52-60 (2019).
- V32. Stanovský P., Benkocká M., Kolská Z., Šimčík M., Slepíčka P., Švorčík V., Friess K., Ruzicka M. C., Izak P., Permeability enhancement of chemically modified and grafted polyamide layer of thin-film composite membranes for biogas upgrading, *Journal of Membrane Science*, 641, 119890 (2022).
- V33. Simcik, M., Ruzicka, M.C., Karaszova, M., Sedlakova, Z., Vejrazka, J., Vesely, M., Capek, P., Friess, K., Izak, P., Polyamide thin-film composite membranes for potential raw biogas purification: Experiments and modeling *Separation and Purification Technology*, 167, 163-173 (2016).
- V34. Stanovsky, P., Zitkova, A., Karaszova, M., Šyc, M., Jansen, J.C., Comesaña Gándara, B., McKeown, N., Izak, P., Flue gas purification with membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-TMN-Trip *Separation and Purification Technology*, 242, 116814 (2020).
- V35. Stanovsky, P., Karaszova, M., Petrusova, Z., Monteleone, M., Jansen, J.C., Comesaña-Gándara, B., McKeown, N.B., Izak, P., Upgrading of raw biogas using membranes based on the ultrapermeable polymer of intrinsic microporosity PIM-TMN-Trip *Journal of Membrane Science*, 618, 118694 (2021).

- V36. Petrusová, Z., Slouka, Z., Vobecká, L., Polezhaev, P., Hasal, P., Přibyl, M., Izák, P., Microreaction and membrane technologies for continuous single-enantiomer production: A review. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 1-49 (2021).
- V37. Gaálová, J., Yalcinkaya, F., Cuřínová, P., Kohout, M., Yalcinkaya, B., Koštejn, M., Jirsák, J., Stibor, I., Bara, J.E., Van der Bruggen, B., Izák, P., Separation of racemic compound by nanofibrous composite membranes with chiral selector, *Journal of Membrane Science*, 596, 117728 (2020).
- V38. Brozova, L., Zazpe, R., Otmar, M., Prikryl, J., Bulanek, R., Zitka, J., Kova, S.K., Izak, P., Macak, J.M. Chiral templating of polycarbonate membranes by pinene using the modified atomic layer deposition approach, *Langmuir*, 36 (42), 12723-12734 (2020).
- V39. Gaálová, J., Michel, M., Bourassi, M., Ladewig, B.P., Kasal, P., Jindřich, J., Izák, P. Nafion membranes modified by cationic cyclodextrin derivatives for enantioselective separation (2021) *Separation and Purification Technology*, 266, art. no. 118538.
- V40. Kasal, P., Michel, M., Gaálová, J., Cuřínová, P., Izák, P., Dian, J., Jindřich, J. Chiral Nafion membranes prepared by strong electrostatic binding of multiply positively charged β - cyclodextrin derivatives for tryptophan racemic mixtures' separation (2021) *Materials Today Communications*, 27, art. no. 102234.
- V41. Daniel, C.I., Rubio, A.M., Sebastião, P.J., Afonso, C.A.M., Storch, J., Izák, P., Portugal, C.A.M., Crespo, J.G. Magnetic modulation of the transport of organophilic solutes through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (2016) *Journal of Membrane Science*, 505, pp. 36-43.

6.2. Seznam komentovaných patentů

- P1. Izák P., Kragl U., Köckerling M.; "Multiphase membrane"; University of Rostock, Germany. (2006) DE 10 2006 024 397 B3.
- P2. Izák P., Kárászová M., Vejražka J.: "A Process for Enriching Biogas from Sewerage Plants or Agricultural Basic Industries in Methane and an Apparatus for Carrying Out the Same". (2013) EP2576010-A2
- P3. Izák P., Poloncarzova M., Vejražka J.: "The method and apparatus for gas mixture separation". (2010) CZ303107.
- P4. Gaálová, J., Yalcinkaya, F., Kohout, M., Cuřínová, P., Stibor, I., Izák, P.: "Kompozitní chirální membrána, způsob její přípravy a způsob obohacování směsí enantiomerů". (2020) CZ 308513.

6.3. Literatura použitá v této habilitační práci

1. Palatý Z. *et. al.* Membránové procesy. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, (2012)
2. US Department of Energy Report. *Materials for separation technology: Energy and emission reduction opportunities*, http://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/imf/pdfs/separationsreport.pdf; (2004).
