



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

257751
(11) (E2)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 D 13/00

(22) Přihlášeno 14 11 77

(21) (PV 7473-77)

(32) (31) [33] Právo přednosti od 15 11 76
(742159) a od 13 09 77 (832481)
Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 12 11 87

(45) Vydáno 15 12 88

(72)
Autor vynálezu

HENIS JAY MYLS STUART, TRIPODI MARY KATHRYN, CREVE COEUR,
MISSOURI (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS, MISSOURI (Sp. st. a.)

(54) Vícesložková membrána pro dělení plynů

1

Vynález se týká vícesložkové membrány pro dělení plynů, zejména pro dělení plynů obsahujících vodík, helium, amoniak, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, dusík, argon, fluorid sírový, methan a ethan, které sestává z povlakového materiálu a porézního nosiče.

Oddělovací postupy, včetně postupů, při kterých se zvyšuje koncentrace žádané složky a při kterých se odděluje alespoň jeden požadovaný plyn ze směsi plynů, jsou zvláště důležitými postupy, zejména s ohledem na skutečnost, že zásoby chemických surovin nejsou nevyčerpatelné. Vzhledem k výše uvedenému se v technické praxi vyskytuje stále častěji nutnost oddělování jednoho nebo více plynů ze směsi plynů za účelem jejich dalšího využití v procesu výroby. Z dosavadního stavu techniky jsou známy četné metody selektivního dělení jednoho nebo více plynů ze směsi plynů pomocí separačních membrán. Aby bylo dosaženo selektivního dělení musí membrána vykazovat menší odpor k průchodu jednoho nebo více plynů k průchodu alespoň jednoho jiného plynu obsaženého ve směsi. Při tomto selektivním dělení se takto dosáhne přednostního snížení nebo zvýšení koncentrace jednoho nebo více požadovaných plynů ve směsi vzhledem k alespoň jednomu jinému plynu a tudíž se získá produkt, který má jiný poměr jednoho

2

nebo více požadovaných plynů k alespoň jednomu jinému plynu, než je poměr v původní plyné směsi. Aby se však selektivní dělení jednoho nebo více požadovaných plynů za použití separačních membrán bylo využitelné v průmyslovém měřítku musí být membrány schopné odolávat nejen podmínkám, kterým mohou být podrobeny během provádění oddělovacího postupu, ale také musí umožňovat odpovídající selektivní dělení jednoho nebo více požadovaných plynů při dostatečně vysoké rychlosti filtrace na jednotku plochy povrchu membrány, aby použití dělicího postupu bylo ekonomicky výhodné. Separální membrány, které vykazují poměrně vysoké hodnoty selektivity oddělování, ale nepřijatelné nízké hodnoty rychlosti filtrace, vyžadují tak velké povrchové plochy separační membrány, že použití těchto membrán by bylo z ekonomických důvodů v průmyslových podmínkách nepřijatelné. Podobně je možno uvést, že separační membrány, které vykazují vysoké rychlosti filtrace, ale nízké hodnoty selektivity dělení, jsou rovněž průmyslově nepoužitelné. Při vývoji separačních membrán je tedy cílem vyvinout nejen přeměřeně selektivní membránu pro dělení jednoho nebo více požadovaných plynů ze směsi plynů, ale dosáhnout rovněž i dostatečně vysoké hod-

noty rychlosti filtrace tak, aby využití těchto separačních membrán bylo z ekonomických důvodů možné i v průmyslovém měřítku.

Obecně je možno uvést, že průchod plynu membránou se obvykle uskutečňuje průchodem skrz póry, tj. spojitými kanálky pro průchod tekutiny, které spojují vstupní a výstupní povrch membrány (příčemž tyto póry mohou nebo nemusí být vhodné pro dělení plynů Knudsenovým způsobem nebo difuzí). Podle jiného mechanismu se podle současného názoru na teorii membrán může průchod plynu membránou uskutečnit interakcí plynu s materiálem membrány. V tomto druhém z uvedených mechanismů se předpokládá, že při průchodu plynu membránou dochází k rozpouštění plynu v materiálu membrány a k difuzi plynu membránou. Konstanta permeability pro plyn je potom dána jako výsledek rozpustnosti a difuzivity plynu membránou. Daný membránový materiál má takto svoji konstantu permeability pro průchod daného plynu s materiálem membrány. Rychlost filtrace plynu, to znamená průtok plynu membránou, závisí na konstantě permeability, ale je také ovlivněna dalšími faktory, jako jsou tloušťka membrány, fyzikální povaha membrány, rozdíl parciálních tlaků filtrovaného plynu membránou, teplota, atd.

Ve snaze vyřešit zvláštní problémy, ke kterým dochází při uskutečňování dělicích operací, byly až dosud vyvinuty různé modifikace membrán používaných pro dělení kapalin. V následujícím budou popsány specifické modifikace membrán, používaných pro dělení kapalin a řešících konkrétní problémy spojené s tímto dělením, přičemž z tohoto popisu bude patrný rozsah problematiky, který je třeba při navrhování těchto membrán zvládnout, a poté bude rozebrána problematika dělení plynů. Například je možno uvést celulózové membrány, které byly podle dosavadního stavu techniky vyvinuty a používány pro odsolování vody, přičemž tyto membrány mohou být obecně uvedeny jako „husté“ neboli „kompaktní“ membrány. Tyto husté neboli kompaktní membrány jsou takové membrány, které v podstatě neobsahují póry, tzn., že oba povrchy membrány nemají žádné spojení prostřednictvím kanálků, kterými by mohla protékat tekutina a jsou v podstatě bez prázdných prostorů, tzn., že ve vlastním materiálu membrány nejsou obsaženy dutiny, které by obsahovaly materiál membrány. V případě kompaktních membrán je libovolný z obou povrchů vhodný jako vstupní povrch, protože vlastnosti kompaktní membrány jsou stejné bez ohledu na stranu povrchu, tzn., že membrána je symetrická. Jelikož je tato membrána v podstatě stejná v celé své struktuře, spadá do rozsahu definice izotropních membrán. Ačkoliv některé z těchto kompaktních membrán jsou velmi selektivní, jedna z jejich hlavních nevýhod je malá rychlost

filtrace, která je způsobena relativně vyšší hustotou membrány. Z výše uvedeného důvodu je tudíž neekonomické budovat zařízení pro odsolování větších množství vody za použití kompaktních membrán. Ve snaze po zvýšení filtrační rychlosti membrán, používaných pro dělení kapalin, byla do těchto membrán například přidávána plnidla za účelem úpravy pórovitosti a výroby co možná nejtenčích membrán, čímž by se zvýšila rychlost filtrace. I když bylo dosaženo v určitém měřítku zlepšení rychlosti filtrace, obvykle byly tyto zlepšené výsledky dosaženy na úkor selektivity speciálních membrán.

Ve snaze zlepšit účinnost membrány byla navržena výroba modifikované membrány pro odsolování vody z acetátové celulózy, viz Loeb a kol. patent USA č. 3 133 132. Při této metodě se nejdříve vytvoří odlitím roztoku acetátové celulózy tenká vrstva a potom se na této tenké vrstvě vytvoří hustý membránový povrch, což je možno provést různými technikami, jako je například odpaření rozpouštědla a následující máčení ve studené vodě. Tvorba těchto membrán s hustým povrchem zahrnuje obvykle i konečné zpracování „nabobtnáním“ v horké vodě. Membrány, které jsou vyrobeny metodou podle Loeba a kol. jsou složeny ze dvou různých vrstev, ale vyrobeny ze stejného acetátocelulózového materiálu, tzn. z tenké husté semipermeabilní povrchové vrstvy a méně husté, neselektivní nosné vrstvy, která obsahuje dutiny. Jelikož tyto membrány v podstatě nemají stejnou hustotu v celé své struktuře, spadají do rozsahu definice anizotropních membrán. Vzhledem k těmto rozdílným vrstvám a rozdílným vlastnostem jednotlivých částí membrány, které je možno pozorovat v závislosti na tom, na kterou stranu membrány je přiváděn zpracovávaný solný roztok, je možno tyto membrány podle Loeba a kol. charakterizovat jako membrány asymetrické.

U těchto asymetrických membrán s hustou povrchovou vrstvou bylo například v praktických odsolovacích testech prokázáno, že mají vyšší filtrační rychlost než starší typy kompaktních membrán. Zlepšení filtrační rychlosti u membrán Loebova typu bylo připisováno snížení tloušťky husté selektivní vrstvy. Méně hustá vrstva v této membráně vytváří dostatečně pevný strukturální nosič, čímž se zabraňuje prasknutí membrány při operacích prováděných pod tlakem, přičemž má malý odpor k průtoku filtrátu. Dělení se tedy děje v podstatě na husté povrchové vrstvě, přičemž primární funkcí méně husté nosné vrstvy je vytvořit fyzikální nosič pro povrchovou hustou vrstvu. V těchto membránách Loebova typu jsou však tyto méně husté nosičové vrstvy často ztuhlé tlaky vyskytujícími se při odsolování vody.

Za těchto podmínek ztrácí méně hustá nosičová vrstva něco ze svého původního ob-

5
 jemu (tedy objemu, který je tvořen dutinami v membráně), v důsledku čehož je zabramňováno volnému odtoku filtrátu na výtokové straně husté povrchové vrstvy, což se projevuje ve snížené rychlosti filtrace. Navíc se acetátocelulózy membrány, vyvinuté Loebem a kol., ucpávají a podléhají různým chemickým degradacím. Pozornost byla proto obrácena na vývoj membrán Loebova typu, ale z jiných materiálů, než je acetátová celulóza, s cílem dosažení lepších strukturních vlastností a zvýšení chemické odolnosti membrán. Zpracování polymerních materiálů podle Loeba tak, aby se získala jednosložková membrána, která by vykazovala dobrou selektivitu a dobrou filtrační rychlost, se ukázalo být extrémně obtížné. Většina pokusů skončila získáním membrán, které jsou buď porézní, tj. mají kanálky v husté povrchové vrstvě pro průtok tekutiny pomocí nichž nelze provádět tudíž oddělování tekutin, nebo které mají hustou povrchovou vrstvu příliš silnou na to, aby byly dosažené filtrační rychlosti využitelné v praxi. Tyto asymetrické membrány kromě toho obvykle selhávají v takových případech, kdy se dělení kapalin provádí reverzní osmózou. Jak bude dále uvedeno, ještě těžší je získat membrány Loebova typu, které mají dobrou selektivitu a filtrační rychlost pro dělení plynů.

Další vývoj získávání vhodných separačních membrán pro odsolování vody a vzájemné oddělování kapalin, jako například organických látek od kapalin, vedl ke složeným membránám, obsahujícím pórovitý nosič, kterým díky přítomnosti průtokových kanálků může lehce projít kapalina, ale který je dostatečně pevný, aby vydržel provozní podmínky oddělovacího postupu, a tenkou semipermeabilní membránu, která je uložena na tomto nosiči. Tyto složené membrány zahrnují tak zvané „dynamicky vzniklé“ membrány, které jsou vyráběny kontinuálním ukládáním polymerního materiálu z přiváděného roztoku na pórovitý nosič ve formě filmu. Toto kontinuální ukládání je nutné z toho důvodu, že polymerní film je vnášen do pórů a prochází pórovitým substrátem a potřebuje tudíž být doplňován. Kromě toho je film polymerního materiálu navíc obvykle dostatečně rozpustný v dělené kapalně směsi, takže podléhá také laterální erozi, tj. vymývání z nosiče.

Z dosavadního stavu techniky jsou rovněž známy složené odsolovací membrány, které jsou vyráběny tak, že pórovitý nosič je opatřen v podstatě pevnou difúzní nebo separační membránou. V tomto směru je možno uvést například patent USA č. 3 676 203, autorů Sachse a kol., ve kterém je popisována separační membrána na bázi polyakrylové kyseliny na pórovitém nosiči, jako je například acetát celulózy, polysulfon, atd. Tloušťka této separační membrány je relativně velká, například až 60 nm, takže je tato separační membrána dostatečně pevná a nemá takovou tendenci vnikat do pórů pórovitého no-

siče nebo na nich praskat. Další návrhy zahrnují použití anizotropního nosiče, jehož povrch je hustší, jako přímého nosiče separační membrány, viz například Cabasso a kol., Research and Development od NS-1 and Related Polysulfone Hollow Fibers for Reverse Osmosis Desalination of Seawater“, Gulf Research Institute, červenec 1975, publikace National Technical Information Service, U. S. Department of Commerce, č. PB 248 666. Cabasso a kol. zde uvádí složené membrány pro odsolování vody, které sestávají z anizotropních polysulfonových dutých vláken, která jsou pokryta například polyethyleniminem, který je zesíťován in situ, nebo furfurylalkoholem zpolymerovaným in situ, čímž se získá superponovaná separační membrána. Jitřný postup získávání reverzních osmotických membrán je uveden v patentu USA číslo 3 556 305, autor Shorr. V tomto patentu jsou uváděny tříložkové separační membrány pro reverzní osmózu, které sestávají z anizotropního pórovitého materiálu, ultratenké adhezivní vrstvy na pórovitém substrátu a tenké semipermeabilní membrány, vázané na substrát adhezivní vrstvou. Tyto ultratenké polopropustné membrány se často při spojení s pórovitým nosičovým materiálem vyrábějí odděleně, přičemž odděleně vyrobená ultratenká membrána a pórovitý nosič se potom spojí povrchy jeden k druhému.

