Новый спецкурс

Начало лекций с 1 ноября 2004 г.

Запись в к.548 или по EM goodilin@inorg.chem.msu.ru

Программа курса лекций «Мембранное материаловедение».

Проф. д.х.н. Ю.П. Ямпольский, Д.х.н. А.Ю. Алентьев. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

1. Введение в мембранные процессы разделения. Классификация мембран и мембранных процессов.

Мембраны биологические и синтетические. Мембраны полимерные и неорганические, пористые и непористые, жидкие и импрегнированные жидкие. Особенности морфологии мембран: мембраны гомогенные, асимметричные, композитные мембраны плоские и половолоконные. Основные характеристики мембран.

Движущая сила мембранных процессов (градиент давления, концентрации, температуры, электрического потенциала) и соответствующие процессы: баромембранные (микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос), диффузионные (газоразделение, диализ, первапорация), термомембранные (мембранная дистилляция), электромембранные (электродиализ, электролиз).

Основные материалы мембран. Керамические материалы. Углеродные молекулярные сита. Синтетические полимеры.

2. Полимеры как мембранные материалы. Структура полимеров.

Гомополимеры, статистические, привитые и блок-сополимеры. Методы получения. Основные характеристики макромолекул молекулярные массы, полидисперсность; термодинамическая и кинетическая гибкость, конформация и конфигурация макромолекул.

Полимерные тела. Морфология надмолекулярных структур, фазовое и физическое состояние полимеров: кристаллические и аморфные полимеры, жидкокристаллические полимеры, высокоэластические и стеклообразные полимеры. Стеклование. Свободный объем в полимерных телах.

3. Полимеры как мембранные материалы. Свойства полимеров.

Поведение полимеров под влиянием химических и физических воздействий, деформационно-прочностные характеристики. Модификация полимеров, полимеры с функциональными группами, сшитые полимеры, наполненные полимеры и смеси полимеров. Основные представители мембранообразующих полимеров. Полиолефины, силоксаны, целлюлоза и ее эфиры (нитроцеллюлоза и ацетаты целлюлозы), поливиниловый спирт, сложные полиэфиры, ароматические поликарбонаты, полисульфоны, полиамиды и полиимиды, полимеры с кремнийсодержащими боковыми группами (поливинитриметилсилан, политриметилсилилпропин). Перфторированные полимеры. Полимеры с ионогенными группами.

4. Транспорт в непористых полимерных мембранах. Основные характеристики селективного массопереноса.

Механизм «растворения-диффузии» малых молекул в непористых полимерных мембранах. Коэффициенты проницаемости, диффузии, растворимости, селективность. Экспериментальные методы определения транспортных параметров.

Связь транспортных параметров со свойствами газов и паров. Связь транспортных параметров сфизическими свойствами полимеров. Корреляции. Соотношение селективность – проницаемость для полимеров в разных физических состояниях. Контролируемый термодинамическими и диффузионными факторами массоперенос: принципы выбора мембранных материалов.

5. Влияние химической структуры на транспортные свойства полимеров.

Высокопроницаемые и барьерные полимеры. Принципы их структурной организации. Влияние отдельных групп на соотношение проницаемость – селективность. Влияние триметилсилильной группы, объемных алкильных заместителей и фторсодержащих групп. Влияние полярных заместителей.

Транспортные параметры, как аддитивные характеристики. Предсказание транспортных параметров полимеров методом групповых вкладов.

6. Транспорт в непористых полимерных мембранах. Механизмы массопереноса. Влияние температуры на транспортные параметры. Теория активированного состояния. Компенсационный эффект. Термодинамические параметры выше и ниже температуры стеклования.

Влияние давления на транспортные параметры. Модели сорбции газов и паров (область Генри, модель двойной сорбции, модель Флори-Хаггинса). Эффекты воздействия диффузантов на параметры процесса - пластификация и конкурентная сорбция.

7. Микроструктура полимера и ее влияние на процессы массопереноса.

Теория свободного объема. Основные определения. Свободный объем в высокоэластичных и стеклообразных полимерах.

Зондовые методы исследования микроструктуры полимеров. Метод аннигиляции позитронов.

Общие представления о компьютерном моделировании структуры полимеров, процессов сорбции и диффузии (применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло). Связь данных зондовых и расчетных методов с транспортными параметрами. Связь энергии активации со свободным объемом.

8. Полиэлектролитные мембраны для топливных элементов.

Принципы устройства и классификация топливных элементов. Водородные и метанольные топливные элементы. Мембраны топливных элементов. Требования к мембранным материалам: протонная проводимость, кроссовер, химическая стабильность. Основные типы мембранных материалов для топливных элементов.

Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П. д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

Введение в мембранные процессы разделения. Классификация мембран и мембранных процессов.

МЕМБРАНА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ

 Мембрана – перегородка, разделяющая различные по составу жидкие или газообразные фазы, способные под действием приложенной движущей силы к селективному переносу компонентов разделяемых фаз.

Более строгое

Мембрана – это фаза или группа фаз, которые разделяют две различные фазы, отличающиеся физически или химически от фаз мембраны; под действием приложенного силового поля свойства мембраны позволяют ей управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами.

Двухфазная система, разделяемая мембраной



Главные свойства всех мембран

• Проницаемость

• Селективность

• Стабильность

топология мембран

• Плоские

- Цилиндрические: полые волокна или капилляры
 - Оболочки: биологические (клеточные) мембраны, везикулы, эмульсионные мембраны





ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

- Плоские
- Цилиндрические: полые волокна или капилляры
- Оболочки: биологические (клеточные) мембраны, везикулы, эмульсионные мембраны

Полые волокна



ТОПОЛОГИЯ МЕМБРАН

- Плоские
- Цилиндрические: полые волокна или капилляры
 - **Оболочки**: биологические (клеточные) мембраны, везикулы, эмульсионные мембраны





ТИПЫ МЕМБРАН

• Биологические:

- Клеточные транспорт ионов, выведение продуктов метаболизма,
- подача кислорода, передача сигналов и т.д.
- Макроскопические мембраны почка (диализ), легкое (пертракция).

Синтетические (технологические)

Ионные каналы в клеточных мембранах







Ионный канал для К (бактерия Streptomyces lividans)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

• Полимерные

Неорганические: Керамические Углеродные Цеолитные Стеклянные Металлические



Механизм транспорта в пористых и непористых мембранах



Полимерная мембрана - предшественник





Углеродная мембрана





Размеры окон цеолитов





Получение композиционных цеолитных мембран





Агрегатное состояние мембран

- Твердые:
- полимерные, неорганические.

- Жидкие:
- импрегнированные жидкие,
- эмульсионные, истинно жидкие.





Механизм транспорта

• Пассивный

• Активный



Принцип активного транспорта

- Solute reacts with carrier
- (2) The resulting complex diffuses across the membrane
- (3) The solute is released into a solution of low, concentration solute
- (4) The uncomplexed carrier diffuses back











• Различные морфологии мембран Симметричные мембраны porous cylindrical porous web-or sponge dense polymer film Непористые Пористые Аменибиранычные мембраны мембраны VVV 0000000000000 integrally-skinned thin-film composite integrally-skinned (non-porous skin layer) (porous skin layer) a) selective coating layer (material A) a) selective skin layer b) microporous support (material A) (material B) b) microporous support (material A)





A A A A A A A A

_

Различные типы

композиционных





Мембранные процессы



Обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, диализ


Баромембранные процессы





потребность в воде

Расход воды на душу населения : 1000 м³/год



МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ



Микрофильтрация

Движущая сила	Давление (<2 атм)
Размер пор	0,05 – 10 мкм
Тип мембраны	Симметричная, пористая
Объекты разделения	Суспензии, коллоидные частицы, бактерии

Ультрафильтрация

Движущая сила	Давление (<1-10 атм)
Размер пор	1-100 нм
Тип мембраны	Асимметричная, пористая
Объекты разделения	Макромолекулы (>1000-10 000)

Композиционная ультрафильтрационная мембрана





Обратный осмос

Движущая сила	Давление (15-80 атм)
Размер пор	Непористые или нанопористые (<2 нм)
Тип мембраны	Асимметричная
Объекты разделения	Электролиты, низкомолярные неэлектролиты



_

Движущая сила	Разность концентраций
Тип мембраны	Симметричная, непористая
Мембранные материалы	Гидрофильные полимеры
Объекты разделения	Органические молекулы
Области применения	Гемодиализ, снижение концентрации спирта в пиве







Газо-и пароразделение



Газоразделение

Движущая сила	Разность концентраций (парциальных давлений газа)
Размер пор	Непористая (размер элементов свободного объема 0,2-1,5 нм)
Тип мембраны	Асимметричная или композиционная
Мембранные материалы	Полимеры
Основные объекты разделения	Воздух, H ₂ /N ₂ , H ₂ /CH ₄ , CO ₂ /CH ₄ , осушка газов и др.





Первапорация, мембранная дистилляция

Первапорация

Движущая сила	Разность активностей (давлений пара)
Размер пор	Непористая
Тип мембраны	Композиционная или
	асимметричная
Мембранные	Полимеры
материалы	
Область	Дегидратация органических
применения	растворителей, очистка воды
	от органических веществ,
	разделение азеотропов и др.



Мембранная дистилляция

*	Движущая сила	Разность температур и
		давлений пара
1 1 1	Размер пор	0,2 – 1,0 мкм
-	Тип мембраны	Пористая симметричная
-		или асимметричная
5	Мембранные	Гидрофобные (ПТФЭ,
1 1 1	материалы	полипропилен)
*	Объекты разделения	Получение чистой воды из
-		растворов солей



Пертракция



Пертракция

Движущая сила	Разность концентраций (парциальных давлений газа)
Размер пор	Непористые
Тип мембраны	Асимметричная или композиционная
Мембранные материалы	Полимеры
Основные задачи	Оксигенация (искусственное легкое), озонирование





Движущая сила	Разность электрического потенциала
Тип мембраны	Симметричная, непористая катионообменная, анионообменная, биполярная
 Мембранные материалы	Сшитые полиэлектролиты
Области применения	Обессоливание, разделение аминокислот, и.т.д.



Получение хлора и щелочи







Nafion/PTFE

 $-\left[-CF_2-CF_2-\right]_{\overline{n}}$







Nafion















Преимущества мембранных процессов

- Низкие энергозатраты
- Непрерывность процесса разделения
- Легкость масштабирования
- Мягкие условия разделения
- Простота сочетания с другими процессами
- Свойства мембран можно регулировать!



Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П. д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН



Полимеры как мембранные материалы.
Определение

Полимеры – высокомолекулярные соединения, построенные из большого числа повторяющихся, элементарных, или мономерных звеньев

-СН₂-СН₂- мономерное звено

-СН₂- повторяющееся звено

n – степень полимеризации



 $\times -CH_2 = CH_2$ $CH_2 = CH_2$

Радикальная полимеризация этилена

Органические

– Природные

- Простые (натуральный каучук, целлюлоза)
- Сложные (белки, нуклеиновые кислоты)

- Синтетические

- Карбоцепные (полиэтилен, полистирол)
- Гетероцепные (полиамиды, полиэфиры)

• Неорганические

- Элементоорганические (силоксаны, полифосфазены)
- Неорганические (полифосфаты, полисиликаты)



- Органические
 - Природные
 - Простые

 CH_3

(натуральный каучук, целлюлоза)





- Природные
 - Сложные

(белки, нуклеиновые кислоты)

Аминокислоты 20





- Органические
 - Синтетические
 - Карбоцепные

(полиэтилен, полистирол)





- Органические
 - Синтетические
 - Гетероцепные
 - (полиамиды, полиэфиры)





- Неорганические
 - Элементоорганические
 - (силоксаны, полифосфазены)







- Неорганические
 - Неорганические

(полифосфаты, полисиликаты)





Синтетические полимеры. Методы получения.

- Радикальная полимеризация (цепной статистический процесс)
- Ионная полимеризация
 - (стереорегулярный каталитический процесс)
 - Поликонденсация (химические реакции многофункциональных мономеров с выделением низкомолекулярных продуктов)
 - Полиприсоединение (химические реакции многофункциональных мономеров без выделения низкомолекулярных продуктов)



Зависимость состояния полимеров этилена от степени полимеризации

* * * *	n (C ₂ H ₄)	Молекулярная масса	Состояние при 25°С
A A A	1	28	газ
A A A	6	170	жидкость
	200	5600	парафины (олигомеры)
* *	750	21000	полимер
	5000	140000	полимер











Цис- транс- изомерия





Стереоизомерия



Синдиотактические





Фазовый состав полимеров

- Однофазные (полностью аморфные, статистические сополимеры, совместимые смеси, изотропные расплавы)
- **Гетерофазные** (частичнокристаллические, блочные, привитые, жидкокристаллические, несовместимые смеси, наполненные композиты)





Вращение участка цепи, ограниченное валентным углом α



Гибкость реальной цепи



Статистический сегмент Куна

$$A_{fr} = \lim_{n \to \infty} \left(\frac{\langle R^2 \rangle}{nl_o} \right)$$

где $\langle R^2 \rangle$ - среднеквадратичное расстояние между концами цепи полимера, усредненное по всем возможным конформациям, величина nl_o - контурная длина цепи - параметр, не зависящий от ее конформации, l_o - контурная длина повторяющейся структурной единицы (звена), n – степень полимеризации





Заторможенность вращения



цис-1,4-Полиизопрен

 CH_{3} $-C=C-_{n}$ $CH_{3}-Si-CH_{3}$ CH_{3} CH_{3}

Натуральный каучук

Термопласт

ΠΤΜCΠ

Жесткий полимер

А_{fr}: 40 звеньев

Е Межцепные взаимодействия

	Тип связей	Е,
	Ковалентные	400
	Ионные	400
Энергия когезии	Водородные	40
$E_{coh} = \Delta H_0 - RT$	Диполь- дипольные	20
	Дисперсионные	2



Внутрицепные контакты





конденсационные







Бахромчатые мицеллы (межмолекулярные)

Сферолиты (внутримолекулярные)



Ориентация кристаллитов при вытяжке и термообработке





Фазовое состояние полимеров

• Жидкокристаллическое



Структура фаз гребнеообразных полимеров Изотропный расплав нематик смектик



Холестерическая спираль




Фазовое состояние полимеров



аморфного состояния

Модели

- а пачки
- б клубки
- в меандры
- г колл. клубки
- д миц. зерна
- е сл. фибриллы



Фазовое состояние полимеров

• Изотропный расплав (раствор)



Релаксационные свойства полимеров



Релаксационные состояния аморфных полимеров

- Стеклообразное (механическитвердое, но структурно-жидкое)
- Высокоэластическое (структурножидкое с огромными обратимыми деформациями)
- Вязкотекучее (механически и структурно-жидкое с необратимыми деформациями)























Высокоэластическое состояние









Высокоэластическое состояние





Высокоэластическое состояние





Стеклообразное состояние





Стеклообразное состояние





Стеклообразное состояние

























Полимерные материалы для для пористых мембран

- Механическая прочность (стеклообразные, кристаллические, сшитые)
- Термическая и химическая стабильность
- Гидрофобность
 - Дешевизна материала





Стеклообразные гидрофобные

Полимер		Процесс
Полисульфон (ПСФ)	$\left[\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \\ CH_{3} \end{array} \right] \\ \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \\ \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \\ \end{array} $ \\ \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \\ \end{array}	ΜΦ, УΦ
Алифатичес- кий полиамид (ПА)	$\begin{bmatrix} O \\ \parallel \\ -C \\ - NH \\ -CH_2 $	ΜΦ, УΦ
Полиэфир- имид (ПЭИ)	+ N + O + O + O + O + O + O + O + O + O	ΜΦ, УΦ





Сополимеры и сетки

Сополимеры полиакрилонитрила Сшитые полисилоксаны (лестосил)

УΦ

00

Ароматические полиамиды Полиуретановые эфиры



MΦ

УΦ

00

Л

Эфиры целлюлозы



Сополимеры этилена с виниловым спиртом Д



Материалы для электродиализа

Катионообменные и

анионообменные

сшитые сополимеры

Нафион
Полимерные материалы для для непористых мембран

- Пленкообразующие свойства
- Термомеханическая стабильность
- Устойчивость к разделяемым средам
- Проницаемость !
- Селективность !

Стеклообразные полимеры Сшитые эластомеры

Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П. д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

Механизм «растворение-диффузия»

3

Транспорт в непористых полимерных мембранах

В стационарных условиях

 $\begin{array}{c} & & P_h > P_l \\ \hline & & \\ \hline & & \\ & &$

 P_{I}

1-й закон Фика: $J = -D(c,x) \cdot dc(x,t)/dt$ Простой случай: D = const, dc/dx = const $J = D \cdot (c_h - c_p)/l$

Вывод

Поток через мембрану зависит от концентрации С на входе (т.е. от равновесия газ-сорбат) и от подвижности D





Вывод

P, **D**, **S** –

свойства системы газ - полимер, т.е. свойства материала

(при определенных условиях: T, p, C и т.д.)

Размерности: 🛢 [P] = [J] [I]/∆p (моль см⁻² с⁻¹) см Па⁻¹ → моль см⁻¹ с⁻¹ Па⁻¹(SI) моль $\rightarrow cm^3(STP)$ газа 🕻 Ра -) см рт.ст \mathbb{Z} [P] $\rightarrow cm^3(STP) cm/cm^2 c cm pm.cm.$ 10⁻¹⁰ см³(STP) см/см² с см рт.ст. = 1 Barrer В полимерах P в пределах 10⁻⁴ to 10⁴ Barrer (для разных газов) 👤 [P] = [D] [S] [D] [S] → см² с⁻¹ см³(STP) см⁻³ (см рт.ст)⁻¹ [P] →см³(STP) см см⁻² с⁻¹ (см рт.ст)⁻¹ Selectivity (ideal separation factors) $\alpha_{ii} = P_i / P_i = (D_i / D_i) (S_i / S_i) = \alpha^{D_{ii}} \alpha^{S_{ii}}$

Селективность

- Селективность (идеальный фактор разделения)
- $\alpha_{ij} = P_i/P_j = (D_i/D_j) (S_i/S_j) = \alpha_{ij}^D \alpha_{ij}^S$
- Определена при независимом проникании компонентов M_i и M_j
- Применим если компоненты M_i и M_j слабо влияют друг на друга
 - Обычно α_{ij}>1, т.е. М_i «быстрый компонент»

α_{іј} также характеристика системы газ- полимер

Селективность

- При совместном транспорте M_i и M_j : $\alpha_{ij} = (y_i/y_j)(x_j/x_i),$ где $y_i u y_j$ - концентрации компонентов $M_i u M_j$ в пермеате и
- *x_j и x_i* их концентрации в сырье В отличие от идеального фактора разделения здесь селективность может быть характеристикой процесса





Методы

измерения

газопроницаемости



Дифференциальные методы



0

Разные стратегии определения P, D, S		
Метод	Прямое определение	Косвенное определение
Неустановившийся режим	P, D	S=P/D
Стационарный режим + сорбция	P, S	D = P/S
Изучение сорбции	S, D	P=DS



Кинетика диффузии

Основное уравнение









Основные Задачи Газоразделения

Смесь	Целевой компонент/процесс
O_2/N_2	N ₂ (99+%)
	Обогащенный кислородом воздух
	([O ₂]=30-50%)
H_2/N_2	Синтез аммиака
H ₂ /CO	Химия C ₁ , синтез МеОН
H_2/CH_4	Нефтехимия/нефтепереработка
CO ₂ /CH ₄	СО ₂ (EOR) - нефтедобыча
C ₁ /C _n	Разделение природного газа
H ₂ O/CH ₄	Осушка различных газов
H ₂ O/air	
Пары	Удаление органических паров из газов
(растворители,	
топлива)	





При степени извлечения $F_{p}[A]_{p}/F_{o}[A]_{o} <<1$ $[A]_{o} \approx [A]_{r}$ и состав пермеата определяется α_{AB} (максимальное обогащение)

Обогащение воздуха О ₂		
$\alpha(O_2/N_2)$	Предельная [О ₂] в	
	пермеате, %	
2	35	
4	51	
10	73	
L U		
 100	96	



(получение технического азота)

- [А]_p ~ [А]₀ и ретентат содержит высокие концентрации «медленного» компонента В
- $F_{p}[A]_{p}/F_{o}[A]_{o} \approx 1$ $[A]_{p} \approx [A]_{o}$
- При степени извлечения

Влияние степени извлечения



Влияние степени извлечения

При конечной степени извлечения $F_p[A]_p/F_o[A]_o \approx 0, 1 - 0, 9$ $[A]_{0} > [A]_{r}$ состав пермеата зависит и от α_{AB} и от степени извлечения.