3. Drioli E., Giorno L., Fontananova E., *Eds.*: Comprehensive Membrane Science and Engineering 2nd Edition, pp. 165-172, Elsevier, (2017).
4. Pettersen T., Lien K.M.: *A new robust design model for gas separating membrane modules, based on analogy with counter-current heat exchangers*. Computers & Chem. Eng. (1994), **18 (5)**, 427–439.
5. Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, (1998).
6. Börjesson J., Karlsson H.O.E., Trägårdh G., J. Membr. Sci., (1996) **119(2)**: p. 229.
7. Bengtsson E., Tragardh G., Hallstrom B., Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie (1992) **25(1)**: p. 29.
8. Izák P., Kárászová M. *Pervaporace*. In: Membránové procesy (Zdeněk Palatý, Ed.). Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, (2012). p. 231.
9. Rautenbach R., Albrecht R.: Membrane Processes, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, (1989).
10. Huang R.Y.M.: *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, N.Y., Tokio, (1992).
11. Crespo J.G., Bøddeker K.W., Membrane Processes in Separation and Purification, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1994): p. 165
12. Kröckel J., Kragl U., Chem. Eng. Technol., (2003) **26**: p. 1166.
13. Branco LC., Crespo JG., Afonso CAM., J. Chem. Eur. (2002) **8**: p. 3865.
14. Fortunato R., Afonso CAM., Reis MAM., Crespo JG., J. Membr. Sci. (2004) **242**: p. 197.
15. Afonso CAM., Crespo JG., *Green Separation Processes*, Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
16. Heintz A., J. Chem. Thermodynamics, (2005) **37**: p. 525.
17. Küppers T., Bernhardt E., Willner H., Rohm H. W., Köckerling M., Inorg. Chem., (2005) **44**: p. 1015.
18. Welz-Biermann U., Ignatzev N., Bernhardt E., Finze M., Willner H., WO 2004/072089 A1, Merck Patent KGaA, Germany, (2004).
19. Rose A.H., Industrial Microbiology, Butterworths, London, (1961): p. 160.
20. Bahl H., Andersch W., Gottschalk G., Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. **15** (1982): p. 201.
21. Durre P., Appl. Microbiol. Biotechnol. **49** (1998): p. 639.
22. Qureshi N., Maddox I.S., Food Bioproducts Process. **83** (2005): p. 43.
23. Bahl H., Andersch W., Gottschalk G., Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. **17(73)** (1983): p. 201.

24. Crank J., *The Mathematic of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1975).
25. Crank J. and Park GS., *Diffusion in Polymers*, Academia Press, London, (1968).
26. Zeng Ch., Li J., Li P., Chen T., Lin Y., Wang D., et al. Chem. Eng. Sci. (2006) **61**: p. 1892.
27. Neogi P., Kim M., Yang Y. *Diffusion in solids under strain, with emphasis on polymer membranes*. AIChE J. (1986) **32**: p. 1146.
28. Billmeyer Jr. FW., *Textbook of Polymer Science*, J. Wiley & Sons, New York, (1984).
29. Tanaka T., Fillmore DJ., J. Chem. Phys. (1979) **70**: p. 1214.
30. Freemantle M., *New Horizons for Ionic Liquids*, C&EN, (2001): p. 21.
31. Schafer T., Rodrigues CM., Afonso CAM., Crespo JG., Chem. Commun. (2001) **17**: p. 1622.
32. Teixeira P., Trindade AC., Godinho MH., Azeredo J., Oliveira R., Fonseca JG., Biomater. Sci. Polym. Edn. (2006) **17**: p. 239.
33. Lipnizki F., Field RW., Ten P., J. Membr. Sci., (1999) **153(2)**: p. 183.
34. Dupont J., Consorti CS., Suarez PAZ., Souza RF., Fulmer SL., Richardson DP., Smith TE., Wolff S., Org. Synth. (2002) **79**: p. 236.
35. Liu F., Liu L., Feng X., *Sep. Pur. Tech.* (2005) **42(3)**: p. 273.
36. Graham T., *On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa*. Philosophical Magazine, **32** (1866) 401-420.
37. Castel, C., Bounaceur, R., & Favre, E., Journal of Membrane Science and Research, (2020), **6(3)**, 295–303.
38. von Wroblewski S., Wied. Annln. Phys., **8** (1879) 29.