Dalšími typy membrán, které se používají pro zpracování kapalin, jsou tak zvané „ultrafiltrační membrány, ve kterých jsou vytvořeny póry požadovaného průměru. Těmito póry mohou projít dostatečně malé molekuly, zatímco větší neboli objemnější molekuly jsou zadržovány na přírodní straně membrány. Příklady různých typů ultrafiltračních membrán jsou uvedeny v patentu USA číslo 3 556 992, autor Massucco. Tyto membrány mají anizotropní nosič a na tento nosič je irreversibilně vlisován gel, čímž se získají membrány, které mají vhodnou velikost pórů pro dělení alkalických hydroxidů od hemielulózy, přičemž ultrafiltrace probíhá na gelu.

Výše uvedený rozbor dosavadního stavu techniky se vztahoval na membrány pro oddělování kapaliny z kapalně směsi, jako například pro odsolování vody. Teprve nedávno nabyl na významu vývoj separačních membrán, které by byly vhodné pro oddělování plynu z plyně směsi. Průchod plynů separačními membránami byl podroben různým studiím, přičemž je možno konstatovat, že dosud nebyly vyvinuty membrány pro dělení plynů, které by měly jak vysokou filtrační rychlost, tak využitelnou selektivitu při dělení plynů, alespoň ne pro průmyslové využití. V následujícím popisu jsou ilustrovány specifické modifikace membrán určených pro dělení plynů, přičemž z tohoto popisu je možno si určit představu o problematice v dané oblasti techniky a tím i o významu předmětného vynálezu.

V oboru dělení plynů byly nejdříve snahy využít znalostí, které byly získány při vývoji membrán pro oddělování kapalin z kapalných směsí. Při vývoji vhodných separačních membrán pro plynné systémy existuje však mnoho rozdílných podmínek ve srovnání s vývojem vhodných membrán pro systémy kapaliné. Například přítomnost malých pórů v membráně nemusí nepříznivě ovlivňovat výkon membrány určené pro dělení kapalin, jako je například odsolování vody, díky absorpci a bobtnání membrány a vysoké viskozitě a vysokým kohezivním vlastnostem kapalin.

Jelikož plyny mají extrémně nízké absorpční, viskozivní a kohezivní vlastnosti, neexistuje žádná překážka, která by zabránila snadnému pronikání póry v takové membráně, což by mělo za důsledek malé, pokud vůbec nějaké, dělení plynů. Velmi důležitý rozdíl mezi kapalinami a plyny, který může ovlivňovat selektivní dělení průchodem membránami, je obecně nižší rozpustnost plynů v membránách ve srovnání s rozpustností kapalin v těchto membránách, což má za následek nižší konstanty permeability pro plyny ve srovnání s konstantami permeabilitami pro kapaliny. Dalšími rozdíly mezi kapalinami a plyny, které mohou ovlivňovat selektivní dělení filtrací plynů membránou jsou hustota a vnitřní tlak, vliv teploty na viskozitu, povrchové napětí a stupeň uspořádání struktury materiálu.

Je známo, že materiály, které vykazují dobré dělicí schopnosti pro plyny mají často nižší konstanty permeability ve srovnání s materiály, které mají špatné dělicí schopnosti pro plyny. Všeobecně je možno konstatovat, že bylo úsilí v tomto oboru zaměřeno na získání materiálu pro vytvoření membrány na dělení plynů v co možná nejtenčí formě, neboť je třeba vzít v úvahu nízkou propustnost, za účelem dosažení odpovídající rychlosti filtrace s tím, že membrána bude pokud možno bez pórů, takže plyny by procházely membránou interakcí s materiálem membrány. Jeden z možných přístupů k vývoji separačních membrán vhodných pro plynné systémy spočívá v získání složené membrány, která mu superponovanou membránu uloženou na anizotropním pórovitým nosiči, kde superponovaná membrána zajišťuje žádoucí dělení, to znamená, že superponovaná membrána je polopropustná. Superponované membrány jsou s výhodou dostatečně tenké, tzn. ultratenké, čímž se získají takové hodnoty rychlosti filtrace, které jsou využitelné v průmyslovém měřítku. Hlavní funkcí porézního nosiče je vytvářet podklad a chránit superponovanou membránu proti poškození jemné, tenké superponované struktury. Vhodné nosiče mají nízký odpor k průchodu filtrátu při provádění selektivního oddělování filtrované složky ze zpracovávané směsi na této superponované membráně. Tyto nosiče jsou výhodně porézní, neboť tako-

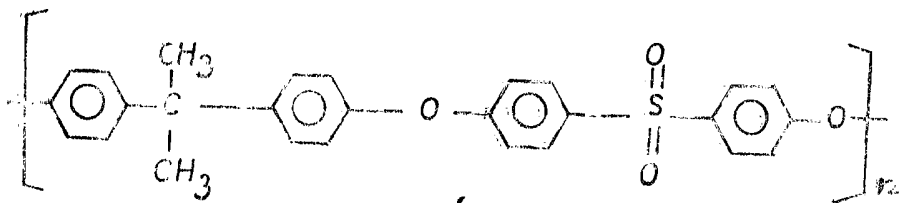
váto struktura má nízký odpor k procházejícímu filtrátu, přičemž jsou ještě dostatečně nosné, to znamená, že mají velikost pórů dostatečně malou, takže zabraňují prasknutí superponované membrány za podmínek provádění dělení. Příklady membrán, určených pro dělení plynů, se superponovanou membránou na porézním nosiči jsou uvedeny v patentu USA č. 3 616 607, autor Klass a kol., v patentu USA č. 3 657 113, autor Stancell a kol. a v patentu USA č. 3 775 303, autor Yasuda.

Tyto složené membrány pro dělení plynů mají ovšem své nedostatky. Například v USA patentu č. 3 980 456, autor Browall, je popisovaná výroba složených membránových vrstev pro dělení kyslíku ze vzduchu skládajících se z nosiče tvořeného mikroporézní polykarbonátovou fólií a z odděleně vyrobené, tzn. předem vyrobené, superponované ultratenké separační membrány, která se skládá z 80 procent polyfenylenoxidu a 20 procent organopolysiloxanpolykarbonátového kopolymeru. Vyloučení přítomnosti nečistot ve formě extrémně malých částic, tzn. částic o velikosti pod asi 300 nm, z výrobní sféry při výrobě membrán je podle Browalla prakticky neuskutečnitelné nebo nemožné. Tyto jemné částice se mohou ukládat pod nebo mezi předem vytvořené ultratenké membránové vrstvy a z důvodů jejich velkých rozměrů v porovnání s ultratenkými membránami dochází k propíchnutí této ultratenké membrány. Tyto trhliny potom snižují účinnost membrány. Browallův patent popisuje použití předem vyrobeného organosiloxanopolykarbonátového kopolymeru jako těsnícího materiálu pro tyto ultratenké membrány, přičemž tento kopolymer utěsňuje trhliny způsobené jemnými částicemi. Browall také popisuje použití předem vyrobené vrstvy jako adheziva mezi ultratenkou membránou a porézním polykarbonátovým nosičem. Složené membrány podle Browalla jsou pak složité, pokud jde o materiály i způsoby přípravy.

Z výše uvedeného je zřejmé, že dosud nebyly vyvinuty vhodné anizotropní membrány pro dělení plynů, kromě superponovaných membrán, které by zajišťovaly selektivní dělení, a dále které by vykazovaly dostatečnou rychlost filtrace a zajišťovaly selektivitu dělení pro všeobecné průmyslové využití. Dále je z výše uvedeného zřejmé, že složené membrány pro dělení plynů, které mají superponovanou membránu pro zajištění selektivního dělení, dosáhly pouze nepatrného nebo mírného zlepšení v účinnosti, přičemž se ukázaly jako nevhodné pro různé účely v průmyslovém měřítku. Kromě toho je třeba uvést, že superponované membrány i přesto, že jsou pokud možno ultratenké, aby se dosáhlo požadované selektivity při dělení, mohou navíc podstatně snižovat průtok zfiltrovaného plynu složenou membránou v porovnání s průtokem pór-

ním nosičem, který na sobě nemá superponovanou membránu.

Podstata vícesložkové membrány pro dělení plynů sestávající z povlakového materiálu, který je ve styku s porézním nosičem spo-



kde

n má hodnotu od 50 do 80, vykazujícího alespoň vzhledem k jedné dvojici plynů stanovený vnitřní separační faktor alespoň o 35 % větší, než je stanovený vnitřní separační faktor povlakového materiálu, a materiál povlaku o tloušťce 0,001 až 50 mikrometrů, tvořený polysiloxanem, vykazujícím vzhledem k jedné dvojici plynů stanovený vnitřní separační faktor menší, než je stanovený vnitřní separační faktor vícesložkové membrány, je v okluzním styku s porézní separační membránou.

Vícesložková neboli složená membrána pro dělení plynů je podle uvedeného vynálezu tvořena povlakem, který je v okluzním kontaktu s porézní separační membránou, přičemž dělicí vlastnosti této vícesložkové membrány jsou v principu dány porézní separační membránou a nikoliv materiálem povlaku. Tyto vícesložkové membrány pro dělení alespoň jednoho plynu ze směsi plynů mají požadovanou selektivitu, přičemž stále ještě projevují využitelnou rychlost filtrace pro průmyslové využití. Podle uvedeného vynálezu se získají vícesložkové membrány, které mohou být vyrobeny z různých materiálů a tím poskytují větší volnost při výběru vhodných materiálů ve srovnání s dosavadním stavem techniky, což je při vlastním dělení plynů velmi výhodné. Podle uvedeného vynálezu je možno získat vícesložkové membrány, u kterých může být požadovaná kombinace filtrační rychlosti a selektivity dělení dosažena strukturou membrány, metodami výroby a kombinací složek tvořících tuto membránu. Tímto způsobem je možno využít materiál, který má vysokou selektivitu dělení, ale relativně nízkou konstantu permeability, k získání vícesložkových membrán, které mají požadovanou filtrační rychlost a navíc požadovanou selektivitu dělení. Kromě toho je třeba uvést, že membrány podle tohoto vynálezu jsou navíc relativně necitlivé na vliv znečišťujících složek (tzn. jemných částic) během jejich výroby, což dříve způsobovalo těžkosti ve výrobě složených membrán, tvořených předem vyrobenou ultratenkou separační membránou superponovanou

čívá podle uvedeného vynálezu v tom, že porézním nosičem je porézní separační membrána o tloušťce v rozmezí od 200 do 500 mikrometrů, jejíž objem je z 10 až 80 % tvořen póry, a která sestává z polysulfonu

na nosiči. Využití adheziv ve výrobě vícesložkových membrán podle tohoto vynálezu s výhodou není nutné. Z výše uvedeného vyplývá, že postup výroby vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu není složitý a komplikovaný.

Vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu je možno vyrobit tak, aby měly dostatečně velkou strukturální pevnost, tuhost, odolnost vůči abrazi a chemickou odolnost, přičemž současně s těmito vlastnostmi ještě projevují výhodnou filtrační rychlost a selektivitu dělení, které jsou využitelné v průmyslovém měřítku. Tyto vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu jsou dále výhodné v tom, že se s nimi snadno manipuluje, například jsou málo citlivé ke statickým elektrickým silám, mají malou adhezi k jiným vícesložkovým membránám vyskytujícím se v jejich blízkosti, a pod.

Podle uvedeného vynálezu se vícesložkové membrány pro dělení plynů skládají z porézní separační membrány se vstupním a výstupním povrchem a z krycího neboli povlakového materiálu, který je v kontaktu s porézní separační membránou. Porézní separační membrána má v podstatě stejnoměrné složení, neboli stejnorodé rozložení materiálu v celé své struktuře, to znamená, že tato porézní separační membrána je v podstatě chemicky homogenní. Materiál porézní separační membrány projevuje schopnost selektivní filtrace alespoň jednoho plynu ze směsi plynů v porovnání k alespoň jednomu jinému plynu uvedené směsi a tato porézní separační membrána je tudíž definována jako „separační“ membrána. Výše uvedenou charakterizaci separační membrány, která je uvedena jako porézní se míní to, že má tato membrána spojitě kanálky pro průtok plynu, tzn. póry, které navzájem spojují vstupní a výstupní povrch této membrány. Tyto kontinuální spojitě kanálky, je-li jich dostatečný počet a mají-li dostatečně veliký průřez, umožňují v podstatě celé směsi plynů protéci porézní separační membránou s malým, pokud vůbec nějakým, dělením, které by proběhlo v důsledku interakce s mate-

riálem porézni separační membrány. Podle uvedeného vynálezu byly ale vyvinuty takové vhodné vícesložkové membrány, pomocí kterých je možno dosáhnout v důsledku interakce s materiálem porézni separační membrány zvýšeného oddělování alespoň jednoho plynu ze směsi plynů v porovnání s dělením na porézni separační membráně samotné.