Чистота пермеата или степень извлечения?



Основные Задачи Газоразделения

Смесь	Целевой компонент/процесс
O_2/N_2	N ₂ (99+%)
	Обогащенный кислородом воздух
	([O ₂]=30-50%)
H_2/N_2	Синтез аммиака
H ₂ /CO	Химия C ₁ , синтез МеОН
H_2/CH_4	Нефтехимия/нефтепереработка
CO ₂ /CH ₄	СО ₂ (EOR) - нефтедобыча
C ₁ /C _n	Разделение природного газа
H ₂ O/CH ₄	Осушка различных газов
H ₂ O/air	
Пары	Удаление органических паров из газов
(растворители,	
топлива)	







ъ.












Влияние свойств газов на проницаемость

- Корреляции:
- D:

S:

- d²
 кинетическое сечение газа

 V_c
 критический объем
- є/к параметр Леннард-Джонса
- Т_b температура кипения
- Т_с критическая температура

противоположные эффекты D и S на P и α.















Причины

(Barrer)

(Leffler)

- $\mathbf{S} = \mathbf{S}_{\mathbf{o}} \mathbf{e}^{-\Delta \mathbf{H}\mathbf{s}/\mathbf{R}\mathbf{T}} = \mathbf{e}^{\Delta \mathbf{S}\mathbf{s}/\mathbf{R}} \mathbf{e}^{-\Delta \mathbf{H}\mathbf{s}/\mathbf{R}\mathbf{T}}$
- $\Delta S_s = RlnS_o = a\Delta H_s + b$
- $\Delta \mathbf{H}_{s} = \Delta \mathbf{H}_{c} + \Delta \mathbf{H}_{m} \cong \Delta \mathbf{H}_{c}$
- (для больших молекул)
- $\Delta H_c = -c dT_c^2 [K^2]$ (Stull et al)
- $\ln S = M + N(T_c/T)^2$ или
 - $\ln S = M_1 + N_1 T_c^2$









Стекло (PVTMS) и каучук (PDMS): разное поведение



Ba





Эффекты физических свойств полимеров

• 1. Каучуки

• 2. Стеклообразные полимеры

Влияние температуры стеклования: каучуки

-SiR ₂ O-	T _g , K	Р	D	S	$\alpha(CO_2/CH_4)$
$R_1 = R_2 = CH_3$	150	4600	26	1.7	3.2
R ₁ =CH ₃	153	1500	10	1.5	3.0
$\mathbf{R}_2 = \mathbf{C}_3 \mathbf{H}_7$					
R ₁ =CH ₃	203	1200	5	2.3	6.9
$\mathbf{R}_2 = \mathbf{C}_2 \mathbf{H}_4 \mathbf{C} \mathbf{F}_3$					
R ₁ =CH ₃	245	200	2	1.1	6.5
$\mathbf{R}_{2} = \mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}$					

Р - Баррер, D-10⁶ - см²/с, S-10² - см³(STP)/см³ (см Hg);

A.S.Stern, 1986



Силоксаны и их структурные аналоги

Полимер	T _c ,K	Р, Баррер			
		He	CO ₂	CH ₄	
-SiMe ₂ O-	150	350	3250	950	
-SiMe ₂ CH ₂ -	181	98	550	130	
-CMe ₂ CH ₂ -	199	8.4	5.2	0.8	

Снижение гибкости основной цепи приводит к уменьшению проницаемости и росту селективности

Влияние гибкости боковых цепей (-CH₂-CH(PhR)-)

R	T _g ,K	P (O ₂)	$\alpha(O_2/N_2)$
	8	Barrer	
Η	373	1.2	5.5
SiMe ₃	409	14	3.4
Si(Me) ₂ OSiMe ₃	309	40	3.0
Si(Me)(OSiMe ₃) ₂	325	71	2.8
Si(Me) ₂ OSi(OSiMe ₃) ₃	314	110	2.6

Kawakami, 1988





Осложнения для крупных диффузантов





Модель плохо работает для полиимидов





Влияет ли межцепное расстояние?







Влияние модуля Юнга





Выводы

- В стеклообразных полимерах отсутствует прямая связь Р и D с физическими свойствами полимеров.
- Необходимо искать связи с химическим строением мономерного звена.
- Другой путь моделирование наноструктуры полимера, свободного объема



Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П. д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

Транспорт в непористых полимерных мембранах

Влияние температуры и давления



Эффекты температуры

$\mathbf{P} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$

 $\mathbf{D} = \mathbf{f}(\mathbf{T})$

 $\mathbf{S} = \mathbf{f}(\mathbf{T})$



Влияние температуры: D(T)





Теория переходного состояния

- $\mathbf{D} = \lambda^2 (\mathbf{kT/h}) \mathbf{e}^{\Delta S \neq /R} \mathbf{e}^{-\Delta H \neq /RT}$
- λ диффузионный скачок
- ∆S≠ энтропия активации
- ∆Н≠ энтальпия активации или энергия активации диффузии

Обычно принимается ∆H≠ = E_{act}

- $D = D_0 e^{-E/RT}$ Уравнение Аррениуса
- Е>0!!! Для газов в полимерах

15>Е>1-2 ккал/моль

Влияние размера диффузанта на Е








Кинетический компенсационный эффект Для всех кинетических констант $\mathbf{K} = \mathbf{A} \mathbf{e}^{-\mathbf{E}/\mathbf{RT}}$ А и Е взаимосвязаны для однотипных процессов (компенсационный эффект). Например: $H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$ $CH_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_3$ $C_2H_5 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + CH_3$ Большим энергетическим барьерам Е отвечают большие энтропийные эффекты (большие А и ∆S≠)



То же справедливо для диффузии в полимерах

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_{\mathbf{o}} \, \mathbf{e}^{-\mathbf{E}/\mathbf{R}\mathbf{T}}$$

для систем "один газ-разные полимеры" и "один полимер –разные газы".

Аналогичные корреляции и для P: $lnD_o = a + bE_D$ (*) $lnP_o = a_1 + b_1E_P$ (**)







Комбинируя уравнение Аррениуса и (*): $E_D = a_D \ln D + b_D (A.Алентьев)$





Влияние температуры: S(T)















Ниже Т_д сорбция более экзотермична



Термодинамический компенсационный эффект



молекул – проницаемость паров]

 $E_P < 0$, ПРИ $E_D < (-\Delta H_s)$ [обычно для больших

Однако, есть интересные исключения!

 $E_P > 0$, ПРИ $E_D > (- \Delta H_s)$ [обычно для легких газов]

Возможны обе ситуации:

 $\mathbf{P} = \mathbf{DS}$ $\mathbf{P} = \mathbf{D}_{\mathbf{o}} \mathbf{S}_{\mathbf{o}} \ \mathbf{e}^{-\mathbf{E}_{\mathbf{D}}/\mathbf{RT}} \ \mathbf{e}^{-\Delta \mathbf{H}_{s}/\mathbf{RT}}$ $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\mathbf{o}} \mathbf{e}^{-\mathbf{E}_{\mathbf{p}}/\mathbf{RT}}$ $\mathbf{E}_{\mathbf{P}} = \mathbf{E}_{\mathbf{D}} + \Delta \mathbf{H}_{\mathbf{s}}$

L L L L L L L L L L L L L L L L L L L	 $\begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \\ FTMSP \end{array} \overset{n}{\mathbf{Si}(CH_{3})_{3}} \end{array}$		Энергии активации проницаемости Е _Р и диффузии Е _D (Masuda,Старанникова)		
	 Полимер	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
_		E _P			
-	 PTMSP	-6.4	-4.9	-6.5	-10.8
~	PVTMS	3.0	3.8	3.1	-
_		E _D			
_	PTMSP	4.9	6.1	7.5	6.5
	 PVTMS	4.3	4.4	5.7	-

🔁 🛣 Температурные эффекты: выводы





изотермы сорбции



(а) Генри (b) Флори-Хаггинс (ФХ) или кластеры (с) Двойная сорбция (ДС) (d) ДС+ФХ

Типы

изотерм:

P , partial pressure of penetrant, atm

Изотермы сорбции в стеклообразных полимерах

Polycarbonate



Модель двойной сорбции (МДС) $C = C_{D} + C_{H}$ **Dual-Mode Sorption** $C=k_{D}p + C_{H}'bp/(1+bp)$ CD С k_D – константа Генри **b** – константа C'H сродства D С_н'- Лэнгмюровская сорбционная емкость p C,^H При р→0: $S = k_D + C_H'b$

D

Физический смысл и размерность параметров МДС

- $k_D = (C_D/p)_{\Gamma e H p u}$ коэффициент растворимости
- [k_D] см³(STP)/см³ атм
- Для С_Н роль коэффициента растворимости:
- $S_H = (C_H'b/p)$ при р $\rightarrow 0$

 $[C_{H}'] cM^{3}(STP)/cM^{3}$

• [b] atm⁻¹



Корреляция для k_D



Корреляция для b





Параметр b коррелирует с T_c





Эффективный коэффициент растворимости

- При р**→**0
- $S = k_D + C_H'b$
- В стеклах
- C_H 'b>> k_D



Выполнение неравенства С_Н'b>>k_D













Temperature











Temperature



Связь экспериментальных и предсказанных С_н'





Сорбаты большего размера «зондируют» меньшую часть свободного объема





Переход к более крупным сорбатам (для AF2400)







P=Aexp(-B/V_f)

СО₂ в разных полимерах произвольной структуры

Nagai, 2004



Параметр С_Н' как мера свободного объема



P=Aexp(-B/V_f)

Разные газы в поликарбонатах

Nagai, 2004



Изотермы выпуклые к оси давлений

- Сорбция выше Т_g (модель Флори-Хаггинса)
- Кластерообразование (сорбция воды, спиртов и т.д.)