39. Wijmans J. G. and Baker R. W., J. Membr. Sci., **107** (1995) 1–21.
40. Cohen K., *Theory of isotope separation*, Mc Graw Hill, New York, (1951)
41. King J.C. *Separation & purification: critical needs and opportunities*. Washington, D.C.: National Academy Press: Board on Chemical Sciences and Technology, Washington, (1987)
42. Baker R. W., Low B. T., *Gas Separation Membrane Materials: A Perspective*, Macromolecules, **47** (2014) 6999–7013.
43. Schell W. J. J.: *Commercial applications for gas permeation membrane systems*. J. Membr. Sci. (1985), **22**, 217–224.
44. Spillman R. W.: *Economics of gas separation membrane processes*. Chem. Eng. Prog. (1989), **1**, 41–62.
45. Lüdtke O., Behling R. D., Ohlrogge K. J.: *Concentration polarization in gas permeation*. J. Membr. Sci. (1998), **146 (2)**, 145–157.
46. Ye X., LeVan D. J.: *Water transport properties of Nafion membranes: Part I. Single-tube membrane module for air drying*. J. Membr. Sci. (2003), **221**, 147–161.
47. Peterson E. S., Stone M. L.: *Helium separation properties of phosphazene polymer membranes*. J. Membr. Sci. (1994), **86**, 57–65.
48. Bhide B. D., Stern S. A. J.: *A new evaluation of membrane processes for the oxygen-enrichment of air. I. Identification of optimum operating conditions and process configuration*. J. Membr. Sci. (1991), **62**, 13–35.

49. Li Y., Duchateau E.: *Process and System for Selective Abatement of Reactive Gases and Recovery of Perfluorocompound Gases*. US Pat. 5,759,237.
50. Agrinier P., Roizard D., Ruiz Lopez M., Favre E.: *Permeation selectivity of gaseous isotopes through dense polymers: Peculiar behavior of the hydrogen isotopes*. J. Membr. Sci. (2008), **318**, 373–378.
51. Van der Sluis J. P., Hendriks C. A., Blok K.: *Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases*. Energy Conv. Manag. (1992), **33(5-8)**, 429–436.
52. Ho M. T., Allinson G. W., Wiley D. E.: *Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption*. Ind. Eng. Chem. Res. (2008), **47**, 1562–1568.
53. Naylor R. W., Backer P. O.: *Enrichment calculations in gaseous diffusion: Large separation factor*, AIChE J. (1955), **1**, 95–99.
54. Shindo Y., Hakuta T., Yoshitome H., Inoue H.: *Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation*. Sep. Sci. Technol. (1985), **20**, 445–459.
55. Zolanz R., Fleming G. K.: *Gas Permeation Applications*. In Membrane Handbook; Ho, W. S., Sirkar, K. K., Eds.; Van Nostrand Reinhold: pp. 17–85, New York, (1992).
56. Jonsson G.: *Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review*. Environ. Toxicol. Pharmacol. (2010), **30(3)**, 224–44.
57. Sanders D. F., Smith Z. P., Guo R., Robeson L. M., McGrath J. E., Paul D. R., Freeman B. D.: *Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future : A review*. Polymer. (2013) **54(18)**, 4729–4761.
58. Bruschke H., *Industrial application of membrane separation processes*, Pure & App. Chem., Vol. **67**, (1995) No. 6, pp. 993-1002,
59. Bara J.E., Lessmann S., Gabriel CJ., Hatakeyama, ES., Noble RD.; Gin DL., Ind. Eng. Chem. Res. (2007) **46**: p. 5397.
60. Bara J.E., Hatakeyama SE., Gin DL., Noble RD., Polym. Adv. Technol. (2008) **19**: p. 1415.
61. Hiltner A., *Gelation Properties of Polymer Solutions*. In Polymer Handbook, 4th ed.; Brandrup J., Immergut, EH., Grulke, EA., Eds.; John Wiley & Sons: New York, (1999); Chapter 7.
62. Car A., Stropnik C., Yave W., Peinemann KV., J. Membr. Sci. (2008) **307**: p. 88.
63. Lin H., Van Wagner E., Freeman BD., Toy LG., Gupta RP., Science (2006) **311(5761)**: p. 639.
64. Merkel TC., Lin H., Wei X., Baker R., J. Membr. Sci. (2010) **359 (1-2)**: p. 126.
65. Robeson LM., J. Membr. Sci. (2008) **320**: p. 390.
66. Branco LC., Crespo JG., Afonso CAM., Chem. Eur. J. (2002) **8**: p. 3865.
67. Scovazzo P., Havard D., McShea M., Mixon S., Morgan D., J. Membr. Sci. (2009) **41**: p. 327.
68. Bara JE., Lessmann S., Gabriel CJ., Hatakeyama ES., Noble RD., Gin DL., Ind. Eng. Chem. Res., (2007) **46**: p. 5397.