Vícesložková membrána podle uvedeného vynálezu je tvořena, jak již bylo uvedeno, porézni separační membránou a povlakem, přičemž obě tyto části jsou ve zvláštním vzájemném vztahu.

Některé charakteristiky tohoto vzájemného vztahu mohou být vhodně ilustrovány pomocí relativních separačních faktorů, týkajících se dvou plynů, porézni separační membrány, povlaku a vícesložkové membrány jako celku. Separační faktor ($\alpha_{a,b}$) pro membránu a danou dvojici plynů a a b je definován jako poměr konstanty permeability (P_a) membrány pro plyn a ke konstantě permeability (P_b) pro plyn b. Separační faktor je také roven poměru permeability ($P_a/1$) membrány o tloušťce 1 pro plyn a plynné směsi k permeabilitě stejné membrány pro plyn b ($P_b/1$), kde permeabilita pro daný plyn je objem plynu za standardní teploty a tlaku (STP), který projde jedním čtverečním centimetrem plošného povrchu membrány za sekundu při poklesu parciálního tlaku o 1,3 kPa na jednotku tloušťky membrány a je vyjádřena jako $P = \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot 1,3 \text{ kPa}$.

V praxi se separační faktor pro danou dvojici plynů a pro danou membránu určuje za pomoci různých metod, při kterých se zjišťuje dostatečný počet informací pro výpočet konstant permeability nebo permeabilit pro každý z dvojice plynů. Některé z mnoha metod, které jsou vhodné pro stanovení konstant permeability, permeabilit a separačních faktorů jsou popsány Hwangem a kol. v „Techniques of Chemistry“, Volume VII, Membranes in Separation, John Wiley and Sons, 1975, kap. 12, str. 296–322.

Vnitřním separačním faktorem se v uvedeném popisu míní separační faktor materiálu, který nemá žádné kanálky pro průtok plynu tímto materiálem a je nejvyšším dosažitelným separačním faktorem pro daný materiál. O takovémto materiálu se může mluvit jako o materiálu spojitém, neboli neporézním. Vnitřní separační faktor materiálu může být přibližně stanoven změřením separačního faktoru kompaktní membrány z tohoto materiálu. Při stanovování vnitřního separačního faktoru se však mohou vyskytnout určité problémy, které například souvisí s vadami, které se vyskytnou při výrobě kompaktní membrány, jako je přítomnost pórů, přítomnost jemných částic v kompaktní membráně, neurčité molekulární uspořádání, což nastává v důsledku změn při výrobě membrány, a podobně. Z výše uvedeného vyplývá, že stanovený vnitřní separační faktor může mít hodnotu nižší, než je sku-

tečná hodnota vnitřního separačního faktoru. Takže termín „stanovený vnitřní separační faktor“, který je používán v popisu uvedeného vynálezu, se vztahuje na separační faktor suché kompaktní membrány z daného materiálu.

Vícesložkové membrány pro dělení plynů podle uvedeného vynálezu vykazují, pokud se týče alespoň jedné dvojice plynů, separační faktor, který je podstatně vyšší než stanovený vnitřní separační faktor povlakového materiálu, který je v okluzním kontaktu s porézni separační membránou. Termínem „podstatně vyšší“ při uvádění vzájemných vztahů separačního faktoru vícesložkové membrány a stanoveného vnitřního separačního faktoru povlakového materiálu se míní to, že rozdíl v separačních faktorech je velký, například obvykle je nejméně asi o 35 % vyšší. Pod termínem „okluzní kontakt“ se míní takový kontakt povlaku s porézni separační membránou ve výsledné vícesložkové membráně, že podíl plynů, které procházejí materiálem porézni separační membrány, k podílu plynů, které procházejí póry, je větší ve srovnání s podílem v porézni separační membráně samotné. Takže tento kontakt je takového druhu, že v této vícesložkové membráně při dělení plynů materiál porézni separační membrány k separačnímu faktoru konečné vícesložkové membrány pro alespoň jednu dvojici plynů ve srovnání s dělením, které probíhá s použitím samotné porézni separační membrány. Vzhledem k uvedenému alespoň jednomu páru plynů bude pak separační faktor, který vyazuje vícesložková membrána, větší než separační faktor, který vyazuje porézni separační membrána samotná. Kromě toho, pokud se týče uvedené alespoň jedné dvojice plynů, vyazuje pak materiál porézni separační membrány větší stanovený vnitřní separační faktor, než je stanovený vnitřní separační faktor materiálu povlaku. Rovněž je třeba uvést, že pokud se týče alespoň jednoho páru plynů, je separační faktor vykazovaný vícesložkovou membránou obvykle roven nebo je menší než stanovený vnitřní separační faktor materiálu porézni separační membrány. Bez ohledu na uvažované použití vícesložkové membrány pro dělení plynů mohou být vzájemné vztahy separačních faktorů demonstrovány na alespoň jedné dvojici plynů, a sice jeden ze skupiny zahrnující helium, vodík, amoniak a oxid uhličitý, a druhý ze skupiny zahrnující oxid uhelnatý, dusík, argon, fluorid sírový, methan a ethan. Vzájemné vztahy separačních faktorů v některých vícesložkových membránách podle uvedeného vynálezu mohou být demonstrovány na dvojici plynů, kde jedním z plynů je oxid uhličitý a druhý je vybrán ze skupiny zahrnující vodík, helium, a amoniak a nebo je z plynů je amoniak a další plyn je vybrán ze skupiny zahrnující oxid uhličitý, vodík a helium.

13

Podle uvedeného vynálezu je vhodné, aby vícesložková membrána měla pokud se týče alespoň jedné dvojice plynů separační faktor alespoň o 35 % větší, s výhodou alespoň o 50 procent větší, a v některých případech alespoň o 100 procent větší, než je stanovený vnitřní separační faktor materiálu povlaku. Často se volí separační faktor, pokud se týče alespoň jedné dvojice plynů uvedené výše, u uvedené vícesložkové membrány alespoň o 50 nebo o 100 procent větší než separační faktor porézní separační membrány.

Vícesložková membrána podle uvedeného vynálezu jak již bylo uvedeno sestává z povlaku, který je v okluzním kontaktu s porézní membránou z materiálu, který je selektivní pro filtraci alespoň jednoho plynu z plynné směsi vzhledem k alespoň jednomu jinému plynu z této plynné směsi. Uvedená porézní separační membrána má značný prázdňový objem, přičemž konečná vícesložková membrána má vzhledem k alespoň jedné dvojici plynů separační faktor podstatně větší než stanovený vnitřní separační faktor materiálu povlaku. Uvnitř porézní separační membrány se vyskytují prázdňové oblasti, které nejsou obsazené materiálem porézní separační membrány. Z výše uvedeného vyplývá, že v případě vytvoření těchto prázdňových oblastí je hustota porézní separační membrány menší než hustota materiálu porézní separační membrány. Pokud je uvedené, že prázdňový objem je značný, potom to znamená, že v porézní separační membráně existuje dostatečně velký objem prázdňových oblastí, např. alespoň 5 objemových procent prázdňových oblastí, čímž dojde k pozorovatelnému zvýšení filtrační rychlosti membrány ve srovnání s filtrační rychlostí, kterou vykazuje kompaktní membrána ze stejného materiálu a o stejné tloušťce. Prázdňový objem je s výhodou až asi 90 procent, prakticky asi 10 až 80 procent, nebo 30 až 70 procent, vztaženo na povrchový objem, tj. na objem daný vnějšími rozměry porézní separační membrány. Jednou z metod pro určování prázdňového objemu porézní separační membrány je srovnání hustoty s objemem samotného materiálu porézní separační membrány, přičemž tento objem odpovídá membráně o stejných fyzikálních vnějších rozměrech a stejné konfiguraci, jako má porézní separační membrána. Otvory a duté kanálky porézní separační membrány takto neovlivňují hustotu porézní separační membrány.

Hustota porézní separační membrány může být v podstatě stejná v celé své tloušťce, to znamená, že materiál je izotropní, nebo může být porézní separační membrána charakterizována tak, že má ve své tloušťce alespoň jednu relativně hustou oblast, která funguje jako bariéra pro průtok plynu při průchodu porézní separační membránou, to znamená, že porézní membrána je anizotropní. Povlak je ve výhodném provedení v ok-

luzním kontaktu s relativně hustou oblastí anizotropní porézní separační membrány. Jelikož relativně hustá oblast může být porézní, je možno ji snadno vyrobit zcela tenkou ve srovnání s výrobou kompaktní membrány o stejné tloušťce. Použití porézních separačních membrán, které mají relativně husté oblasti, které jsou tenké, zajišťuje zvýšený průtok vícesložkovou membránou.

Vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu sestávající z povlaku, který je v okluzním kontaktu s porézní separační membránou, jsou z materiálu, který je selektivní pro filtraci alespoň jednoho plynu nebo směsi v porovnání s alespoň jedním nebo více jinými plyny směsí plynů, přičemž povlak je aplikován použitím v podstatě kapalné substance vhodné pro výrobu povlaku, a dále pokud se týče alespoň jedné dvojice plynů, vykazuje vícesložková membrána separační faktor podstatně větší, než stanovený vnitřní separační faktor materiálu povlaku.

Látka, která se aplikuje na porézní separační membránu je označena jako v podstatě kapalina proto, že se tím míní látka, která je neschopná udržet si tvar v nepřítomnosti vnějšího nosiče. Materiál povlaku může být kapalina nebo látka rozpustitelná nebo suspendovaná v tomto kapalném rozpouštědle ve formě jemně separovaných částic (například koloidní velikosti), čímž se získá v podstatě kapalná látka pro aplikaci na porézní separační membránu. Podle vynálezu je výhodné, jestliže je materiál povlaku nebo materiál povlaku v kapalném rozpouštědle smáčivý, to znamená jestliže má tendenci ulpívat na materiálu porézní separační membrány. Kontakt povlaku s porézní separační membránou je tak velmi usnadněn. Použití v podstatě kapalných látek na výrobu povlaku porézní separační membrány umožňuje použití jednodušších metod ve srovnání s metodami používanými pro výrobu složených membrán z oddělených vyrobených pevných materiálů podle dosavadního stavu techniky. Kromě toho může být pro povlak použit široký rozsah různých materiálů a metod aplikace, které je možno přizpůsobit podle různých konfigurací porézních separačních membrán.

Jak již bylo uvedeno, vícesložková membrána podle vynálezu sestává z povlaku, který je v okluzním kontaktu s porézní separační membránou vyrobenou z polysulfonu, přičemž tato vícesložková membrána vykazuje separační faktor podstatně větší, než je stanovený vnitřní separační faktor materiálu povlaku. Tato vícesložková membrána má v alternativním provedení povlak v okluzním kontaktu s porézní separační membránou z dutých vláken, přičemž materiál membrány je selektivní pro filtraci alespoň jednoho plynu plynné směsi vůči jednomu jinému nebo více plynům plynné směsi. Pokud se týče alespoň jedné dvojice plynů, vykazuje

vícėsložková membrána separační faktor podstatně větší, než je stanovený vnitřní separační faktor materiálu povlaku. V dutých vláknecích může být vnější povrch vstupním nebo výstupním povrchem porézní separační membrány a vnitřní povrch rovněž může být vstupním nebo výstupním povrchem. Dutá vlákna jsou výhodná v tom, že usnadňují konstrukci přístrojů pro dělení plynů, které mají za daného objemu aparatury k dispozici velkou povrchovou plochu pro dělení plynů. O dutých vláknecích je známo, že jsou schopné odolávat větším tlakovým rozdílům, než filmové vrstvy bez nosičů, které mají v podstatě stejnou celkovou tloušťku a morfologii.

Při provádění oddělování pomocí vícėsložkové membrány podle uvedeného vynálezu se alespoň jeden plyn ze směsi plynů odděluje od alespoň jednoho jiného plynu selektivní filtrací, čímž se získá zfiltrovaný produkt, který obsahuje alespoň jeden oddělený plyn. Při provádění tohoto postupu dochází ke kontaktu směsi plynů s jedním povrchem (to znamená se vstupním povrchem) vícėsložkové membrány, přičemž pokud se týče alespoň jedné dvojice plynů ve směsi plynů vykazuje vícėsložková membrána selektivní schopnost filtrace jednoho plynu z dvojice plynů. Opačný povrch (to znamená výstupní povrch) vícėsložkové membrány se udržuje na nižším chemickém potenciálu pro alespoň jeden z filtrovaných plynů, než je chemický potenciál na uvedeném prvním povrchu. Při tomto postupu se alespoň jeden z filtrovaných plynů filtruje průchodem vícėsložkovou membránou a z blízkosti uvedeného opačného povrchu se odstraňuje zfiltrovaný produkt, který má jiný podíl uvedeného alespoň jednoho plynu plynné směsi k uvedenému alespoň jednomu jinému plynu plynné směsi, než je podíl uvedeného alespoň jednoho plynu k uvedenému alespoň jednomu jinému plynu v původní směsi. Při provádění oddělování pomocí vícėsložkové membrány podle vynálezu dochází ke zkoncentrování alespoň jednoho plynu na vstupní straně vícėsložkové membrány, čímž se získá zkoncentrovaný produkt, a zfiltrování uvedeného alespoň jednoho plynu vícėsložkovou membránou, čímž se získá zfiltrovaný produkt, ve kterém má uvedený odlišný vzájemný poměr plynů vyšší hodnotu.