Сорбция спиртов (пары) в AF2400



Зависимость D от концентрации или давления



C, Local Penetrant Concentration in Polymer

Концентрационные зависимости D: пластификация и образование кластеров





Влияние образования кластеров на D







Permeability x 10, (Barrers)



Проницаемость по МДС

Выводы

- Транспортные параметры (P, α) сложным образом зависят от:
- давления,
- температуры,
- состава разделяемой смеси.
- Описывающие эти явления качественно, модели не имеют необходимой предсказательной силы, поэтому:
- ЭКСПЕРИМЕНТ

Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П. д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

Диаграмма Робсона



Влияние химической структуры на транспортные свойства полимеров

5







Температура стеклования















Диаграмма Робсона

Стеклообразные аморфные гомополимеры





Увеличение проницаемости снижение селективности

Разрыхление упаковки

введение объемистых боковых заместителей -Si(CH₃)₃, -C(CH₃)₃, -CH(CH₃)₂, -C₆H₅























введение объемистых боковых заместителей -Si(CH₃)₃, -C(CH₃)₃, -CH(CH₃)₂, -C₆H₅

фторирование боковых заместителей

 $-CF_3$, $-C(CF_3)_2$ -, $-C_6F_5$





Структура мономерного звена	Р(О ₂), Баррер	$\alpha(O_2/N_2)$
	3.41	1.7
$ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \overbrace{F} \\ F \\ CF_3 \end{array} \\ \overbrace{F} \\ CF_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ n \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ n \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ n \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ n \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ n \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ n \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ n \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ n \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \end{array}$	53.9	2.7
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ $	59.1	3.3
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} + CH_2 - CH + \\ n \\ F \\ F \\ F \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}$	5.71	2.2







Общие физические причины жесткости цепи, высокого свободного объема и проницаемости


- высокопроницаемые полимеры Получение чистого водорода – высокоселективные полимеры
- высокопроницаемые полиме
- Разделение воздуха –

сочетаниями транспортных свойств

Для разных задач газоразделения требуются полимеры с разными













введение гибких мостиковых групп -O-, -CH₂-, >C=O, -S-, -SO₂-















Варьирование структуры диангидридных фрагментов





















введение гибких мостиковых групп -O-, -CH₂-, >C=O, -S-, -SO₂-

Увеличение селективности

введение полярных боковых групп,

-OH, -COOH, -NH₂, -NO₂

Увеличение проницаемости

введение объемистых боковых заместителей

-Si(CH₃)₃, -C(CH₃)₃, -CH(CH₃)₂, -C₆H₅ фторирование боковых заместителей

 $-CF_3$, $-C(CF_3)_2$ -, $-C_6F_5$

Количественные предсказания свойств

полимеров







Адитивность транспортных параметров $\mathbf{D} = \lambda^2 (\mathbf{kT/h}) \cdot \exp(\Delta S^{\#}/\mathbf{R}) \cdot \exp(-\Delta H^{\#}/\mathbf{RT})$ $\ln D = A + \Sigma(\Delta S_i^{\#}/R) - \Sigma(\Delta H_i^{\#}/RT)$ $\ln D = A + \Sigma \delta_i$ $\ln S = B + \Sigma \sigma_i$ $\ln P = C + \Sigma \pi_i$

Аддитивные методы

MCB

 $\lg Y = \frac{1}{O} \cdot \sum_{i} k_i X_i$ Y – свойство полимера (P, D), Х – инкремент і-й группы, k – количество і-х групп в мономерном звене, Q – нормировочный коэффициент Атомы Связи Группы

MAB

• Методы «групповых» вкладов

Единица разбиения	Метод	Кол-во
(«группа»)		«групп»
Только атомы	MAB	13
Атомы + положение	MMAB	20-36
Атомы + окружение	Аскадский	211
Атомы + связи	Бичерано	32
Группы	Ван Кревелен	107
Группы	Робсон-Лангсам	24
Группы	Парк-Пол	41
Блоки	МБВ	81

Метод групповых вкладов

 $\lg Y = \frac{1}{O} \cdot \sum_{i} k_i X_i$

Х определяется обработкой экспериментальных данных N известных полимеров. N уравнений, п неизвестных, где n – число групп, причем n<<N.



Представительный массив данных

Оптимальный набор групп

Η, **C(sp3)**, **C(sp2)**, С(sp2, ароматический), **O**=, -**O**-, Si, Cl, Br, F, -N<, =S=, -S-

АТОМЫ

Атомы + связи (Бичерано)

Элементы теории графов

- Атом + гибридизация
- Число связей атома с атомами водорода
- Индексы связей с другими сортами атомов
 - Топологические индексы







211 сортов атомов

$$V_w = \Sigma V_{wi}$$

Физические свойства полимеров





Метод Парка - Пола

- Группы Ван Кревелена (41)
- Расчет FFV для каждого газа:
 FFV=(V-V_{occ})/V,
 - $V_{occ}\!\!=\!\!\Sigma\gamma_i\!\cdot\!V_{wi}$
- Расчет Р по уравнению:
 P=Aexp(-B/FFV)



Метод групповых вкладов

 $\lg Y = \frac{1}{O} \cdot \sum_{i} k_i X_i$

Х определяется обработкой экспериментальных данных N известных полимеров. N уравнений, п неизвестных, где n – число групп, причем n<<N.



Представительный массив данных

Оптимальный набор групп





Методы «групповых» вкладов

Единица разбиения	Метод	Кол-во
(«группа»)		«групп»
Только атомы	MAB	13
Атомы + положение	MMAB	20-36
Атомы + окружение	Аскадский	211
Атомы + связи	Бичерано	32
Группы	Ван Кревелен	107
Группы	Робсон-Лангсам	24
Группы	Парк-Пол	41
Блоки	МБВ	81




Сравнение различных вариантов МГВ. Полиимиды.







Модифицированный метод атомных вкладов

Нормировка Q=М

Атомы основной цепи

Атомы боковых групп

Р, Баррер		H ₂	N ₂	CO ₂
ПИ-1	Эксп.	12.3	0.19	2.90
	Пред.	15.2	0.22	4.94
ПИ-2	Эксп.	13.1	0.15	5.06
	Пред.	23.3	0.18	5.18





Недостатки МГВ

- «Взгляд назад»
- 81 блок, а для 88-го предсказания невозможны
- «Неравновесность»
 стеклообразных полимеров
 - Разброс данных для одного

полимера







Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П. д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

Свободный объем полимера и его влияние на процессы массопереноса.

6





Свободный объем в аморфных полимерах











Геометрическое определение свободного объема

- $V_f = V_{sp} V_{oc}$;
- $f = V_f / V_{sp}$
- Пустой объем
 - $V_{empty} = V_{sp} V_w;$
- $K = V_w / V_{sp}$;
 - f_{empty}=1-K



Коэффициенты упаковки в конденсированных средах

Среда	Упаковка	K
Кристалл	Тетрагональная	0,70
	Плотнейшая шаровая	0,74
Аморфное тело	Случайная - шары	0,64
	Случайная - цилиндры (Бонди)	0,78
	Полимеры (Аскадский)	0,65-0,68
Жидкость	при Т _{кр} (Бонди)	0,2



Геометрическое определение свободного объема

- $V_f = V_{sp} V_{oc}$; $f = V_f / V_{sp}$
- Свободный объем (при диффузии)
- $\mathbf{V}_{oc} = \mathbf{V}_{w} + \mathbf{V}_{dead};$
- V_{dead}=V_{empty} (плотноупакованной части матрицы);

- $V_f = V_{sp} V_W/K$; $f = 1 V_w/(V_{sp} K)$
- V_f=V_{sp}-1,3·V_W (Бонди)



Полимер	Структура звена	P(O ₂), Баррер	FFV
ПАН	CH	0,00054	0,04
ПВХ	CH	0.093	0,15
ΠΒΤΜϹ	-{-CH ₂ -CH-} n CH ₃ SiCH ₃ CH ₃	42,5	0,21
ΠΤΜCΠ	$\begin{array}{c} CH_{3} \\ - \left[- C \end{array} \right] \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$	7700	0,34









Pixton, Paul, in: "Polymeric Gas Separation Membranes" Paul, Yampolskii Eds, CRC Press. 1994.



Корреляции со свободным объемом по Бонди



$$D = A \cdot exp(-B/V_f)$$





Hirayama, et. al., J. Membr. Sci., 1996



Связь газопроницаемости и диэлектрических свойств





Свободный объем

D.N. Theodorou, in: "Diffusion in Polymers", 1996



Метод Парка - Пола

- Группы Ван Кревелена (41)
- Расчет FFV для каждого газа: FFV= $(V-V_{oc})/V$, $V_{oc}=\Sigma\gamma_i\cdot V_{wi}$
- Расчет Р по уравнению: P=Aexp(-B/FFV)







Расчет методом Монте-Карло

$$V_{oc} = V_{dead} + V_{w}$$

Корреляции D и V_{ос} (один полимер – разные газы). Полиимиды.



Корреляции Р и V_{ос} (один полимер – разные газы). Полиимиды.








МДС

 $C=k_{D}p + C_{H}'bp/(1+bp)$

k_D – константа Генри
 b – константа
 сродства
 С_Н'- Лэнгмюровская
 сорбционная емкость





P=Aexp(-B/V_f)

СО₂ в разных полимерах произвольной структуры

Nagai, 2004

Зондовые методы

- 1. Методы с переменным размером зонда:
 - Сорбция газов и паров (С_н')
 - Обращенная газовая хроматография Спиновые зонды

¹²⁹Xe-ЯМР

- Фотохромные зонды
- Электрохромные зонды

Аннигиляция позитронов

- Конформационные зонды (ИК)
- Проницаемость и диффузия газов?
- 2. Методы с постоянным размером зонда



Средние размеры «дырок» в полимерах

	Полимер	Р(O₂), Баррер	R ₃ ,Å	v _{f3} ,Å ³	R ₄ ,Å	v _{f4} ,Å ³
0 0 0	Сополиэфир «Vectra»	0.0005	2.1	39	-	-
0 0	ПММА	0.09	2.6	74	-	-
9	ПС	2.9	2.9	102	-	-
0	ПК	1.6	2.94	106	-	-
0 0 0	Полиимид 6FDA-ODA	2.4	3.2	136	-	-
	ПВТМС	44	3.21	138	4.35	345
0	ППСДФА	230	3.83	235	6.38	1088
0	AF2400	1140	2.68	81	5.95	882
	ПТМСП	7700 🗸	3.41	166	6.81	1323



Концентрация «дырок» в полимерах N ·10²⁰ см⁻³

Полимеры	Ν	Методы	Авторы
ПЭ	6-8	Совместный анализ	Dlubek et al.
ШТФЭ	4	α_{g}, α_{r} и $\tau_{3}(T)$ при	Jamieson
Полидиены	2-6	$T>T_g$ и $T.$	et al.
ПК	6-11		Kristiak et al
ПК	3-4	Анализ сорбции	Koros,
ТМПК		газов, набухания и	Jordan
ГФПК		спектров АП	Jean, Koros
ПВТМС, AF,	6-15	Анализ кинетики	Шантарович
птмсп и др.		захвата/аннигиляции	
		<i>о</i> -Рѕ и е ⁺	

Выводы

- «Дырки» в стеклообразном полимере – физические объекты, характерный размер которых определяется физическими методами
- Средний размер «дырок» в стеклообразном полимере определяет его газопроницаемость
- Средняя концентрация «дырок» в стеклообразном полимере – величина постоянная

Свободный объем полимера и его влияние на процессы массопереноса.