69. Bara JE., Hatakeyama SE., Gin DL., Noble RD., Polym. Adv. Technol., (2008) **19**: p. 1415.

70. Yoo S., Won J., Kang SW., Kang YS., Nagase S., J. Membr. Sci., (2010) **363**: p. 72.
71. Ueki T., Watanabe M., Macromolecules (2008) **41**: p. 3739.
72. Hua X., Jianbin T., Blasig A., Youqing S., Radosz M., J. Membr. Sci., (2006) **281**: p. 130.
73. Bara JE., Gabriel CJ., Hatakeyama ES., Carlisle TK., J. Membr. Sci., (2008) **321**: p. 3.
74. Scovazzo P., Havard D., McShea M., Mixon S., Morgan D., J. Membr. Sci., (2009) **327**: p. 41.
75. Harasimowicz M., Orluk P., Zakrzewska-Trznadel G., Chmielewski AG., J. Hazard. Mater., (2007) **144**: p. 698.
76. Kárászová M., PhD theses, Institute of Chemical Technology in Prague, (2012) p. 83.
77. Lens P., Lens PNL., Pol LH., Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering. IWA Publishing, (2000) p.134.
78. Swaidan R., Ghanem B., Pinnau I., ACS Macro Lett. **4** (2015) 947–951.
79. Rose I., Bezzu C.G., Carta M., Comesana-Gandara B., Lasseuguette E., Ferrari M.C., Bernardo P., Clarizia G., Fuoco A., Jansen J.C., Hart K.E., Liyana-Arachchi T.P., Colina C.M., McKeown N.B., Nat. Mater. **16** (2017) 932–937.
80. Benito J., Vidal J., Sanchez-Lainez J., Zornoza B., Tellez C., Martin S., Msayib K.J., Comesana-Gandara B., McKeown N.B., Coronas J., Gascon I., J. Colloid Interface Sci. **536** (2019) 474–482.
81. Bezzu C.G., Carta M., Ferrari M.-C., Jansen J.C., Monteleone M., Esposito E., Fuoco A., Hart K., Liyana-Arachchi T.P., Colina C.M., McKeown N.B., J. Mater. Chem. A **6** (2018) 10507–10514.
82. Fuoco A., Comesana-Gandara B., Longo M., Esposito E., Monteleone M., Rose I., Bezzu C.G., Carta M., McKeown N.B., Jansen J.C., ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (2018) 36475–36482.
83. Rose I., Carta M., Malpass-Evans R., Ferrari M.-C., Bernardo P., Clarizia G., Jansen J.C., McKeown N.B., ACS Macro Lett. **4** (2015) 912–915.
84. Swaidan R., Al-Saeedi M., Ghanem B., Litwiller E., Pinnau I., Macromolecules **47** (2014) 5104–5114.
85. Comesaña-Gándara B., Chen J., Bezzu C.G., Carta M., Rose I., Ferrari M.-C., Esposito E., Fuoco A., Jansen J.C., McKeown N.B., Energy Environ. Sci. (2019).
86. Wang Y., Ma X., Ghanem B.S., Alghunaimi F., Pinnau I., Han Y., *Polymers of intrinsic microporosity for energy-intensive membrane-based gas separations*, Materials Today Nano **3** 69–95 (2018).