Vícėsložková membrána podle vynálezu je charakteristická tím, že porézní separační membrána s povlakem, které jsou ve vzájemném okluzním kontaktu, má značný prázdný objem. Tato vícėsložková membrána podle vynálezu je zejména vhodná k selektivnímu oddělování vodíku ze směsi plynů, která obsahuje kromě vodíku alespoň jeden z následujících plynů: oxid uhelnatý, oxid uhlíčitý, helium, dusík, kyslík, argon, sirovodík, oxid dusný, amoniak a uhlovodíky s 1 až 5 atomy uhlíku. Vícėsložková membrána podle vynálezu se používá v zařízeních pro dělení plynů, přičemž tato zařízení ob-

sahují alespoň jednu tuto vícėsložkovou membránu podle vynálezu. Uvedená vícėsložková membrána podle vynálezu má vstupní povrch a opačný výstupní povrch, přičemž zařízení obsahuje dále jednotku pro přivádění zpracovávaného plynu do zařízení a pro odvádění plynů z blízkosti vstupního povrchu vícėsložkové membrány a zfiltrovaného produktu z blízkosti výstupního povrchu vícėsložkové membrány.

Podle uvedeného vynálezu bylo zcela neočekávatelně zjištěno, že jako povlakového materiálu je možno použít materiál, který může mít nízký stanovený vnitřní separační faktor, přičemž tento povlak je vytvořen na porézní separační membráně, která může mít rovněž nízký separační faktor, čímž se získá vícėsložková membrána, která má separační faktor větší, než je separační faktor jak povlaku tak i porézní separační membrány. Tento výsledek je zcela neočekávaný a kontrastuje s předcházejícími návrhy na složené membrány pro dělení plynů podle dosavadního stavu techniky, které mají superponované membrány nesené na porézním nosiči, které v podstatě vyžadují, aby superponované membrány vykazovaly vysoký separační faktor, aby se dosáhlo požadované selektivity dělení na membráně. Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že povlaky, které mají nízké separační faktory, se mohou využít ve spojení s porézními separačními membránami za vzniku vícėsložkových membrán, které mají větší separační faktor, než má jak povlak tak i porézní separační membrána, což vede k získání vysoce výhodných vícėsložkových membrán pro dělení plynů. Například materiály, které mají vhodné separační faktory, ale které byly až dosud těžko použitelné jako superponované membrány, mohou být využity jako materiál porézní separační membrány podle uvedeného vynálezu, přičemž materiál porézní separační membrány s danou selektivitou významně přispívá k vyššímu separačnímu faktoru vícėsložkové membrány.

Z výše uvedeného vyplývá, že porézní separační membrána vícėsložkové membrány může být anizotropní s tenkou, ale relativně hustou separační oblastí. Porézní separační membrány mají potom výhodu nízkého odporu k filtraci, který mají dosud známé anizotropní membrány, přičemž kromě toho vykazují takto připravené vícėsložkové membrány požadované separační faktory. Kromě toho přítomnost průtokových kanálků, které způsobují nepoužitelnost jednosložkových (nesložených) anizotropních membrán pro dělení plynů, mohou být přijatelné, a dokonce vhodné jako porézní separační membrány ve vícėsložkové membráně podle uvedeného vynálezu. Povlak má ve výhodném provedení nízký filtrační odpor a materiál povlaku má s výhodou nízký stanovený vnitřní separační faktor. V některých vícėsložkových membránách může mít povlak tendenci k se-

lektivnímu odporu, pokud se týče propouštění požadovaného plynu, přesto může výsledná vícesložková membrána obsahující tento povlak vykazovat separační faktor větší než separační faktor, který vykazuje porézní separační membrána.

Vícesložková membrána podle vynálezu představuje kombinaci předem vyrobené porézní separační membrány, tj. porézní separační membrány, která je vyrobena před aplikací povlaku, a povlaku. Vynález je zejména zaměřen na vícesložkové separační membrány pro plyny, kde selektivita separačního materiálu porézní separační membrány významně přispívá k selektivitě a relativní filtrační rychlosti filtrovaného plynu vícesložkovou membránou. Vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu mohou obecně vykazovat vyšší rychlosti filtrace, než je tomu u složených membrán známých z dosavadního stavu techniky, které používají superponovaných membrán s vysokými separačními faktory. Kromě toho vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu vykazují navíc separační faktor, který je lepší než separační faktory povlaku a porézní separační membrány. Vícesložkové membrány podle vynálezu mohou být v některých směrech analogické, ale jenom zdánlivě, membránám pro dělení plynů podle dosavadního stavu techniky, které mají superponované membrány, vykazující vysoký separační faktor, na porézním nosiči. Tyto složené membrány podle dosavadního stavu techniky nepoužívají nosiče nebo substrátu, který přispívá podstatnou měrou k procesu oddělování.

Vícesložkové membrány podle vynálezu umožňují velkou přizpůsobivost pro specifické druhy dělení, protože jak povlak tak i porézní separační membrána přispívají k celkovému dělicímu výkonu. Výsledkem je zvýšená možnost a schopnost těchto membrán přizpůsobit je specifickým separačním požadavkům, například dělení žádaného plynu nebo plynů z různých směsí plynů za účelem dosažení žádoucích kombinací rychlosti a selektivitě dělení, které je možno uplatnit v průmyslové praxi. Vícesložkové membrány podle vynálezu mohou být vyrobeny z různých materiálů používaných pro dělení plynů, což znamená větší možnosti při výběru vhodných membránových materiálů pro dělení daného plynu než tomu bylo až dosud. Tyto vícesložkové membrány jsou navíc schopné zajistit dobré fyzikální vlastnosti, jako je tuhost, odolnost vůči abrazi, pevnost, trvanlivost a dobrou chemickou odolnost.

Vynález je zvláště zaměřen na vícesložkové membrány pro dělení plynů, které jsou tvořeny povlakem, který je v kontaktu s porézní separační membránou, kde separační vlastnosti vícesložkové membrány jsou v principu určovány porézní separační membránou, na rozdíl od dosavadního stavu techniky, kde je rozhodující částí povlak.

Vícesložkové membrány podle vynálezu jsou široce použitelné pro dělení plynů. Plynové směsi vhodné pro rozdělování pomocí vícesložkových membrán podle vynálezu jsou plynové látky, nebo látky, které jsou normálně kapalné nebo pevné, ale jsou ve stavu plyném při teplotě, při které se dělení provádí. Vynález, tak jak je uveden v tomto textu, se týká hlavně dělení, například kyslíku od dusíku, vodíku od alespoň jednoho z následujících plynů vybraných ze skupiny zahrnující oxid uhelnatý, oxid uhlíčitý, helium, dusík, kyslík, argon, sirovodík, oxid dusný, amoniak a uhlovodíky s 1 až 5 atomy uhlíku, zejména methan, ethan a ethylen; dále amoniaku od alespoň jednoho z plynů ze skupiny zahrnující vodík, dusík, argon a uhlovodíky s 1 až 5 atomy uhlíku, například methan; dále oxidu uhličitého od oxidu uhelnatého nebo uhlovodíků obsahujících 1 až 5 atomů uhlíku, například methanu; dále helia od uhlovodíku obsahujícího 1 až 5 atomů uhlíku, například methanu; dále sirovodíku od uhlovodíku s 1 až 5 atomy uhlíku, například methanu, ethanu nebo ethylen; a oxidu uhelnatého od alespoň jednoho ze skupiny plynů zahrnující vodík, helium, dusík a uhlovodíky obsahující 1 až 5 atomů uhlíku. Je ovšem třeba zdůraznit, že vynález není omezen na tyto konkrétní příklady oddělování uvedených plynů ani na specifické vícesložkové membrány uváděné v příkladech.

Vícesložkové membrány pro dělení plynů podle uvedeného vynálezu mají formu filmu nebo dutého vlákna nebo vlákna, přičemž tyto vícesložkové membrány mají porézní separační membránu neboli substrát a povlak, který je v okluzním kontaktu s porézní separační membránou. Některé faktory, které ovlivňují chování vícesložkových membrán, jsou konstanta permeability povlaku a porézní separační membrány, celková plocha průřezu děr (tj. párů nebo průtokových kanálků) k celkové ploše povrchu porézní separační membrány, relativní tloušťka povlaku a porézní separační membrány vícesložkové membrány, morfologie porézní separační membrány a nejdůležitějším faktorem je relativní odpor k průtoku filtrovaného plynu, a to jak povlaku tak i porézní separační membrány ve vícesložkové membráně.

Všeobecně je možno uvést, že stupeň dělení vícesložkovou membránou je obecně ovlivňován relativním odporem k průtoku plynu pro každý plyn směsí plynů jak povlakem tak porézní separační membránou, které jsou voleny podle toho, jaké jsou jejich vlastnosti, pokud jde o odpor k průtoku plynu.

Materiálem vhodným pro zhotovení porézní separační membrány může být pevná přírodní nebo syntetická látka, která má vlastnosti použitelné pro dělení plynů. V případě polymerů se mezi materiály, které tvoří porézní separační membrány, řadí jak adiční

tak i kondenzační polymery, které mohou být lité, vylačované nebo jinak zpracované. Porézní separační membrány mohou být vyrobeny v porézní formě, například odléváním z roztoku, který obsahuje rozpouštědlo polymerního materiálu, do rozpouštědla, které rozpouští daný materiál jen málo nebo vůbec ne. Podmínky používané při zvláknování a/nebo odlévání a/nebo následně zpracování po této výrobě mohou ovlivnit pórovitost a odpor k průtoku plynu porézní separační membránou.

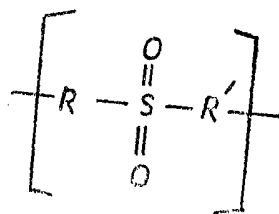
Pro výrobu porézních separačních membrán jsou obecně používány organické polymery smíchané s anorganickými filtračními materiály. Typickými polymery, vhodnými pro porézní separační membrány podle vynálezu jsou substituované nebo nesubstituované polymery a tyto látky jsou vybrány ze skupiny zahrnující polysulfony, polystyreny, včetně kopolymerů obsahujících styren, například akrylonitrilstyrenových kopolymerů, styrenbutadienových kopolymerů a styrenvinylbenzylhalogenidových kopolymerů; dále polykarbonáty, polymery celulózy, jako například acetátobutyrate celulózy, propionátcelulózy, ethylocelulózy, methylcelulózy, nitrocelulózy atd.; dále polyethery, polyarylenoxidy, jako například polyfenylenoxid a polyxylylenoxid; dále polyesteramididiskyanatany; dále polyurethany, polyester, jako například polyethylentereftalát, polyalkylmethakrylát, polyalkylakryláty, polyfenylentereftalát, atd.; dále polysulfidy, polymery monomerů, které mají alfa-olefinickou nenasycenou vazbu, jiné než výše uvedené, jako například polyethylen, polypropylen, poly-1-buten, poly-4-methyl-1-penten, polyvinyl, například polyvinylchlorid, polyvinylidenfluorid, polyvinylidenchlorid, polyvinylidensulfid, polyvinylalkohol, polyvinylestery, jako jsou například polyvinylacetát a polyvinylpropionát, polyvinylpyridiny, polyvinylpyrrolidony, polyvinylethery, polyvinylketony, polyvinylaldehydy, jako například polvinlformaldehyd a polyvinylbutyraldehyd, polyvinylamidy, polyvinylurethany, polyvinylmočoviny, polyvinylfosfáty a polyvinylsulfáty); dále polyallyly, polybenzobenzimidazol, polyhydrazidy, polyoxadiazoly, polytriazoly, polybenzimidazol, polykarbodiimididy, polyfosfaziny, atd., a dále kopolymery, včetně blokových kopolymerů, které obsahují opakující se jednotky výše zmíněné, jako například terpolymery akrylonitrilvinylbromidsodná sůl p-sulfofenylmethylallyletheru; a dále roubované a směsné kopolymery obsahující kterýkoliv z předchozích materiálů. Typickými substituenty substituovaných polymerů jsou halogeny, jako například fluor, chlor, brom, dále hydroxylové skupiny, nižší alkylové skupiny, nižší alkoxylové skupiny, monocyklická arylová skupina, nižší acylové skupiny, a podobně.

Výběr porézních separačních membrán pro vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu pro dělení plynů může být pro-

veden na základě tepelné odolnosti, odolnosti vůči rozpouštědlům, mechanické pevnosti porézní separační membrány a rovněž ta podle jiných faktorů, které jsou dány pracovními podmínkami selektivní filtrace, pokud povlak a porézní separační membrány mají požadované relativní separační faktory podle uvedeného vynálezu pro alespoň jednu dvojici plynů.

Porézní separační membrána je s výhodou alespoň částečně samonosná, přičemž v některých případech může být v podstatě samonosná. Porézní separační membrána může zajistit v podstatě veškerou strukturální nosnost pro membránu nebo může vícesložková membrána obsahovat jako svou součást strukturálně nosič, který má malý, nebo vůbec žádný, odpor k procházejícímu plynu.