Полимер	Структура звена	P(O ₂), Баррер	FFV
ПАН	CH	0,00054	0,04
ПВХ	CH	0.093	0,15
ΠΒΤΜϹ	-{-CH ₂ -CH-} n CH ₃ SiCH ₃ CH ₃	42,5	0,21
ΠΤΜCΠ	$\begin{array}{c} CH_{3} \\ - \left[- C \end{array} \right] \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$	7700	0,34

Свободный объем по Бонди и АП					
$V_{f} = N_{hole} \cdot V_{hole}$ 4 3 2 Δ					
$FFV = (N_3V_3 + N_4V_4)/V_{sp} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2A & A \\ A \end{bmatrix}$					
0 0,2 0,4 0,6 0,8 1/(V ₃ +V ₄)					
Полимер	P(O ₂), Баррер	FFV(%)	FFV(%)		
	10.5	Бонди	All		
ПВТМС	42,5	21	3,40		
 AF2400	1140	32	3,55		
ПТМСП	7700	34	8,31		



Парные корреляции

M.Cohen, T.Turnbull, 1959 $D=F\cdot exp(-G/V_f)$

• $P_1 = A_1 \cdot exp(-B_1 v_f)$

•
$$P_2 = A_2 \cdot exp(-B_2/v_f)$$

• $lgP_2 = a + b \cdot lgP_1$



•
$$D_2 = F_2 \cdot exp(-G_2/v_f)$$

•
$$lgD_2 = f + g \cdot lgD_1$$



Следствия

•
$$lga_{1,2} = -a + (1-b) \cdot lgP_1$$
 (1)



Следствия

- $lgP_2 = a + b \cdot lgP_1$
- $a = K_a \cdot (1 d_2^{2/d_1^2})$
- $b = K_b \cdot (d_2^2/d_1^2) + (1-K_b) \quad \bullet \quad g = d_2^2/d_1^2$
- $lgD_2 = f + g \cdot lgD_1$
- $f = K_f \cdot (1 d_2^2 / d_1^2)$





Уравнения для селективности

 $\ln \alpha_{1,2} = (1 - d_2^2 / d_1^2) \cdot \ln D_1 - (1 - d_2^2 / d_1^2) (1 - m \cdot (1 - n) / RT) + \ln(S_1 / S_2)$

B.D.Freeman, Macromolecules, 1999 Верхняя граница распределения

Из теории активированного состояния

 $\ln \alpha_{1,2} = (1 - d_2^2 / d_1^2) \cdot \ln D_1 + K_f \cdot (1 - d_2^2 / d_1^2) + \ln(S_1 / S_2)$

A.Yu.Alentiev, Yu.P.Yampolskii, J. Membr. Sci., 2000 Медиана распределения Из теории свободного объема



Свободный объем и энергия когезии

- D=D₀·exp(-G/v_f)·exp(-E_D/RT) [Vrentas, Duda]
 E_D=(π/4)·N_A·d²·λ·CED [Meares]
- $D = D_0 \cdot \exp(-G/v_f) \cdot \exp(-(\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot \lambda \cdot CED/RT)$
- lgD=A-B/FFV-C·CED

[Thran, Kroll, Faupel, 1999] 70 полимеров

• lgP=a+b(v_f/E_{coh})=a+b(FFV/CED) [Jia, Xu, 1991] 60 полимеров [Тепляков, 1992]



Связь энергии активации и свободного объема



Связь данных зондовых методов с диффузией газов



Селективность диффузии коррелирует с объемом «дырки» (АП)





И Теория активированного состояния Действительно ли оперируют независимыми величинами

Теория свободного объема



Следствия парных корреляций

Компенсационный эффект:

- $E_P \sim lgP; E_D \sim lgD$
- $E_{P2}=m+nE_{P1}$
- $E_{D2} = qE_{D1}$
- $q = d_2^2 / d_1^2$

Из уравнения Мирса

 $E_{Di} = K \cdot \lambda_i \cdot d_i^2 \cdot CED$

 $\lambda_2/\lambda_1=1$

Длина диффузионного скачка – свойство полимера?





Значения λ (Å) для некоторых полимеров,

вычисленные из уравнения Мирса

Полимер	λ (H ₂)	λ (O ₂)	λ (CO ₂)	FFV (%)	Р(O ₂), Баррер
ПВХ	23.2	25.6	33.4	15	0.093
ПВА	14.2	21.4	-	13	0.18
ПК	14.0	15.0	19.4	12	1.8
ПВТМС	15.4	13.2	14.2	21	42
AF 1600	-	4.9	9.6	25	170
ПТМСП	2.8	3.8	0.4	31	• 2700







Есть ли соответствие между *l* и λ ???

Е_р можно вычислить из уравнения Мирса: $E_{D} = (\pi/4) \cdot N_{\Delta} \cdot d^{2} \cdot \lambda \cdot CED$ С экспериментальным значением СЕD и предсказанным λ, предполагая, $\lambda = N^{-1/3} (1 - (6 FFV/\pi)^{1/3}),$ что $\lambda = l$: N – экспериментальное, из данных PALS. FFV – экспериментальное, по методу Бонди

Модифицированное уравнение Мирса					
$E_{D} = (\pi/4) \cdot N_{A} \cdot d^{2} \cdot N^{-1/3} \cdot [1 - (6FFV/\pi)^{1/3}] \cdot CED$					
Экспериментальные и предсказанные Е _D (CH ₄), кДж/моль					
Полимер	ПТМСП	AF 2400	AF 1600	ПВТМС	
Е _D (эксп.)	4.9	6.0	18.4	23.9	
Е _D (пред.)	4.9	7.0	9.9	20.4	

Экспериментальные и предсказанные Е_D (кДж/моль) для ПВТМС

Газ	Теория	Эксперимент
\mathbf{H}_{2}	11.8	14.7
He	9.5	11.7
O ₂	16.9	18.0
N ₂	18.7	18.4
CO ₂	15.4	17.6
CH ₄	20.4	23.9











Диффузия через «стенку»






















Выводы

 Уровень проницаемости полимера определяется характерным размером «дырок»

R_h, V_f

Селективность определяется толщиной и подвижностью «стенок»
λ, E_{cob}



Микрогетерогенность полимеров





D. Hofmann et al, Macromolecules, 2002

Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П. д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

Зондовые методы исследования свободного объема в мембранных материалах



Классификация зондовых методов

- 1. Переменный размер зонда:
 - Обращенная газовая хроматография
 - Метод спинового зонда
 - Фотохромные зонды
 - Конформационные зонды (ИК)
 - Электрохромные зонды

2. Стандартный размер зонда

<u>Аннигиляция позитронов (d=1,06 Å)</u> ¹²⁹Xe-ЯМР (d=4,4 Å)





10 ⁰

Channel number [0.0356ns/channel]

Интерпретация спектров времен жизни позитронов *

Компонент	Частица	Размер v _f , Å
τ ₁ =0.1-0.3 ns	<i>p</i> -Ps**	-
$\tau_2 = 0.4 \pm 0.1 \text{ ns}$	e+	-
τ ₃ =1-3 ns	<i>o</i> -Ps***	3-4
τ ₄ =4-30 ns	<i>o</i> -Ps	6-40

*Размер *о*-Рѕ и *р*-Рѕ 1.06 Å

**Время жизни *p*-Ps в вакууме 0.125 ns

***Время жизни *о*-Ps в вакууме 140 ns

Методология

Уравнение Tao-Eldrup для сферы

 $\tau_{i} = 1/2[1 - (R_{i}/R_{o}) + (1/2\pi)\sin(2\pi R_{i}/R_{o})]^{-1}$

Уравнение Goworek для цилиндра

 $\tau_{i} = [8.6(\Delta R/R_{i})3(1-3\Delta R/4R_{i})]^{-1}$

 $au_i = au_3$ или au_4 , $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_3$ или \mathbf{R}_4 , $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_i + \Delta \mathbf{R}$, $\Delta \mathbf{R} = 1.66 \mathrm{\AA}$

Для сферических элементов свободного объема: $v_{f3}=4/3(\pi R_3^3); v_{f4}=4/3(\pi R_4^3);$ FFV₃=N₃v_{f3}; FFV₄=N₄v_{f4}





¹²⁹Хе-ЯМР: методология

$$\begin{split} \delta &= \delta_{o} + \delta_{s} + \delta_{Xe/Xe} \rho \\ \textbf{При p \to 0} \\ \delta_{s} &= \delta - \delta_{o} \\ \delta_{s} &= 499/(2.05 + \lambda) \end{split}$$

Сфера: $\lambda = (D_{sp}/2) - 2.2$ Цилиндр: $\lambda = D_c - 4.4$

Размеры элементов свободного объема (АП) ۷_{f3},Å³ R₄,Å V_{f4},Å³ $P(0_{2})_{1}$ R₃,Å Полимер Баррер Copolyester 2.1 39 0.0005 Vectra **PMMA** 0.09 2.6 74 PC 1.6 2.94 106 **6FDA-0DA** 2.4 136 3.2 **PVTMS** 138 4.35 44 3.21 345 235 6.38 1088 **PPrSiDPA** 230 3.83 **AF2400** 1140 2.68 81 5.95 882 3.41 6.81 **PTMSP** 7700 166 1323

Микрогетерогенность полимеров





Коэффициенты диффузии газов с различными размерами молекул





	Размеры V _f (Å): сравнение различных методов					
	Полимер	¹²⁹ Xe- NMR		АП		ΟΓΧ
		R _{sp}	R _c	R _{sp}	R _c	
	AF2400	8.0	5.1	5.9	6.3	6.4
	AF1600	6.7	4.4	4.9	5.4	5.8
	PTFE	5.7	3.9	4.2	4.9	
_	PPO	2.9	2.6	3.4	4.2	3.4
	PC	2.5	2.3	2.9	3.8	
	PS	2.5	2.4	2.9	3.8	