87. Evans Christopher H., et al., Human Gene Therapy **7** (10) 1261-1280 (1996).
88. Tsai RK, Lee YH., Ocul J.. Pharmacol. Ther. (1997) **13(5)**:473-477.
89. Vargesson N., Birth Defects Res. C. Embryo Today. (2015);**105(2)**:140-156.
90. Nicholson JS., Arch Int Pharmacodyn Ther. (1969); **178**: 115-129.
91. Burke WJ, Kratochvil CJ., Prim. Care Companion J. Clin. Psychiatry. (2002);**4(1)**:20-24.
92. Ignarro, L.J. (2008), Nebivolol. Cardiovascular Therapeutics, 26: 115-134.
93. Cunha LC, Gondim FA, de Paola AA, Barros IC, Santos SR., Boll Chim Farm. (2002) **141(1)**:45-51. PMID: 12064057.

94. Kean WF, Lock CJ, Rischke J, Butt R, Buchanan WW, Howard-Lock H., J. Pharm. Sci. (1989);**78(4)**:324-7.
95. Dorszewska J, Predecki M, Lianeri M, Kozubski W. Curr. Genomics. (2014);**15(1)**:11-17.
96. Calcaterra, A.; D'Acquarica I., J. Pharm. Biomed. Anal. (2018), **147**, 323.
97. Smith, S.W., Toxicol Sci. (2009), **110**, 4.
98. Reddy, I.K.; Mehvar, R., Chirality in Drug Design and Development. CRC Press: (2004).
99. Zhou, Y.; et al., Environment International (2018), **121**, 523.
100. Nag, A., Asymmetric Synthesis of Drugs and Natural Products. CRC Press: (2018).
101. Xue, Y.-P.; Cao, C.-H.; Zheng, Y.-G., Chemical Society Reviews (2018) **47**, (4), 1516.
102. Hölzl-Hobmeier, A.; et al., Nature (2018), **564**, (7735), 240.
103. Agranat, I.; Caner, H.; Caldwell, J., Nature Reviews Drug Discovery (2002), **1**, 753.
104. Lorenz, H.; Seidel-Morgenstern, A., Angewandte Chemie Int. Edition (2014), **53**, (5), 1218.
105. Shen, J.; Okamoto, Y., Chemical Reviews (2016), **116**, (3), 1094-1138.
106. Huang, X.-Y.; Pei, D.; Liu, J.-F.; Di, D.-L., J. of Chromatography A (2018), **1531**, 1-12.
107. Candelaria, L.; et al., Scientific Reports (2018), **8**, (1), 14747.
108. Yalcinkaya, B.; Yalcinkaya, F.; Chaloupek, J., Desalination and Water Treatment (2017), **59**, 19.
109. Yalcinkaya, B.; Yalcinkaya, F.; Chaloupek, J., Journal of Nanomaterials (2016), 12.
110. Frenkel, D.; Smit B., Understanding Molecular Simulation, Academic Press (2002).
111. Szabelski, P.; Sholl D.S., J. Chem. Phys. B **126**, (2007) 144709
112. Szabelski, P.; Panczyk T.; Drach M., Langmuir **24**, (2008) 12972.
113. Szabelski, P., Physica A **387**, (2008) 4615.
114. Michaels, A. S. Membranes, Desalination. (1990), **77(1-3)**, 5-34.
115. Xie, R.; Chu, L.-Y.; Deng, J.-G. *Membranes and Membrane Processes for Chiral Resolution*. Chem. Soc. Rev. (2008), **37(6)**, 1243-1263.
116. Miyako, E.; Maruyama, T.; Kubota, F.; Kamiya, N.; Goto, M., Langmuir. (2005), **21(10)**, 4674-4679.
117. Hadik, P.; Szabó, L.-P.; Nagy, E., Desalination. (2002), **148(1)**, 193-198.
118. Hadik, P.; Szabó, L. P.; Nagy, E.; Farkas, Z., J. Membr. Sci. (2005), **251(1)**, 223-232.
119. Ingole, P. G.; Ingole, N. P. Korean J. Chem. Eng. (2014), **31(12)**, 2109-2123.
120. Van der Ent, E. M.; Van't Riet, K.; Keurentjes, J. T. F.; van der Padt, A., J. Membr. Sci. (2001), **185(2)**, 207-221.
121. Ingole, P. G.; Ingole, N. P., Korean J. Chem. Eng. (2014), **31(12)**, 2109-2123.
122. Aoki, T.; Maruyama, A.; Shinohara, K.-I.; Oikawa, E., Polym. J. (1995), **27(5)**, 547-550.
123. Kim, J. H.; Kim, J. H.; Jegal, J.; Lee, K.-H., J. Membr. Sci. (2003), **213(1)**, 273-283.
124. Yuan, L. M.; Ma, W.; Xu, M.; Zhao, H. L.; Li, Y. Y.; Wang, R. L.; Duan, A. H.; Ai, P.; Chen, X. X., Chirality. (2017), **29 (6)**, 315-324.