Porézní separační membrána, jak již bylo uvedeno, sestává z polysulfonu. Mezi polysulfony, které mohou být využity, patří ty, které mají polymerní kostru sestávající z opakujících se strukturálních jednotek

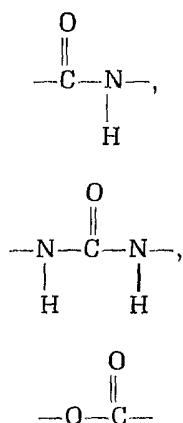


kde

R a R' mohou být stejné nebo rozdílné substituenty a znamenají alifatické nebo aromatické uhlovodíkové zbytky s 1 až 40 atomy uhlíku, přičemž síra v sulfonové skupině je vázána na alifatické nebo aromatické uhlíkové atomy, a polysulfon má průměrnou molekulovou hmotnost vhodnou pro tvorbu filmu nebo vlákna, obvykle nejméně asi 10 000. Jestliže není polysulfon zesíťován, je jeho molekulární hmotnost obvykle menší než asi 500 000, obvykle je menší než asi 100 000. Opakované jednotky jsou navzájem spojeny, to znamená, že substituenty R a R' jsou navzájem spojeny vazbou uhlík-uhlík nebo různými jinými spojovacími skupinami, jako jsou například

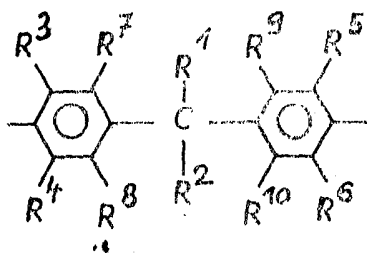


21

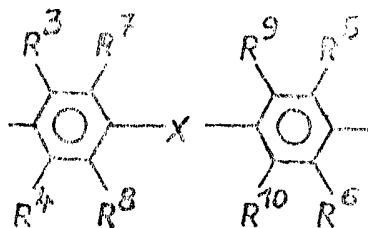


atd.

Zvláště výhodnými polysulfony jsou ty, v nichž alespoň jeden ze substituentů R a R' znamenají aromatický uhlovodíkový zbytek a sulfonylový zbytek je vázán na alespoň jeden aromatický uhlíkový atom. Obvykle zahrnují aromatické uhlovodíkové zbytky fenylen a substituované fenylenové zbytky, bifenyl a substituované bifenylové zbytky, bifenylmethan a substituované bifenylmethanové zbytky, které mají obecný vzorec

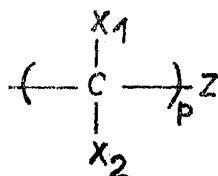


substituované a nesubstituované bifenylethery obecného vzorce



kde

X znamená atom kyslíku nebo síry, a podobně. V uvedených bifenylmethanových a bifenyletherových zbytcích substituenty R₁ až R₁₀ znamenají substituenty, které mohou být stejné nebo odlišné, a které mají strukturu



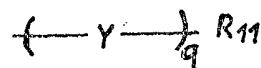
22

kde

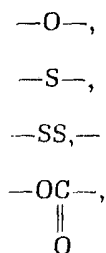
X₁ a X₂ jsou buďto stejné nebo rozdílné a znamenají atom vodíku nebo atom halogenu (například fluor, chlor a brom),

p je nula nebo celé kladné číslo, například asi od 1 do 6, a

Z znamená vodíkový atom, atom halogenu (například fluor, chlor a brom),



{kde q je nula nebo 1, Y znamená

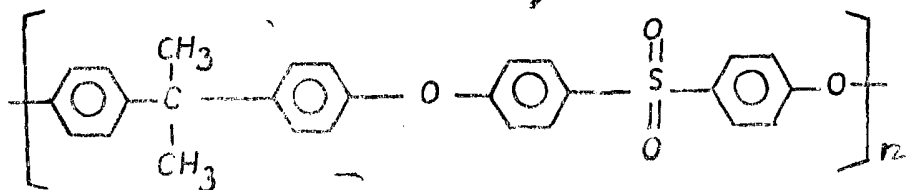


nebo



a R₁₁ znamená atom vodíku, substituovanou nebo nesubstituovanou alkylovou skupinu, obsahující například od 1 do asi 8 atomů uhlíku, nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu, například monocyklickou nebo bicyklickou, obsahující asi 6 až 15 atomů uhlíku, dále heterocyklickou skupinu, kde heteroatom je alespoň jeden z atomů ze skupiny zahrnující dusík, kyslík a síru, a to monocyklickou nebo bicyklickou s asi 5 až 15 atomy v kruhu, sulfátovou a sulfonylovou skupinu, zvláště sulfátovou a sulfonylovou skupinu obsahující nižší alkylovou skupinu nebo monocyklickou nebo bicyklickou arylovou skupinu, zbytek obsahující atom fosforu, jako například fosfinová, fosfátová a fosfonová skupina, zvláště fosfátová a fosfonová skupina, obsahující nižší alkylovou nebo monocyklickou nebo bicyklickou arylovou skupinu, aminovou skupinu a to primární, sekundární, terciární a kvarterní aminovou skupinu, obvykle obsahující nižší alkylový nebo monocyklický nebo bicyklický arylový zbytek, isothiomočovinovou skupinu, thiomočovinovou skupinu, guanidylovou skupinu, trialkylsilylovou skupinu, trialkylcínovou skupinu, trialkylolovnatou skupinu, dialkylantimonovou skupinu, atd. Substituenty nebo fenylenové skupiny bifenylmethanového a bifenyletherového zbytku jsou obvykle umístěny v ortho-polo-

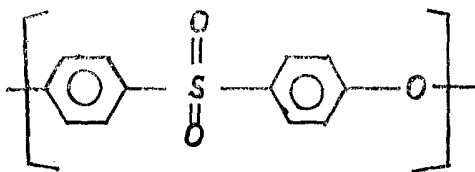
ze, tj. substituenty R^7 až R^{10} jsou vodíkové atomy. Polysulfony, které mají aromatický uhlíkovodíkový zbytek, mají obvykle dobrou tepelnou stabilitu, jsou odolné vůči chemickému působení a mají výtečnou kombinaci



kde

n , které znamená stupeň polymerace, nabývá hodnot od asi 5° do 80.

Výhodnými jsou takto polyarylenethersulfony. Rovněž jsou použitelné i polyethersulfony, které mají strukturu



Modifikací polymeru, například zesítním, roubováním, kvarternizací a podobně, je možno vyrobit další jiné použitelné polysulfony.

Při výrobě porézních membrán ve formě dutých vláken může být zvláknování provedeno za rozličných podmínek. Jedna z metod výroby polysulfonových dutých vláken je popsána Cabassem a kol., Research and Development of NS-1 and Related Polysulfone Hollow Fibers for Reverse Osmosis Desalination of Seawater, viz výše. Zvláště výhodná dutá vlákna z polysulfonů a polyethersulfonů mohou být vyrobena zvláknováním polysulfonů v roztoku, který obsahuje rozpouštědlo polysulfonu. Typickými rozpouštědly jsou dimethylformamid, dimethylacetamid a N-methylpyrrolidon. Hmotnostní obsah polymeru v roztoku může být značně různý, ale musí být dostatečný k vyrobení dutých vláken za podmínek zvláknování. Obsah polymeru v roztoku, vyjádřený v hmotnostních procentech, je obvykle od asi 15 do 50 procent, například od asi 20 do 35 procent. Jestliže obsahuje polysulfon a/nebo rozpouštědlo znečištěniny, jako například vodu, částice, atd., množství těchto znečištěnin by mělo být dostatečně nízké, aby došlo ke zvláknování. V případě nutnosti je možno znečištěniny v polysulfonu a/nebo rozpouštědla odstranit. Velikost zvláknovací trysky se bu-

tuhosti a flexibility. Použitelné polysulfony jsou prodávány pod různými obchodními názvy, přičemž mají lineární řetězce obecného vzorce

de lišit v závislosti od požadovaného vnitřního a vnějšího průměru vyráběného dutého vlákna. Jeden z druhů zvláknovacích tryssek může mít například průměry trysky 0,38 až asi 0,88 milimetru a průměr hrotu trysky asi 0,2 až 0,38 milimetru s injekční kapilárou uvnitř hrotu. Průměr injekční kapiláry může být různý v rozmezích daných pro průměr hrotu. Zvláknovací roztok je obvykle udržován pod v podstatě inertní atmosférou, aby se zabránilo znečištění a/nebo koagulaci polysulfonu před zvláknováním a aby se předešlo nebezpečí vznícení těkavých a hořlavých rozpouštědel. Vhodnou atmosférou je suchý dusík. Přítomnost nadbytečného množství plynu ve zvláknovacím roztoku může mít za následek vznik velkých děr.

Zvláknování může být prováděno technikou mokré trysky nebo technikou suché trysky, to znamená, že tryska může být v koagulační lázni anebo může být mimo tuto lázeň. Technika mokré trysky je obvykle využívána z důvodu její výhodnosti. Zvláknovací podmínky jsou s výhodou takové, aby se předešlo nevhodnému napnutí vlákna. Zvláknovací rychlost je obvykle v rozmezí od 5 do 100 litrů za minutu, ačkoliv se může použít i vyšší zvláknovací rychlost za předpokladu, že vlákno není nevhodně napnuté a že je zajištěn dostatečně dlouhý časový interval zdržení v koagulační lázni. Pro koagulační lázeň mohou být použity v podstatě jakékoliv kapaliny, které nejsou rozpouštědly polysulfonů. V koagulační lázni se s výhodou jako hlavní složky používá vody. Tekutina je obvykle vstříkována dovnitř vlákna. Tekutinou může být například vzduch, isopropylalkohol, voda nebo podobné látky. Doba, po kterou je odváděné vlákno v koagulační lázni, je přinejmenším dostatečná k tomu, aby se zajistilo ztuhnutí vlákna. Teplota koagulační lázně se může pohybovat v širokém rozmezí, například od -15°C do 90°C nebo více, nejčastěji je asi 1° až 35°C , obvykle asi 2° až 8° nebo 10°C . Dále je vhodné, aby zkoagulované duté vlákno bylo promýto vodou, čímž se odstraní rozpouštědlo. Při tomto zpracování se vlákno ponoří do vodní lázně, kde se ponechá po dobu ales-

poň asi dvou hodin. Vlákna jsou obvykle před aplikací povlaku a použitím v přístrojích na dělení plynů sušena. Vysušení může být provedeno při teplotě asi 0 až asi 90 °C, s výhodou při asi pokojové teplotě, například asi 15 °C až 35 °C, a při asi 5%-ní až asi 95%-ní relativní vlhkosti, výhodně při asi 40%-ní až asi 60%-ní vlhkosti.

Předcházející popis metody výroby porézních separačních membrán ve formě dutého vlákna z polysulfonu byl uveden z ilustrativních důvodů a za účelem uvedení příkladné metody použitelné pro výrobu porézních separačních membrán podle vynálezu, přičemž rozsah vynálezu se těmito příkladnými provedeními nijak neomezuje.

Povlak může být ve formě v podstatě nepřerušované kontinuální membrány, to znamená v podstatě neporézní membrány, přičemž tento povlak je v kontaktu s porézní separační membránou, nebo může být povlak diskontinuální neboli přerušovaný. Jestliže je povlak přerušovaný, označuje se někdy jako okluzní materiál, protože může okludovat kanálky pro průtok plynů, tzn. póry. Povlak není s výhodou tak silný, aby nepříznivě ovlivňoval účinnost vícesložkové membrány, například tím, že by způsoboval nežádoucí snížení průtoku plynu, nebo tím, že by způsoboval odpor k průtoku plynů natolik, že by separační faktor vícesložkové membrány byl v podstatě stejný jako separační faktor povlaku. Povlak má obvykle průměrnou tloušťku až asi 50 nanometrů. Jestliže je povlak přerušovaný, mohou existovat oblasti, ve kterých se nevyskytuje povlakový materiál. Povlak může mít často průměrnou tloušťku v rozmezí od asi 0,0001 do 50 nanometrů. V některých případech je průměrná tloušťka povlaku menší než 1 nm a dokonce může být i menší než asi 0,5 nm. Povlak se může skládat z jedné vrstvy nebo alespoň ze dvou oddělených vrstev, které mohou, ale nemusí být, ze stejného materiálu. Jestliže je porézní separační membrána anizotropní, tzn. že má ve své struktuře relativně hustou oblast, jež je bariérou pro průtok plynu, je žádoucí aplikovat povlak tak, aby byl v okluzním kontaktu s relativně hustou oblastí. Relativně hustá oblast může být na libovolném povrchu porézní separační membrány nebo může být ve středu vrstvy porézní separační membrány. Povlak se s výhodou aplikuje na alespoň jeden z povrchů, tzn. na vstupní nebo výstupní povrch porézní separační membrány. Jestliže vícesložková membrána je ve tvaru dutého vlákna, potom může být povlak aplikován na vnějším povrchu, čímž takto dochází k chránění a/nebo uskladnění manipulace s vícesložkovou membránou.