Новые данные: полинорборнен с 2 SiMe₃ группами (ОГХ)

 ΔH_{m} , kcal/mol



Е Корреляция (V_c)_{min} и Р (Баррер)

000	Полимер	(V _c) _{min} ,	H_2	CH ₄
0		см ³ /моль		
	PVTMS	300	220	13
	AF1600, PDSNB	430-490	400-500	40-50
	AF2400	670	2400	440

0000	Выбор молекулярного объема (А ³) в ОГХ					
	Полимер	$\mathbf{V}_{\mathbf{w}}$	V _b	V _c		
	PVTMS	113	235	611		
0000	PDSNB	147	316	807		
	AF2400	198	435	1100		

-

-

Связь коэффициентов диффузии и свободного объема (АП) 4 3 LogP 2 \bigcirc 1 0 4 Λ 0 0,4 1,2 0,8 3 LogP $1/V_{f4}$ Δ 2 $\wedge \Delta$ 1 V_f=N_{hole}·V_{hole} 0 0 0,2 0,6 0,8 0,4 $1/(V_{f3}+V_{f4})$

D как функция размера V_f (Faupel et al., 2002)



```
\log D = \log D_o - B/2.3V_h
```

Gas	B , A ³
He	390
H ₂	490
02	710
N ₂	780
CO ₂	780
CH ₄	840





Концентрация "дырок" N ·10²⁰ см⁻³ в полимерах

Полимер	Ν	Метод	Авторы
PE	6-8	Анализ α_{p} , α_{r} и $\tau_{3}(T)$	Dlubek
PTFE	4	при Т>т и Т<т.	Jamieson
Polydiene rubbers	2-6		Kristiak et al
PC	6-11		
PC	3-4	Анализ сорбции	Koros,
TMPC		газов, набухания и	Jordan
HFPC		данных АП	Jean, Koros
PVTMS, AFs,	6-15	Кинетика захвата и	Шантарович
PTMSP, etc.		аннигиляции	
		<i>о</i> -Рѕ и е ⁺	



Что могут и чего не могут зондовые методы

- Они дают средний размер и распределение по размерам «дырок»
- Они ничего не сообщают о пространственной организации свободного объема









PTMSP-1 3.11 Å slices along the z-axis

4.99 nm

D.Hofmann (GKSS)



Ри D н-алканов в РТМЅР и тефлонах АF Коэффициент Коэффициент диффузии проницаемости D·10⁷, см²· с⁻¹ Р, Баррер AF1600 Gas AF2400 **PTMSP** AF2400 AF1600 **PTMSP** Gas **CH**[⊿] **CH**₄ 435 41 15000 2.6 240 C_2H_6 C_2H_6 252 16 31000 3.6 0.4 110 C_3H_8 97 2 C₃H₈ 0.42 38000 98 C_4H_{10} 0.24







Два подхода интерпретации свободного объема

D.Hofmann (GKSS)



V_connect one "global" region

R_max three "local" regions


Распределение по размерам свободного объема (R_{max})





Распределение по размерам свободного объема (V_{connect})



Микрогетерогенность полимеров





FFV(Бонди) и FFV(АП)

Метод Бонди: $V_f = V_{sp} - 1, 3 \cdot V_w$ в большинстве полимеров V_f в пределах 15-20% Аннигиляция позитронов: $V_f = N_{hole} \cdot V_{hole}$ V_f в пределах 1-10%









Выводы

- Сегодня мы можем количественно связать проницаемость и селективность с параметрами модели свободного объема.
- Зондовые методы дают детальную информацию о размерах «дырок» и их распределении по размерам.
- Однако они ничего говорят об архитектуре свободного объема.
- Здесь однако на помощь приходят методы компьютерного моделирования.
- Они в целом подтверждают данные зондовых методов и дают информацию о топологии свободного объема.

Мембранное материаловедение

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П. д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

8



СХЕМА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА





Топливные элементы – междисциплинарная проблема

- Электрохимия
- Мембранный транспорт
- Катализ
 - Материаловедение
- Инжениринг и проблемы энергетики



КПД различных машин



Причины высоких КПД в ТЭ



Различные типы топливных

элементов

	Щелоч- ные	Водород- ные с Н+ мембра- ной	Метаноль- ные с Н+ мембра- ной	ТЭ на Н3РО4	ТЭ на распла- вах карбона- тов	ТЭ на твердых окислах
Прило- жения	Космос, транспорт, автономные системы			Стационарные установки, комбинированное получение электроэнергии и тепла		
Рабочие Т	<100°	60-120° (200°?)		160- 220°	600-700°	800-1000°
Мощ- ность, кВт	5-150 т	5-250	5	50- 11000	100-2000	100-250
КПД,%	До 70	~50	~50	50-70	До 70	До 70

Щелочные топливные

элементы

Электролит	КОН (стаб. на матрице или циркулирующий)
Реагенты	H_2, O_2
Ион-переносчик	OH-
Электроды	Катод: Ni (добавки Pt?)
	Анод:Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Pd/C
Анодная реакция	$H_2 + 2OH \rightarrow 2H_2O + 2e$
Катодная реакция	$1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^{-1}$
Проблемы	Образование карбонатов:
	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
	$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$



Водородные ТЭ с Н⁺ проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	H ₂ , воздух (O ₂)
Ион-переносчик	H+
Электроды	Катод: Pt/C
	Анод: Pt/C, Pt-Ru/C
Анодная реакция	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Проблемы	Отравление анодной Pt CO
	Гидратация-дегидратация
	Кроссовер $(H_2 + O_2)$

-	
-	-
-	
	~
	Электрол
	-
-	D
	Реагенты
	Ион поро
-	HOH-nepe
-	Эпоитрол
	Электрод
	Анодная
	Катодная
	Π
	Проблеми
-	
	~

Метанольные ТЭ с H+ проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	СН ₃ ОН, воздух (О ₂)
Ион-переносчик	\mathbf{H}^+
Электроды	Катод: Pt/C
	Анод: Pt-Ru/C (Os,Rh)
Анодная реакция	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Катодная реакция	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
Проблемы	Гидратация-дегидратация
	Кроссовер (МеОН)



ТЭ на фосфорной кислоте

Электролит	Н ₃ РО ₄ (на тв. носителе – SiC и др.)
Реагенты	H ₂ , воздух (O ₂)
Ион-переносчик	H+
Электроды	Катод: Pt/C, Pt-WO ₃ /C
	Анод: Pt/C, Pt-Ru/C
Анодная реакция	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Проблемы	Кроссовер $(H_2 + O_2)$
	Отравление СО не так страшно (при 200°С)

ТЭ на расплавах карбонатов

Электролит	$LiKCO_3$, LiNaCO ₃ на матрице LiAlO ₂ + Al ₂ O ₃
Реагенты	СH ₄ , синтез-газ (H ₂ , CO, CO ₂), O ₂
Ион-переносчик	CO ₃ ²⁻
Электроды	Катод: NiO, LiFeO ₂ и др.
	Анод: Ni-Al, Ni-Cr
Анодная реакция	$H2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^{-}$
Катодная реакция	$1/2O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3^{2}$
Проблемы	Попадание частиц NiO в
-	электролит; материаловедение,
	работа с горючими газами при
	высоких Т

ТЭ на твердых оксидах

Электролит	$\mathbf{ZrO}_2, \mathbf{CeO}_2, \mathbf{Y}_2\mathbf{O}_3$
Реагенты	СН ₄ , синтез-газ (H ₂ , CO, CO ₂), O ₂
	или воздух
Ион-переносчик	O ₂ ²⁻
Электроды	Катод: LaSrMnO3, лантанидные
-	перовскиты и др.
	Анод: Ni (+NiO) и др.
Анодная реакция	$2H_2 + O_2^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2e^{-}$
Катодная реакция	$O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2-}$
Проблемы	Материаловедение (уплотнения, газо-
	распределение и т.д.)
	Долгосрочная стабильность материалов

Требования к мембранам

- Низкая стоимость (<10\$/кВт)
- Высокая протонная проводимость
- Хорошие барьерные свойства (H₂,O₂, MeOH)
- Термическая и химическая стабильность: >120-150°C, >10000 час
- Механическая стабильность
 - Электроизолирующие свойства







$$-\left[(CF_{2}CF_{2})_{n}(CF_{2}CF)\right]_{x}$$

$$0CF_{2}CFCF_{3}$$

$$0CF_{2}CFCF_{3}$$

$$0CF_{2}CF_{2}-Y$$

Мембрана сулфонилимида (более проводящая чем Nafion)













Полибензимидазол – высокотемпературная мембрана







Нано-структура Нафиона





Влияние влажности на проводимость Нафиона





Структура каталитического слоя



Водные проблемы (water management)

- Состояние воды в мембране:
 - сольватация –SO₃H групп
 - сольватация Н+
 - «объемная» воды
- Дегидратация:
 - "асимметрия" образования воды;
 - температурный режим (<100°С);
 - возможное влияние на мех. стабильность
- Увлажнение:
 - роль кроссовера;
 - "заливание" пор в электроде.

Стратегия получения Н₂




Методы получения водорода (ископаемые топлива)

- Паровая конверсия природного газа: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ CO + UO = CO + U
 - $\mathbf{CO} + \mathbf{H}_2\mathbf{O} = \mathbf{CO}_2 + \mathbf{H}_2$
- Каталитический риформинг
 C₆H₁₄ → C₆H₆ + 4H₂
- Пиролиз
 - $C_nH_m \rightarrow C_2H_4 + H_2$

Альтернативные методы получения водорода

- Электролиз
- Фотолиз воды
 - Высокотемпературные ядерные (Не) реактора

Термохимический цикл в Не ядерном реакторе

Источник энергии – Не (~1000°С)

 $2H_2O + SO_2 + J_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HJ (при 900°)$

2HJ \rightarrow J₂ + H₂ (при 450°C)

H₂SO₄ + SO₂ + H₂O + 1/2O₂ (при 850°C)





Методы очистки водорода

- Мембраны:
 - Pd
 - полимерные мембраны
- Химические:
- дожигание: $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$
- реакция водяного пара: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ метанирование: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- Адсорбционные

Хранение водорода

- Газовые баллоны (0,5 кг H₂)
- Жидкий водород (-253°С, теплопотери)
- Гидрирды металлов, нано-трубки и т.п.
- Химические источники H₂: CH₃OH, CH₄, HC, биомасса.