125. García Doménech, N.; Purcell-Milton, F.; Gun'ko, Y. K., Mater. Today Commun. (2020), **23**, 100888.
126. Ingole, P. G.; Bajaj, H. C.; Singh, K., Desalination. (2014), **343**, 75-81.

127. Krone, K. M.; Warias, R.; Ritter, C.; Li, A. T.; Acevedo-Rocha, C. G.; Reetz, M. T.; Beldert, D., *J. Am. Chem. Soc.* (2016), **138**(7), 2102–2105.
128. Anand, D.; Dhoke, G. V.; Gehrman, J.; Garakani, T. M.; Davari, M. D.; Bocola, M.; Zhu, L.; Schwaneberg, U., *Chem. Commun.* (2019), **55**(38), 5431–5434.
129. Singh, K.; Devi, S.; Bajaj, H. C.; Ingole, P.; Choudhari, J.; Bhrambhattach, H., *Sep. Sci. Technol.* (2014), **49**(17), 2630–2641.
130. Ingole, P. G.; Singh, K.; Bajaj, H. C., *Sep. Sci. Technol.* (2011), **46** (12), 1898–1907.
131. Singh, K.; Ingole, P. G.; Bajaj, H. C.; Bhattacharya, A.; Brahmbhatt, H. R., *Sep. Sci. Technol.* (2010), **45** (10), 1374–1384.
132. Hadik, P.; Kotsis, L.; Eniszné-Bódogh, M.; Szabó, L.-P.; Nagy, E., *Sep. Purif. Technol.* (2005), **41**(3), 299–304.
133. Sunsandee, N.; Leepipatpiboon, N.; Ramakul, P.; Pancharoen, U. *Chem. Eng. J.* (2012), **180**, 299–308.
134. Sunsandee, N.; Leepipatpiboon, N.; Ramakul, P.; Wongsawa, T.; Pancharoen, U. *Sep. Purif. Technol.* (2013), **102**, 50–61.
135. Maximini, A.; Chmiel, H.; Holdik, H.; Maier, N. W., *J. Membr. Sci.* (2006), **276**, 221–231.
136. Gössi, A.; Riedl, W.; Schuur, B. J., *Chem. Technol. Biotechnol.* (2018), **93**, 629–644.
137. Kim, J. H.; Kim, J. H.; Jegal, J.; Lee, K. H., *J. Membr. Sci.* (2003), **213**, 273–283.
138. Thoelen, C.; De Bruyn, M.; Theunissen, E.; Kondo, Y.; Vankelecom, I. F. J.; Grobet, P.; Yoshikawa, M.; Jacobs, P. A., *J. Membr. Sci.* (2001), **186**, 153–163.
139. Van der Ent, E. M.; Van't Riet, K.; Keurentjes, J. T. F.; van der Padt, A. J. *J. Membr. Sci.* (2001), **185**, 207–221.
140. Brydson, J. A. *Plastics Materials*; Butterworth-Heinemann, (1989).
141. Strong, A. B. *Plastics: Materials and Processing*; Prentice Hall, (2000).
142. Santos E., Albo J., Daniel C.I., Portugal C.A.M., Crespo J.G., Irabien A., *J. Membr. Sci.* **430** (2012) 56–61.
143. Daniel C. I., Vaca Chávez F., Feio G., Portugal C.A.M., Crespo J. G., Sebastião P. J., *J. Phys. Chem. Part B* **117** (2013) 11877–11884.
144. Wang Y., Chen L., Yan Y., Chen J., Dai J., Dai X., *J Membrane Science*, **610** (2020) 118263.
145. Matsuoka A., Kamio E., Yoshioka T., Nakagawa K., Matsuyama H., *Separation and Purification Technology*, **248** (2020) 117018.
146. Kang Z., Fan L., Sun D., *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 10073-10091.
147. Yuan S., Li X., Zhu J., Zhang G., Puyvelde P. Van, Bruggen B. Van Der, *Chem. Soc. Rev.*, **48** (2019) 2665-2681.
148. Qian Q., Asinger P.A., Lee M.J., Han G., Rodriguez K.M., Lin S., Benedetti F.M., Wu A.X., Chi W.S., Smith Z.P., *Chemical Reviews*, **120** (2020) 8161-8266.
149. Robeson L.M., *J Membrane Science*, **62** (1991) 165-185.
150. McKeown N.B., *ISRN Materials Science*, **2012** (2012) 513986.
- D1. Izák P.: *Separation of Fluids by Nonporous Membranes*, DSc Theses, Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i. (2014).