Ačkoliv může být používána jakákoliv vhodná metoda na aplikování povlaku na porézní separační membránu je třeba uvést, že tato metoda má hlavní vliv na celkovou výkonnost vícesložkové membrány. Vícesložkové membrány podle vynálezu mohou být

například vyráběny povlákáním porézní separační membrány látkami, které obsahují takový povlakový materiál, aby povlak vícesložkové membrány měl nízký odpor k průtoku plynu ve srovnání s celkovým odporem vícesložkové membrány.

Povlak může být aplikován libovolným vhodným způsobem, například je touto povlákací operací rozprašování, glazování, ponoření do v podstatě kapalně látky, obsahující materiál povlaku, a podobně. Jak již bylo uvedeno dříve, materiál povlaku je při aplikaci s výhodou obsažen ve v podstatě kapalně látce a může být ve formě roztoku, přičemž se použije rozpouštědla povlakového materiálu, které však v podstatě nerozpouští porézní separační membránu. Ve výhodném provedení se látka obsahující materiál povlaku s výhodou aplikuje na jeden povrch porézní separační membrány a na druhý povrch porézní separační membrány se nechá působit nižší absolutní tlak. Jestliže uvedená v podstatě kapalně látka obsahuje polymerovatelný materiál a tento polymerovatelný materiál je po aplikaci zpolymerován na porézní separační membráně při vytváření povlaku, potom druhý povrch porézní separační membrány je během polymerace nebo před polymerací s výhodou vystaven nižšímu absolutnímu tlaku. Vynález jako takový však není omezen na určitou specifickou metodu, kterou je povlakový materiál aplikován na porézní separační membránu. Zvláště výhodné povlakové materiály mají relativně vysoké konstanty permeability pro plyny, takže přítomnost povlaku nesnižuje ve větší míře rychlost filtrace vícesložkovou membránou. Odpor povlaku k průtoku plynu je s výhodou relativně malý při srovnání s odporem vícesložkové membrány. Jak již bylo výše uvedeno, při přípravě vícesložkové membrány s požadovaným separačním faktorem podle vynálezu závisí výběr materiálů pro povlaky na vztahu stanoveného vnitřního separačního faktoru materiálu povlaku ke stanovenému vnitřnímu separačnímu faktoru materiálu porézní separační membrány. Materiál povlaku by měl být schopen zajistit okluzní kontakt s porézní separační membránou. Například při aplikování by měl být tento povlak dostatečně smáčivý a adhezivní k porézní separační membráně, aby umožnil vytvoření okluzního kontaktu. Smáčecí vlastnosti povlakového materiálu mohou být zjištěny spojením povlakového materiálu, buď samotného nebo v rozpouštědle, s materiálem porézní separační membrány. Navíc může být povlakový materiál vybrán podle vhodné molekulární hmotnosti, přičemž se vezme v úvahu průměrný průměr pórů porézní separační membrány. Je-li molekulární velikost povlakového materiálu příliš velká k tomu, aby mohl tento povlakový materiál vniknout do pórů porézní separační membrány, není tento materiál použitelný pro vytvoření okluzního kontaktu.

Jestliže je na druhé straně velikost molekul povlakového materiálu příliš malá, může tento materiál projít póry porézní separační membrány během povlékání a/nebo během dělicí operace. Pro porézní separační membránu s většími póry na rozdíl od porézní separační membrány s menšími póry, je potom vhodné použít povlakového materiálu, který má větší velikost molekul. Jestliže jsou póry co do velikosti značně různorodé, je vhodné použít jako povlakového materiálu polymerovatelného materiálu, který je zpolymerován po aplikaci na porézní separační membráně, nebo je vhodné použít dvou nebo více povlakových materiálů s různou molekulární velikostí, například je vhodné aplikovat materiály povlaku podle pořadí jejich zvětšujících se molekulárních velikostí.

Povlakovým materiálem mohou být přírodní nebo syntetické látky, obvykle jsou to polymery, které s výhodou mají odpovídající vlastnosti umožňující vytvoření okluzního kontaktu s porézní separační membránou. Mezi syntetické látky patří jak adiční, tak kondenzační polymery. Typickými příklady materiálů, které je možno použít jako povlakových materiálů, jsou polymery, které mohou být substituované nebo nesubstituované, pevné nebo kapalné za podmínek dělení plynů, a to syntetické kaučuky, přírodní kaučuky, relativně vysokomolekulární a/nebo vysokovroucí kapaliny, organické předpolymery, polysiloxany (silikonové polymery), polysilazany, polyurethany, polyapichlorhydrin, polyaminy, polyiminy, polyamidy, kopolymery, které obsahují akrylonitril, jako například poly(α -chlorakrylonitrilové) kopolymery, polyestery (včetně polylaktamů), například polyalkylakrylátů a polyalkylmethakrylátů, kde alkylová skupina obsahuje asi 1 až 8 atomů uhlíku, polysebakáty, polyjantarany a alkylové pryskyřice; dále terpenoidní pryskyřice, jako například lněný olej; dále celulóznové polymery, polysulfony, zvláště alifatické polysulfony; dále polyalkylenglykoly, jako například polyethylenglykol, polypropylenglykol, atd.; dále polyalkylenpolysulfáty, polypyrrolidony, polymery monomerů, které mají α -olefinickou nenasycenou vazbu, jako například polyolefiny, například polyethylen, polypropylen, polybutadien, poly-2,3-dichlorbutadien, polyisopren, polystyren včetně polystyrenových kopolymerů, například styrenbutadienový kopolymer, polyvinyl, jako jsou například polyvinylalkoholy, polyvinylaldehydy (například polyvinylformaldehyd a polyvinylbutyraldehyd), polyvinylketony (například polymethylvinylketon), polyvinylestery (například polyvinylbenzoát), polyvinylhalogenidy (například polyvinylbromid), polyvinylidenhalogenidy, polyvinylidenkarbonáty, poly-N-vinylmaleinimid, atd., dále poly-1,5-cyklooktadien, polymethylisopropenylketon, fluorovaný ethylenový kopolymer; dále polyarylenoxidy, například polyxylylenoxid; dále polykarboná-

ty, polyfosfáty, například polyethylenmethylenfosfát a pod., a dále libovolné kopolymery včetně blokových kopolymerů, které obsahují opakující se jednotky výše uvedené, a roubované kopolymery a směsi obsahující libovolné látky z již uvedených látek. Po aplikaci na porézní separační membránu mohou nebo nemusí být tyto polymery polymerovány.

Zvláště vhodnými povlakovými materiály jsou polysiloxany. Typické polysiloxany mohou obsahovat alifatické nebo aromatické zbytky a obvykle mají opakující se jednotky s 1 až asi 20 atomy uhlíku. Molekulární hmotnost polysiloxanů se může velice různit, ale obvykle je alespoň 1 000. Polysiloxany, které se aplikují na porézní separační membránu, mají obvykle molekulovou hmotnost od asi 1 000 do 300 000. Obvykle jsou alifatickými a aromatickými polysiloxany polymonosubstituované siloxany, například takové, kde substituenty jsou nižší alifatické skupiny, například nižší alkylová skupina, včetně cykloalkylových skupin, zvláště methylová skupina, ethylová skupina a propylová skupina; dále nižší alkoxylové skupiny, arylové skupiny, které zahrnují mono- a bicyklické arylové skupiny včetně bifenylenové skupiny, naftalenové skupiny, atd.; dále nižší mono- a bicyklické aryloxy skupiny; dále acylové skupiny zahrnující nižší alifatické a nižší aromatické acylové skupiny, a pod. Alifatické a aromatické substituenty mohou být substituované, například halogeny, jako je fluor, chlor a brom, hydroxylovými skupinami, nižšími alkylovými skupinami, nižšími alkoxylovými skupinami, nižšími acylovými skupinami a podobně. Polysiloxany mohou být zesíťovány účinkem zesíťovacích činidel, čímž vznikne silikonový kaučuk. Polysiloxany mohou být takto kopolymery se zesíťovacím komonomerem, jako například α -methylstyrenem, který spolupůsobí při vzniku zesíťovaného produktu. Mezi typické katalyzátory, které podporují vznik zesíťování patří organické a anorganické peroxidy. Zesíťování může být provedeno před aplikací polysiloxanu na porézní separační membráně, ale s výhodou se provede po aplikaci na porézní separační membránu. Obvykle mají polysiloxany před zesíťováním molekulovou hmotnost od asi 1 000 do 100 000. Zvláště výhodnými polysiloxany jsou polydimethylsiloxan, polyfenylmethylsiloxan, polytrifluorpropylmethylsiloxan, kopolymer α -methylstyrenu a dimethylsiloxanu a dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk, obsahující polydimethylsiloxan, o molekulové hmotnosti před zesíťováním od asi 1 000 do 50 000. Některé polysiloxany nescházejí polysulfonovou porézní separační membránu natolik, aby došlo k okluznímu kontaktu v požadované formě. Avšak rozpuštění nebo dispergování polysiloxanů v rozpouštědle, které v podstatě nepůsobí na polysulfon, může usnadnit vznik okluzního kontaktu. Mezi vhodná rozpouštědla patří obvyklé kapalné

alkany, například pentan, cyklohexan, atd., dále alifatické alkoholy, například methanol, dále některé halogenované alkany, dialkyl-ethery a podobné látky, a jejich směsi.

Dále uváděné materiály použité pro přípravu porézních separačních membrán a povlaků jsou reprezentativními použitelnými materiály, jejichž kombinací lze získat více-složkové membrány podle uvedeného vynálezu, které mohou být použity pro dělení plynů. Tyto materiály, jejichž kombinace a aplikace jsou pouze reprezentativním výběrem z širokého okruhu materiálů použitelných podle vynálezu a tudíž neomezují nijak rozsah uvedeného vynálezu, slouží pouze jako ilustrativní příklady aplikovatelnosti a vhodnosti těchto látek. Mezi typické materiály porézních separačních membrán pro dělení kyslíku od dusíku patří acetátové celulózy, například acetátová celulóza se stupněm substituce asi 2,5, dále polysulfon, styren-akrylonitrilový kopolymer, například takový, který má asi 20 až 70 hmotnostních procent styrenu a asi 30 až 80 hmotnostních procent akrylonitrilu, dále směsi styrenakrylonitrilových kopolymerů a podobně. Mezi vhodné povlakové materiály patří polysiloxany (polysilikony), například polydimethylsiloxan, polyfenylmethylsiloxan, polytrifluorpropylmethylsiloxan, předem vulkanizovaný a dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk, atd., dále polystyren, například polystyren se stupněm polymerace od asi 2 do 20, dále polyisopren, například isoprenový předpolymer a poly-cis-1,4-isopren, dále sloučeniny obsahující alifatický uhlíkový s asi 14 až 30 atomy uhlíku, například hexadekan, lněný olej, zvláště surový lněný olej, atd.

Mezi typické materiály porézních separačních membrán pro oddělování vodíku ze směsi plynů obsahujících vodík, patří acetátové celulózy, například acetátová celulóza se stupněm substituce asi 2,5, dále polysulfon, styrenakrylonitrilový kopolymer, například s obsahem styrenu v rozmezí od asi 20 do 70 procent hmotnostních a s obsahem akrylonitrilu v rozmezí od asi 30 do 80 procent hmotnostních, dále směsi styrenakrylonitrilových kopolymerů, atd., dále polykarbonáty, polyakrylenoxidy, jako je například polyfenylenoxid, polyxylenoxid, bromovaný polyxylylenoxid, bromovaný polyxylylenoxid dodatečně zpracovaný s trimethylaminem, thiomocovina, atd. Mezi vhodné povlakové materiály patří polysiloxany (polysilikony), například polydimethylsiloxan, předem vulkanizovaný a dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk, atd., dále polyisopren, blokovaný kopolymer α -methylstyrenu a dimethylsiloxanu, sloučeniny obsahující alifatický uhlíkový s asi 14 až 30 atomy uhlíku, a podobně.

Porézní separační membrány podle uvedeného vynálezu jsou ve výhodném provedení dostatečně porézní a mají tudíž dostatečnou plochu porézního separačního materiálu pro

uskutečnění dělení v průmyslovém měřítku. Porézní separační membrány mají výrazný vliv na oddělovací proces prováděný s pomocí vícesložkových membrán podle uvedeného vynálezu a je tudíž vhodné dosáhnout velkého poměru celkové plochy povrchu k celkové ploše průřezu pórů porézní separační membrány. Tento výsledek se zcela liší od dosavadních poznatků v oboru výroby složených membrán, kde k dělení dochází v podstatě na superponované membráně a kde o nosičích platí, že mají být co možná nejvíce pórovité pokud si přitom zachovávají svoji původní a hlavní funkci, tzn. funkci nosiče superponované membrány, a kde s výhodou nosič neovlivňuje průtok filtrovaného plynu, to znamená, že neinhibuje průtok plynu superponovanou membránou.