Весовая и объемная удельная плотность энергии





ТЭ – будущие основные источники энергии



A laptop computer using a fuel cell power source can operate for up to 20 hours on a single charge of fuel. (Courtesy: Ballard Power Systems) Лекция 1.

Что такое мембраны. Основные свойства мембран. Классификация мембран по топологии, по морфологии, по агрегатному состоянию, по материалам. Облегченный транспорт. Типы мембранных процессов.

Лекция 3.

Механизм «растворения-диффузии» малых молекул в непористых полимерных мембранах. Коэффициенты проницаемости, диффузии, растворимости, селективность. Мембранный модуль. Степень извлечения и чистота продуктов. Диаграмма Робсона.

Лекция 4.

Энергии активации проницаемости и диффузии.

Изотермы сорбции газов и паров (область Генри, модель двойной сорбции, модель Флори-Хаггинса).

Модель двойной сорбции и ее параметры.

Лекция 5.

Элементы дизайна химической структуры, влияющие на увеличение проницаемости. Элементы дизайна химической структуры, влияющие на увеличение селективности. Принципы предсказаний транспортных свойств полимеров по химической структуре мономерного звена.

Лекция 6.

Теория свободного объема. Основные определения. Свободный объем в высокоэластичных и стеклообразных полимерах.

Лекция 7.

Зондовые методы исследования микроструктуры полимеров. Принципы, возможности и ограничения.

Лекция 8. Принципы устройства и классификация топливных элементов. Мембраны топливных элементов. Требования к мембранным материалам.

Мембранное материаловедение

проф. Ю.П.Ямпольский д.х.н. А.Ю.Алентьев

ИНХС РАН

Введение в неорганические мембраны

Лекция 1

- Особенности, достоинства и недостатки неорганических мембран
- Процессы с неорганическими мембранами
- Получение неорганических мембран
- Принципы мембранных реакторов
- Цеолитные мембраны

Химическая природа неорганических мембран

Керамические (главным образом оксидные): цеолиты, другие алюмосиликаты, окись алюминия, перовскиты и др.

Металлические (Рd и его сплавы)

Углеродные

Преимущества

Резкое повышение рабочих температур

Возможность разделения агрессивных сред

Нет нежелательных эффектов разделяемых сред (пластификация)

Широкий спектр управления характеристиками

Во многих случаях - недостижимые для полимерных мембран параметры

Недостатки

Хрупкость

Дороговизна

Часто – плохая воспроизводимость

Следствие - пока не нашли серьезного практического применения

В каких процессах применяются?

Баромембранные – нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация Газоразделение Первапорация Пертракция Электродиализ Интегрированные процессы: мембранный катализ, мембранные абсорберы Разнообразие механизмов транспорта и природы селективности

Кнудсеновская диффузия Поверхностное течение Ситовое разделение в порах Сорбционное разделение в порах

Ионная (вакансионная) проводимость кислорода в керамических мембранах

Транспорт атомарного водорода в Рd мембранах

Разнообразие применений

- Одни мембраны для самых разных процессов разделения (газы, пары, жидкости) – цеолитные, углеродные
- Другие для выделения или подачи определенных газов (металлические. перовскиты)

Пористые материалы



Пористые материалы

- Степень пористости (от 2-3 до 95 об.%)
- Размер пор: от нм до мм
- Пространственное распределение пор
- Форма пор
- Связность (открытые или замкнутые)

Методы получения

- Макропористые ячеистые структуры (пены): погружение полимерной пены в неорганические суспензии (последующее сжигание/прокаливание)
- Введение наполнителя с последующим прокаливанием/растворением
- Золь-гель технология



Мембраны на основе SiO₂

 Золь-гель: кислотный гидролиз и поликонденсация тетраэтилортосиликата



· γ-Al₂O₃ intermediate layer

SiO₂ layer

Плазма Тлеющий разряд

 $-Si(CH_3)_2-O- \rightarrow SiO_2$

О₂ синглетный

Стеклянные мембраны

- Стекло Ругех и Vycor (SiO₂, B₂O₃, Na₂O)
- Пористые (от мкм до нм)
- Достоинства: контроль распределения по размерам пор; поверхностная модификация
- Недостатки: хрупкость, взаимодействие с разделяемыми средами (особенно при повышенных температурах)

Некоторые пористые мембраны

Тип мембраны	Материал	Размер пор
ΜΦ	α -Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	0,2 мкм
ΜΦ	α-Al ₂ O ₃ /SiC	0,2 мкм
УФ	SiO ₂	3-70 нм
УФ	ZrO ₂	15-70 нм
УФ	TiO ₂	7-70 нм

Анодный оксид алюминия



Al₂O₃: Микрофотография пленки анодного оксида алюминия полученного по методике «Hard anodization» а) верх б) скол



Возможности управления размером пор (Al₂O₃)



Травление О- 10 часов



Отжиг при 1200°С



TiO₂: Пленки анодного оксида титана. а) скол пленки б) вид сверху





Механизм транспорта в порах $\alpha_{ii} = (M_i/M_i)^{0.5}$

Смеси паров и постоянных газов

Цеолиты, SiO₂, Al₂O₃, C

Кнудсен: зависимость от М и Т для Al₂O₃



Inada T et al. J. Mat. Res., 2005

Кнудсеновский поток

Кнудсеновский поток реализуется при условии: λ>>r, где λ – длина свободного пробега, а r – диаметр пор

λ = kT/π σ²p(2)^{1/2} где σ – газокинетический диаметр газа, p – давление.

Кнудсеновский поток $J = \pi N_s r^2 D_k \Delta p / (RTtL),$ где D_k кнудсеновский коэффициент диффузии: $D_k = 0.66 r (8RT/ \pi M)^{1/2}$

Кнудсеновский коэффициент проницаемости: $P = 8r N_s \pi (2 \pi MkT)^{-1/2}/3N_a$ N_s концентрация открытых пор, N_a число Авогадро, M масса диффузанта

Кнудсеновский поток: подробнее

J = $D_k(C_2-C_1)/L$ Для 1 моля: C = N_a/V , где N_a число Авогадро $pV = N_aRT$ $V = N_aRT/p$ C = $N_ap/N_aRT = p/RT$ J = $(D_k/RT)(p_2 - p_1)/L$ $D_k = (2r/3) (8RT/\pi M)^{1/2}$ J = $(2r/3RT)(8RT/\pi M)^{1/2}(p_2-p_1/L) =$ $(2r/3) (8/\pi MRT)^{1/2} (p_2-p_1)/L$

Для извилистых пор переменной величины – все сложнее Вводят эффективный D (зависит от пористости, извилистости) Дополнительные трудности – взаимодействие со стенкой

Пример эффективного применения неорганических мембран

Дегидрирование бутана



 $C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2 = C_4H_6 + H_2$ процесс контролируемый равновесием

Сдвиг равновесия с помощью высокотемпературной мембраны



C₄**H**₁₀
Мембранный реактор



Рост конверсии дегидрирования изобутана (мембрана SiO₂)



MR мембранный реактор CR обычный реактор

Разные стратегии при мембранном катализе дегидрирования



Дегидрирование этилбензола

Van Veen et al. 1999

Типы реакций

A→B+C (I)

Пример – дегидрирование алканов

B+D→E (II)

Подача реагента через мембрану (например селективное гидрирование)

Новый принцип осуществления сопряженных реакций «две реакции в одном реакторе» (В.М.Грязнов) (например, гидрирование – дегидрирование в Pd мембранном реакторе)

Преимущества мембранных катализаторов над традиционными

Для реакции І

- сдвиг термодинамического равновесия в сторону продуктов (термодинамическое преимущество)
- исключение последующего разделения веществ В и С

Для реакции II

- независимое управление концентрациями двух реагентов на поверхности катализатора (кинетическое преимущество)
- для последовательных реакций повышение селективности в отношении целевого продукта

Перерыв

Цеолитные мембраны

Структура цеолитов



Размеры пор в цеолитах и молекулярные размеры пенетрантов



Композиционная цеолитная мембрана



Мембрана вне и внутри пор



Формование цеолитной мембраны



Способ получения тонких бездефектных мембран



Ситовая селективность цеолитных мембран



Термодинамическая селективность цеолитных мембран



Цеолитные мембраны в газоразделении



Цеолитные мембраны в газоразделении



Цеолит SAPO-34

Цеолитные мембраны в первапорации



Почему неорганические мембраны?

- Цеолитные мембраны не растворимы в органических жидкостях
- Они не набухают (в отличие от полимерных мембран); работают при низких pH
- Узкие стандартные поры цеолитных мембран

 возможность селективной сегрегации молекул разных размеров
- Возможность работы при высоких Т

Диффузионное разделение газов следит за размером пор



Нецеолитные поры – источник снижения селективности?