Množství plynu, které prochází materiálem porézní separační membrány a vliv tohoto materiálu na výkon vícesložkových membrán podle uvedeného vynálezu je výrazně ovlivňován poměrem celkové plochy povrchu k celkové ploše pórů a/nebo průměrným průměrem pórů porézní separační membrány. Poměr celkové plochy k povrchu k celkové ploše průřezu pórů je obvykle u porézních separačních membrán alespoň asi 10:1, s výhodou alespoň $10^3:1$ až $10^8:1$, přičemž některé porézní separační membrány mohou mít tento poměr $10^3:1$ až $10^8:1$ nebo $10^{12}:1$. Průměrná hodnota průměru pórů v příčném řezu se může pohybovat v širokých mezích, obvykle je v rozmezí od asi 0,5 do 2 000 nm, přičemž v některých porézních separačních membránách, zvláště v některých polysulfonových porézních separačních membránách, může být průměrná hodnota průměrů pórů v příčném řezu asi 0,5 až 100 nebo dokonce 500 nm, obvykle je v rozmezí od asi 0,5 do 20 nm.

Podstatným znakem uvedeného vynálezu je to, aby povlak byl v okluzním kontaktu s porézní separační membránou, přičemž je možno uvést, že u vzorků, které byly vyvinuty na základě pozorování funkce vícesložkových membrán podle uvedeného vynálezu a u kterých bylo použito porézní separační membrány bez povlaku, se zvýšil odpor při průtoku plynů póry a také poměr plynů prošlých materiálem porézní separační membrány k plynům prošlým póry byl vyšší.

Pokud jde o membrány pro dělení plynů, je užitečnou charakteristikou efektivní separační tloušťka. Efektivní separační tloušťka v popisu uvedeného vynálezu znamená tloušťku spojitě (neporézní) a kompaktní membrány vytvořené z materiálu porézní separační membrány, která by měla stejnou filtrační rychlost pro daný plyn jako vícesložková membrána, to znamená, že efektivní separační tloušťka je kvocient permeability materiálu porézní separační membrány pro plyn dělený permeabilitou vícesložkové membrány pro daný plyn. Získáním nižší efektivní separační tloušťky se zvýší fil-

trační rychlost daného plynu. Efektivní separační tloušťka vícesložkových membrán je často podstatně nižší než celková tloušťka membrány, zvláště jestliže jsou vícesložkové membrány anizotropní. Efektivní separační tloušťka vícesložkových membrán se vztahuje k plynu, přičemž tímto plynem může být například alespoň jeden plyn ze skupiny zahrnující oxid uhelnatý, oxid uhličitý, dusík, argon, fluorid sírový, methan a ethan. Tato efektivní separační tloušťka je obvykle menší než asi 10 000 nm, s výhodou menší než asi 1 500 nm, tzn. v rozmezí od asi 10 do 1 500 nm. Ve vícesložkových membránách obsahujících například polysulfonové porézní separační membrány je efektivní separační tloušťka vícesložkové membrány alespoň pro jeden z uvedených plynů menší než asi 500 nm. Efektivní separační tloušťka některých vícesložkových membrán, zvláště pokud se týče alespoň jednoho výše uvedeného plynu, je menší než asi 50 nm, s výhodou menší než asi 20 % tloušťky vícesložkové membrány.

Podle dosavadního stavu techniky se při jedné z metod výroby membrán pro dělení plynů u membrán obsahujících póry zpracovává alespoň jeden z povrchů membrány obsahující póry, čímž dojde ke zhutnění povrchu a tudíž ke zmenšení výskytu porů, které samy o sobě snižují selektivitu separační membrány. Zhutnění se provádí například chemickým zpracováním rozpouštědly nebo činnými vytvářejícími nabobtnání materiálu membrány nebo žiháním, což může být prováděno za kontaktu nebo bez kontaktu materiálu membrány s kapalinou. Takovéto zhutňovací postupy mají obvykle za následek podstatné snížení průtoku plynu membránou. Některé zvláště výhodné vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu vykazují větší permeabilitu než membrána v podstatě stejná jako uvedená porézní separační membrána používaná ve vícesložkové membráně podle vynálezu s tím rozdílem, že alespoň jeden z povrchů membrány byl zpracován tak, že došlo k dostatečnému zhutnění membrány k dostatečnému vyžihání za přítomnosti nebo bez přítomnosti kapaliny, čímž se získá, pokud se týče alespoň jedné dvojice plynů, separační faktor rovný nebo větší, než je separační faktor vícesložkové membrány. Jinou metodou jak zvýšit selektivitu dělení membrány je úprava výrobních podmínek, přičemž se získá membrána méně porézní než membrána vyrobená za nezměněných výrobních podmínek. Zvýšení selektivity dělení v důsledku úprav podmínek výroby je obvykle spojeno s podstatně nižším průtokem plynů membránou. Některé zvláště výhodné vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu, např. membrány, ve kterých je porézní separační membrána ve tvaru dutého vlákna, mají větší permeabilitu než anizotropní membrána ve formě dutého vlákna vytvořeného z materiálu porézní separační membrány, přičemž tato membrána

je schopná udržovat konfiguraci dutého vlákna za podmínek dělení plynů, například při absolutním tlakovém rozdílu 1 MPa, a tato anizotropní membrána ve formě dutého vlákna má pokud se týče alespoň jedné dvojice plynů separační faktor rovný nebo větší, než je separační faktor vícesložkové membrány.

Porézní separační membrána je s výhodou natolik dostatečně silná, že není potřeba žádné speciální aparatury pro manipulaci s ní. Porézní separační membrána má tloušťku obvykle asi 20 až 500 nm, tzn. asi 50 až 200 nebo 300 nm. Jestliže vícesložková membrána má tvar dutého vlákna, potom toto vlákno má obvykle vnější průměr asi 200 až 1 000 mikrometrů, to znamená asi 200 až 800 mikrometrů, a tloušťka stěny je asi 50 až 200 nebo 300 mikrometrů.

Při dělení plynů, včetně procesů zkoncentrovávání plynů za použití vícesložkových membrán podle uvedeného vynálezu je výstupní strana vícesložkové membrány udržována na nižším chemickém potenciálu pro alespoň jeden filtrovaný plyn, než je chemický potenciál vstupní strany. Hnací silou pro požadovaný průběh filtrace prováděné s pomocí vícesložkové membrány podle vynálezu je rozdíl chemických potenciálů u této vícesložkové membrány, viz například Olaf A. Hougen a K. M. Watson: Chemical Process Principles, díl II., John Wiley, New York (1947), čímž dochází k rozdílům v parciálních tlacích. Filtrovaný plyn vniká do vícesložkové membrány, prochází jí a je odstraňován z blízkosti výstupní strany vícesložkové membrány tak, aby se udržovala požadovaná hnací síla v daném procesu. Fungování vícesložkové membrány podle vynálezu nezávisí na směru toku plynu nebo na tom, který povrch membrány je vstupním povrchem, tzn., který přichází do styku se zpracovávanou plynou směsí.

Kromě toho, že proces dělení alespoň jednoho plynu ze směsi plynů s použitím vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu nevyžaduje nákladné chlazení a/nebo jiné energeticky nákladné opatření, poskytuje tento postup četné výhody ve vysokém stupni variabilnosti v provedení selektivních filtračních operací. Vícesložkové separační membrány pro plyny podle uvedeného vynálezu, ať již ve formě fólie nebo dutého vlákna, jsou použitelné pro dělení průmyslových plynů, zkoncentrovávání kyslíku pro lékařské použití, pro zařízení kontrolující znečišťování a pro jakýkoliv jiný postup, při kterém je třeba provést oddělování alespoň jednoho plynu ze směsi plynů. Relativně méně často mají jednosložkové membrány jak dostatečně vysoký stupeň selektivity dělení, tak i dobré charakteristiky pokud jde o filtrační rychlost, a dokonce i potom jsou tyto jednosložkové membrány vhodné pro dělení jenom několika specifických plynů. Naproti tomu vícesložkové membrány pro dělení ply-

nů podle uvedeného vynálezu mohou využívat rozmanitých materiálů pro zhotovení porézní separační membrány, tzn. materiálů, které nebyly dříve u jednosložkových membrán vhodné, vzhledem k nepřijatelné kombinaci filtrační rychlosti a separačního faktoru. Jelikož výběr materiálů pro zhotovení porézní separační membrány může být podle vynálezu prováděn podle jeho selektivity a konstanty permeability pro dané plyny a ne podle jeho schopnosti tvořit tenké a dostatečně neporézní membrány, mohou být vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu s výhodou přizpůsobeny pro dělení rozmanitých plynů ze směsí plynů.

V průřezu může být průměr pórů porézní separační membrány řádu desetin nanometru a tudíž póry porézní separační membrány a povrch mezi povlakem a porézní separační membránou nemohou být za použití v současné době dostupných optických mikroskopů přímo pozorovány. V současné době jsou dostupné technické prostředky, které umožňují větší zvětšení vzorku, jako jsou například skanovací elektronová mikroskopie a transmisní elektronová mikroskopie, které však vyžadují zvláštní přípravu vzorků, což omezuje jejich použitelnost při přesném zobrazování obrysů vzorků, zvláště vzorku organického. Například skanovací elektronová mikroskopie vyžaduje, aby byl organický vzorek povlečen například nejméně 4 až 5 nanometrů silnou vrstvou zlata za účelem získání odrazu, kterým se získá snímání obraz. Dokonce i způsob, kterým je povlak aplikován může ovlivnit snímání obraz. Kromě toho pouhá přítomnost povlaku vyžadovaná při skanovací elektronové mikroskopii může dále znejasnitelně nebo zjevně měnit obrysy vzorku. Navíc jak ve srovnávací elektronové mikroskopii tak i v transmisní elektronové mikroskopii mohou metody, které jsou používány pro získání dostatečně malého vzorku, podstatně změnit obrysy vzorku. Kompletní struktura vícesložkové membrány nemůže být tudíž vizuálně zjištěna dokonce ani s pomocí nejlepší dostupné mikroskopové techniky.

Vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu mají jedinečné vlastnosti, což je možno demonstrovat pomocí různých metod a matematických modelů, jejichž výsledky souhlasí s obecně pozorovanými účinky vícesložkových membrán podle uvedeného vynálezu. Tyto matematické modely však nijak neomezují rozsah vynálezu, ale slouží jako další ilustrace nových a výhodných vlastností vícesložkové membrány podle vynálezu.

Na připojených výkresech je na obrázcích 1, 2, 3, 4, 6 a 7 znázorněna vícesložková membrána podle uvedeného vynálezu, přičemž tyto obrázky jsou uvedeny za účelem bližšího ilustrování následujícího matematického modelu. Na obr. 5 je ilustrována analogie mezi představou odporů k průtoku filtrátu vícesložkovou membránou podle vynálezu v souvislosti s následujícím matema-

tickým modelem a představou odporu k průtoku elektrického proudu.

Ilustrované modely mají za účel pouze usnadnit pochopení představ souvisejících s následujícími matematickými modely, přičemž ovšem tyto obrázky neilustrují a ani není jejich účelem ilustrovat skutečnou strukturu vícesložkových membrán podle vynálezu. Za účelem bližšího vysvětlení představy matematického modelu ilustrují tyto modely charakteristické znaky zahrnuté v tomto matematickém modelu. Za účelem zjednodušení znázornění těchto modelů jsou jednotlivé znaky a rozměrové vztahy značně nadsazeny.

Za účelem vysvětlení dále uvedeného matematického modelu jsou na obrázcích č. 1, 2 a 4 znázorněny modely, které ilustrují rozhraní mezi povlakem a porézní separační membránou, tzn. zvětšenou oblast označenou na obr. č. 6 jako oblast mezi čarami A—A a B—B, ale ne nutně ve stejném měřítku. Na obr. č. 3 je ilustrován zvětšený model oblasti označené na obr. č. 7 jako oblast mezi čarami C—C a D—D. U ilustrovaných modelů se podobná označení jednotlivých částí, respektive stejné vztahové značky, vztahují na stejné znaky.

Na obr. č. 1 je znázorněn zvětšený pohled na příčný řez vícesložkovou membránou obsahující v podstatě spojitou kontinuální povrchovou vrstvu 1 povlakového materiálu X, která je v kontaktu s materiálem Y porézní separační membrány, a pevnou část 2, která obsahuje póry 3 vyplněné nebo částečně vyplněné materiálem X.

Na obr. č. 2 je ve zvětšeném měřítku ilustrován jiný typ vícesložkové membrány, kde materiál Y porézní separační membrány vytváří povrchové rozhraní ve formě zakřivené plochy, přičemž tyto plochy jsou odděleny mezerami nebo jsou částečně vyplněné materiálem X povlaku a vytváří stejnoměrný kontakt.

Na obr. č. 3 je ve zvětšeném měřítku ilustrována jiná vícesložková membrána, u které je materiál uvnitř pórů 3, ale nevytváří spojitou povrchovou vrstvu.

Na obr. č. 4 je ilustrována další vícesložková membrána usnadňující představu dále uvedeného popisu matematického modelu. Tento obr. č. 4 společně s obr. 5 představuje analogii dobře známého obvodu elektrického proudu s odpory.

Na obr. č. 6 je další pohled na příčný průřez znázorněným modelem, kde materiál povlaku X je opatřen filmovou vrstvou blokující póry, odlitou na hustém povrchu porézní separační membrány, která je charakterizována tím, že má postupně se zvětšující hustotu a porézní strukturu v celá vrstvě membrány.