Межкристаллитная диффузия снижает селективность разделения по размерам пенетрантов, но может изменить гидрофобно-гидрфильное поведение мембраны: разделение газов, например H_2/SF_6 , по Кнудсену, но дегидрирование спиртов с $\alpha = 17000$ (Okamoto)

Смешанные эффекты нецеолитных пор



а) Гидрофобный цеолит с исключительно цеолитными порами

б) Гидрофобный цеолит, содержащий более крупные нецеолитные поры

в) Гидрофильный цеолит, содержащий более крупные нецеолитные поры

Гидрофильно/гидрофобный баланс цеолитов

Гидрофильные мембраны (NaA): осушка спиртов

Гидрофобные мембран (Силикалит): удаление органических примесей из воды

Дегидратация органических веществ (спиртов)

• NaA цеолит:

сильно гидрофильный; диаметр пор 0.4 нм >d(H₂) < d (органики)

- Селективности: 10 000 47 000
- Потоки: 1 400 моль/м² час
- Но также другие цеолиты: Морденит, NaY, ZSM-5
 Органические компоненты: спирты C1-C4; тетрагидрофуран, ацетон

Удаление органических веществ из водных сред

- Цеолиты: силикалит, Ge-ZSM-5 и др. Сильно гидрофобны, термодинамическое разделение.
- Для спиртов показатели хуже, чем при дегидратации: α = 4-100, поток 5 – 30 моль/м²час

Селективность как функция фугитивности органического компонента (Ge-ZSM-%)



Органоселективная

первапорация

Мем- брана	Смесь А/В	Поток, моль/м ² час	α
NaY	MeOH/MTEЭ	53	5300
	MeOH/C ₆ H ₆	32	7000
	EtOH/C ₆ H ₆	4.8	930
Сили-калит	МеОН/МТБЭ	3.5	9
	Ксилолы <i>п</i> /о	1.3	40
Морде-нит	$C_6H_6/\pi-C_6H_4(CH_3)_2$	0.5	120

"Диаграммы Робсона" для органофильной первапорации



Мембрана Силикалит с различной ориентацией кристаллов

Промышленная установка первапорационной осушки растворителей с цеолитной мембраной (Mitsui Co)



Конец первой лекции

Лекция 2: Неорганические мембраны

- Углеродные мембраны
- Углеродные нанотрубки
- Металлические мембраны
- Мембраны с ионной проводимостью

Углеродные мембраны

- Объекты разделения: газы и пары, жидкие смеси (ПВ)
- Рабочие температуры: любые!
- Достоинства: гибкость по сырью, режимам
- Недостатки: хрупкие, дороги, нестабильны при высоких Т в О₂

Углеродные мембраны

Тип	Метод приготовления
мембран	
Половолоконные	Полимерное полое волокно подвергают пиролизу
Композиционные	Пористый неорганический суппорт (керамический, металлический) пропитывают полимером и подвергают пиролизу

Превращение полимерного волокна в углеродное



Исходная полиимидная и углеродная мембраны





Полое волокно Пиролиз при 873 К

В углеродных мембранах преобладает ситовый механизм



Темные – исходные Светлые - окисленные
Полимерные и углеродные мембраны



Светлые кружки – полиимиды, треугольник полипирролон, темные – углеродные мембраны



Управление свойствами углеродных мембран



Селективность: Оптимум при 900К

Проницаемость: Оптимум при 850К

Пористые углеродные мембраны

- 1. Трубчатый капилляр (Al₂O₃) покрывают изнутри латексом (ПВХ, акрилаты)
- 2. Сушка (50°С) и нагрев (до 600°С) в атмосфере N₂
- 3. Окислительная обработка при 200-300°С.

Полученная углеродная мембрана содержит поры диаметром 5-8 Å

Пригодна для разделения смесей H₂ и углеводородов. Необычно: более селективна к углеводородам

Air Products Co

Разделение H₂ и углеводородов

Газ	Индив. газы		Смесь*	
	P, Bappep	α(CH/H2)	Р, Баррер	α(CH/H2)
H ₂	130	-	1.2	-
CH ₄	660	5.1	1.3	1.1
C ₂ H ₆	850	6.5	7.7	6.4
C ₃ H ₈	290	2.2	25	21
C ₄ H ₁₀	155	1.19	110	92

 $^{*}H_{2}$ 41%, CH₄ 20%, C₂H₆ 9,5%, C₃H₈ 9.5%, C₄H₁₀ 20%

Air Products Co

Rao, Sirkar, JMS, 85, 253 (1993)

Углеродные нанотрубки как мембраны











Aligned CNT Membrane Structure



Schematic of target membrane structure.

Bruce Hinds, University of Kentucky

Approaches to CNT membrane fabrication: Background

a-C deposition in porous Al₂0₃ Che, G (Ruoff/Martin) Chem. Mater. 10, 260-267 (1998). Magnetic alignment of SWCNTs in polymer film Casavant (Smalley) et al. J. Appl. Phys. 93, 2153-2156 (2003). MWCNT filtration on macroporous outer walls of MWCNT array Srivastava (Ajayan) et al. Nature Mat. 3, 610-614 (2004).

Polymer impregnation of filtration aligned CNTs Kim (Marand) et al. Nano Lett. 7, 2806 –2811 (2007)



Martin, Kohli Nature Reviews 2 24 2003



Bruce Hinds, University of Kentucky

Aligned CNT Membrane Fabrication Scheme



Chemical Functionalization

Plasma oxidation treatment results in the formation of carboxylic end groups.



СNТ для обессоливания



Карбоксильные группы

Матрица на основе нитрида кремния

Proc. Natl. Acad.Sci.USA 2008

Gas Permeability of CNT Membrane



Porosity estimated from KCI Diffusion measurements

Enhancement factor = Experimental permeability/Calculated Knudsen permeability

>1 order of magnitude enhancement of flow for most gases

4 10⁻⁷ моль/м² с П $a = 3.2 \text{ м}^3/\text{м}^2$ час атм

Для сравнения: Полимерные мембраны 5-10 м³/м² час атм Мембрана на основе анодного Al₂O₃ до 200 м³/м² час атм





Bruce Hinds, University of Kentucky

Gas Flow: Dependence of Molecular Weight (Knudsen Type Flow)



Металлические мембраны

Области применения: разделение смесей, содержащих H₂; подача H₂ в системы

Металлические мембраны

- Pd и его сплавы (Pd/Ag, Pd/Ru)
- H₂ = 2Н (в Pd)
- P = k [H₂]^{1/2} (закон Сивертса)
- Преимущества: высокая селективность H₂/М (М=СH₄, N₂ и т.д.)
- Недостатки: дорого, «водородная коррозия»

Проницаемость водорода в Pd мембранах (закон Сивертса)



Закон Сивертса выполняется при разбавлении Н₂ инертами



Проницаемость металлов по Н₂



Fe, Cu: низкая проницаемость

Nb, Та: склонность к окислению

REB Research & Consulting, 1996

Осложнения: отравление СО



Поток H₂ в отсутствии и присутствии СО

H₂ flux =
$$\pi_0 e^{-E_a/RT} \left(\sqrt{P_{H_2}^{\text{Feed}}} - \sqrt{P_{H_2}^{\text{Permeate}}} \right)$$

H₂ flux =
$$\left[\left(1 - \alpha(T) \frac{K_{\rm CO} P_{\rm CO}}{1 + K_{\rm CO} P_{\rm CO}} \right) \pi_0 e^{-E_{\rm a}/RT} \right] \times \left(\sqrt{P_{\rm H_2}^{\rm Feed}} - \sqrt{P_{\rm H_2}^{\rm Permeate}} \right)$$

Correction factor
$$(T, P) = \alpha(T) \frac{K_{CO} P_{CO}}{1 + K_{CO} P_{CO}}$$

Влияние СО



Влияние парциального давления СО на проницаемость



Дополнительные осложнения

- H₂ при газификации угля примеси H₂S
- H₂S также замедляет транспорт H₂ и вызывает деструкцию Pd и его сплавов
- Решение: покрывать фольгу Pd и Pd/Cu слоем Ni-Fe-Cr (сорбирует H₂S)

Типы мембранных катализаторов

• Классификация по В.М.Грязнову



Композитные асимметричные мембраны

Металлополимерные

Металлокерамические





Нанопористая или сплошная пленка Микропористый слой

Мезопористый слой



Трубчатые асимметрические Pdкерамические мембраны

Проницаемость композиционной мембраны Pd/Al₂O₃





d=2-3 мкм

80 м³/м² час атм!



Примеры систем катализатор – металлсодержащая мембрана

Реакция	Мембрана	Катализатор	Т, К
Паровая конверсия метана	Pd-23 Ag	Ni	723
Дегидроциклизация алканов	Pd	$Cr_2O_3 - Al_2O_3$	723- 823
Паровая конверсия метанола	Pd-23 Ag	Cu-Zn	600
Дегидрирования метилциклогексана	Pd-23 Ag	Сульфидир. Pt	573- 673

Конструкции реакторов с палладиевыми мембранами

(V.M.Gryaznov, Platinum Metals Rev., 1986, 30, p.68)



Пористые металлические мембраны



Рt наночастицы образуют пористый материал (размер пор 10-20 нм) Структурированный блок-сополимер стабилизирует частицы в виде каналов. Полимер выжигают, остаются трубки Pt

Важное применение – топливные элементы

U.Wiesner, Science, 2008

Мембраны с ионной проводимостью

- Задачи: разделение О₂ содержащих смесей
- Селективная подача О₂ из воздуха в реакторы
- Возможность работы при высоких Т и в разных процессах окисления

Структура перовскита



Некоторые смешанные оксиды с ионной проводимостью О и электронной проводимостью

 $La_{1-x}Sr_{x}Co_{1-y}Fe_{y}O_{3-d}$ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ $La_{0.6}Sr_{0.4}Ga_{1-y}Fe_{y}O_{3-d}$ $Ce_{0.9}Cd_{0.1}O_{1.95}$ $La_{2}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_{4+d}$



Встречный транспорт О и е⁻ с участием ионов решетки



Влияние температуры



Разделение воздуха



Производство синтез-газа в мембранном реакторе с О-проводящей мембраной


Самая популярная статья за 2002-2006



Figure 1: Operating principle of a ceramic membrane reactor with an oxygen selective membrane for the partial oxidation of methane to syngas. Recently Elsevier has honored Dr. Henny J.M. Bouwmeester with the "most-cited author 2002-2006" award for his paper "Dense ceramic membranes for methane conversion" (published in Catalysis Today 82 (2003) 141-150). The paper discusses the performance characteristics of dense ceramic membranes made of mixed oxygen-ionic and electronic conducting perovskite-related oxides (Figure 1). The separation

Окислительная димеризация метана



Проницаемость перовскитов по кислороду

Перовскит	T , ° C	J,
		см ³ (НТД)/см ² с
SrFeCu _{0.2} O _x	825	38
Ba _{0.9} Sr _{0.1} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	900	0.025
SrCo _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-d}	750	3.4
Ba _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-d}	850	45
SrFeCo _{0.5} O _x	1200	0.04
La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{1-y} Fe _y O _{3-d}	900	0.025
BaZr _x Co _y Fe _z O _{3-d}	900	456*

Сравнение с полимерными мембранами

Для мембраны ПВТМС: J=0.02 см³/см²с Для мембраны AF2400: J=0.2 см³/см²с

Половолоконная мембрана



n=0.25:смешанная (вакансионная) диффузия

J.Membr.Sci., 2005, 258, p.1





Выводы

- Неорганические мембраны весьма разнообразны по своей природе, механизму действия и характеристикам.
- Они могут применяться в разных процессах, в том числе при высоких Т.
- Некоторые неорганические мембраны превосходят полимерные
- Но трудности.....