A konečně na obr. 7 je ilustrován příčný průřez modelem s okludovanou anizotropní separační membránou, která nevyžaduje nutně spojitou povrchovou vrstvu 1.

Následující rovnice ilustrují matematický model, který byl navržen za účelem objasnění dosažených účinků vícesložkových membrán podle vynálezu. Při vhodném použití tohoto matematického modelu je možno zvolit takové separační membrány a povlakové materiály, pomocí kterých je možno získat výhodné vícesložkové membrány podle vynálezu.

$$\left[1 + \frac{R_{1,a}(R_{2,a} + R_{3,a})}{R_{2,a} R_{3,a}} \right]^{-1} \left[\frac{R_{2,a} + R_{3,a}}{R_{2,a} R_{3,a}} \right] \quad (1)$$

kde

$P_{T,a}$ je tlakový rozdíl plynu u vícesložkové membrány, a

$R_{1,a}$, $R_{2,a}$ a $R_{3,a}$ jsou odpory k průtoku plynu povrchovou vrstvou 1, odpor pevných částí 2 porézní separační membrány k průtoku plynu a odpor pórů 3 porézní separační membrány k průtoku plynu.

Průtok $Q_{T,b}$ druhého plynu b stejnou vícesložkovou membránou může být vyjádřen stejným způsobem, ale s příslušnými označeními pro rozdíl tlaků plynu b a pro odpor povrchové vrstvy 1 k průtoku plynu b, pevných částí 2 porézní separační membrány k průtoku plynu a pórů 3 k průtoku plynu b. Každý z těchto odporů pro plyn b se může lišit od odporu pro plyn a. Tímto způsobem je možno dosáhnout selektivní filtrace vícesložkovou membránou. Výhodné vícesložkové membrány mohou být modelovány vzájemným měněním hodnot R_1 , R_2 a R_3 pro každý z plynů a a b, čímž se získají požadované průtoky pro každý z plynů a a b, a měněním odporu k průtoku plynu a vzhledem k plynu b se zajistí vypočtená selektivní filtrace plynu a od plynu b.

Další rovnice, které jsou vhodné k objasnění uvedeného matematického modelu jsou uvedeny níže.

Separací faktor dvou plynů a a b α_{b^a} je pro jakýkoliv dělicí materiál definován rovnicí (2) pro membránu z materiálu n o dané tloušťce 1 a povrchové ploše A:

$$\alpha_{b^a} = \frac{P_{n,a}}{P_{n,b}} = \frac{Q_a \Delta p_b}{Q_b \Delta p_a} \quad (2)$$

kde

$P_{n,a}$ a $P_{n,b}$ jsou konstanty permeability materiálu n pro plyny a a b, a

Q_a a Q_b jsou průtoky plynu a a b membránou, přičemž

Δp_a a Δp_b představují hnací sílu procesu,

Jak bude dále uvedeno, může být průtok $Q_{T,a}$ plynu vícesložkovou membránou uveden jako funkce odporu k průtoku plynu každou částí (viz například ilustrovaný model na obr. č. 4) vícesložkové membrány analogicky k matematickému ekvivalentu průtoku elektrického proudu podle obr. č. 5

$$Q_{T,a} = \Delta p_{T,a}$$

to znamená parciální tlakové rozdíly plynů a a b membránou. Průtok Q_a plynu membránou z materiálu n pro plyn a může být vyjádřen jako

$$Q_a = \frac{\Delta p_a P_{n,a} A_n}{1_n} = \frac{\Delta p_a}{R_{n,a}} \quad (3)$$

kde

A_n je plocha povrchu membrány z materiálu n,

1_n je tloušťka membrány z materiálu n, a

$R_{n,a}$ je odpor membrány z materiálu n k průtoku plynu a.

Z uvedených rovnic (3) je patrné, že odpor $R_{n,a}$ je možno matematicky vyjádřit rovnicí (4):

$$R_{n,a} = \frac{1_n}{P_{n,a} A_n} \quad (4)$$

Tento odpor je z matematického hlediska analogický elektrickému odporu materiálu k průtoku proudu.

Tento matematický model lze ilustrovat modelem znázorněným například na obr. č. 4. Porézní separační membránu si lze představit tak, že obsahuje pevné části 2 z materiálu Y a póry nebo díry 3. Materiál X je na ilustrovaném modelu přítomen jako povrchová vrstva 1 a jako materiál, který je přítomen v pórech 3 porézní separační membrány. Každá z těchto oblastí, tzn. povrchová vrstva 1, pevné části 2 porézní separační membrány a póry 3 obsahující materiál X, má odpor k průtoku plynu, takže celková vícesložková membrána může být srovnána s analogickým elektrickým obvodem, který je zobrazen na obr. č. 5, a na kterém je odpor R_1 v sérii s dvěma odpory R_2 a R_3 , které jsou k sobě paralelní.

Jestliže je materiál X vytvořen ve formě spojitě kompaktní povrchové vrstvy 1, potom odpor R_1 k průtoku daného plynu může být vyjádřen rovnicí (4) a bude funkcí tloušťky 1t povrchové vrstvy, plochy povrchu A_1 povrchové vrstvy a konstanty permeability P_x materiálu X .

Porézní separační membránu vícesložkově membrány podle uvedeného vynálezu lze modelově vyjádřit jako dva odpory zapojené k sobě paralelně. Podle rovnice (4) je odpor R_2 pevných částí 2 porézní separační membrány obsahující materiál Y funkcí tloušťky l_2 těchto pevných částí, celkové plochy povrchu A_2 pevných částí 2 a konstanty permeability P_Y materiálu Y . Odpor R_3 pórů 3 porézní separační membrány je paralelní k R_2 . Odpor pórů R_3 je dán rovnicí (4), to znamená tloušťku l_3 dělenou konstantou permeability P_3 a celkovou plochou povrchu průřezu pórů A_3 . Pro účely matematického modelu se předpokládá, že l_3 je dána průměrnou hloubkou pronikání materiálu X do pórů 3, jak je znázorněno na namalovaném modelu na obr. č. 4, a konstanta permeability P_3 je dána konstantou permeability P_X materiálu X přítomnému v pórech.

Konstanta permeability P_X a P_Y jsou měřitelnými vlastnostmi materiálů. Plocha povrchu A_1 může být zjištěna na základě konfigurace a velikosti vícesložkové membrány, plochy povrchů A_2 a A_3 mohou být stanoveny použitím běžného skanovacího elektronového mikroskopu v kombinaci s postupy založenými na měření průtoku plynu porézní separační membránou. Tloušťky l_1 , l_2 a l_3 mohou být stanoveny stejným způsobem. Hodnota $Q_{r,a}$ pro vícesložkovou membránu může být vypočtena z rovnic (1) a (4) za použití hodnot $\Delta p_{r,a}$, l_1 , l_2 , l_3 , P_X , A_1 , A_2 , A_3 , které mohou být stanoveny experimentálně. Separační faktor „ α “ může být stanoven podobným způsobem z rovnic (1) a (2).

Matematický model usnadňuje návržení výhodných vícesložkových membrán podle uvedeného vynálezu. Například, jelikož dělení alespoň jednoho plynu plynné směsí od alespoň jednoho jiného plynu probíhá pomocí výhodných vícesložkových membrán v podstatě na porézní separační membráně, může být materiál porézní separační membrány podle jeho stanoveného vnitřního separačního faktoru pro uvedené plyny a rovněž tak podle jeho fyzikálních a chemických vlastností, jako je například pevnost, tuhost, trvanlivost, chemická odolnost a jiné. Tvar porézní separační membrány může pak být vytvořen z daného materiálu použitím libovolné vhodné metody. Porézní separační membrána může být, jak již bylo výše uvedeno, charakterizována pomocí skanovací elektronové mikroskopie s výhodou v kombinaci s měřením průtoku plynu, jak je uvedeno například H. Yasudou a kol., viz Journal of Applied Science, Vol. 18, str. 805–819 (1974).

Porézní separační membrána může být

modelově znázorněna jako dva paralelní odpory k průtoku plynu, a sice odpor pevných částí 2 a odpor pórů 3. Odpor pórů R_3 závisí na průměrné velikosti pórů, které určují zda průtok plynu bude tokem laminárním nebo difuzním Knudsenovým (viz například Hwang a kol., Techniques of Chemistry, Vol. VII, Membranes in Separations, John Wiley and Sons, 1975, kap. 12.) a na počtu pórů. Jelikož rychlost difuze plynů otevřenými póry je mnohem větší než pevným materiálem, je vypočtený odpor R_3 k průtoku plynu póry obvykle podstatně menší než vypočtený odpor R_2 pevných částí porézní separační membrány, i když celková plocha příčného průřezu pórů je mnohem menší než celková plocha povrchu pevných částí. Za účelem zvýšení podílu filtrovaného plynu pevnými částmi 2 vzhledem k průtoku plynu póry 3 musí být odpor R_3 pórů zvýšen v poměru k odporu R_2 pevných částí. To je možno u uvedeného modelu provést umístěním materiálu X do pórů, čímž se sníží difuzní rychlost plynů póry.

Vícesložková membrána s požadovaným separačním faktorem se získá z údajů týkajících se požadovaného zvýšení odporu pórů k průtoku plynu po získání odhadu odporu pórů k průtoku plynu a odporu materiálu porézní separační membrány k průtoku plynu. Pro usnadnění je výhodné, ale nikoliv bezpodmínečné, předpokládat, že hloubka materiálu povlaku v pórech (l_3) a vzdálenost (l_2) minimálního proniknutí plynu do materiálu porézní separační membrány, jsou stejné. Potom může být na základě znalostí hodnot konstant permeability materiálů povlaku vybrán materiál pro povlak, který má požadovaný odpor. Materiál pro povlak může být také vybrán podle jiných vlastností (kromě zvýšení hodnoty R_3) jak bude popsáno níže. Jestliže materiál povlaku tvoří povrchovou vrstvu na porézní separační membráně, tak jak je to ilustrováno na obr. č. 4, může způsobit snížení průtoku. Matematický model této situace popisuje rovnice (1). V takovém případě by měly být vlastnosti materiálu povlaku takové, aby průtok nebyl tímto povlakem nevhodně zmenšen.

Výběr materiálu pro povlak závisí na jeho stanoveném vnitřním separačním faktoru ve vztahu ke stanovenému vnitřnímu separačnímu faktoru materiálu porézní separační membrány a jeho schopnosti vytvořit žádoucí odpor ve vícesložkové membráně. Materiál povlaku by měl být schopen vytvořit okluzní kontakt s porézní separační membránou. Povlakový materiál o příslušné velikosti molekul může být vybrán podle průměrné velikosti pórů porézní separační membrány. Jestliže je velikost molekul povlakového materiálu příliš veliká, nebo jestliže povlakový materiál spojuje póry povrchu můstky, vyplývá z modelu, že odpor R_3 pórů by neměl být zvýšen vzhledem k odporu R_2 pevných částí porézní separační membrány

a v takovém případě by se poměr plynů zfiltrovaných pevnými částmi 2 ve vztahu k plynům, které prošly póry difuzí, neměl zvýšit proti poměru v porézní separační membráně samotné. Jestliže na druhé straně je velikost molekul materiálu povlaku příliš malá, může být povlak vtažen do pórů během povlékání a/nebo při dělicích operacích.

Povlékání se obvykle provádí ve formě vytvoření povrchové vrstvy 1 (viz ilustrovaný model na obr. č. 4) a kromě toho je materiál povlaku obsažen i v pórech. V těchto případech představuje povrchová vrstva 1 odpor k průtoku plynu R_1 , který je v sérii s kombinací odporů porézní separační membrány. Jestliže nastává tato situace, měl by být materiál povlaku s výhodou vybrán tak, aby povrchová vrstva vícesložkové membrány nekladla příliš velký odpor průtoku plynu (zatímco má dostatečný odpor v pórech), aby pomocí této porézní separační membrány bylo možno účinným způsobem podstatně ovlivňovat dělení alespoň jedné dvojice plynů plyné směsi. To by mohlo být například dosaženo při použití povlakového materiálu vykazujícího vysoké konstanty permeability plynů a nízkou selektivitu.

Rovněž tloušťka l_1 povrchové vrstvy, jak je znázorněna na uvedeném modelu, může sama ovlivňovat průtok a selektivitu vícesložkové membrány, jelikož odpor R_1 povrchové vrstvy 1 je funkcí její tloušťky l_1 .

Po zvolení vhodných materiálů **X** a **Y** je možno z těchto materiálů modelovat různé formy vícesložkových membrán za použití rovnic (1), (2) a (4). Z tohoto matematického modelu můžeme získat například informace, týkající se vhodných poměrů celkové plochy průřezu pórů A_3 k celkové ploše povrchu $A_2 + A_3$ porézní separační membrány a vhodné tloušťky separační vrstvy l_2 porézní separační membrány. Tyto informace mohou být například užitečné při určování postupu výroby porézní separační membrány, která má mít požadovaný poměr ploch $A_3/A_2 + A_3$, požadovanou separační tloušťku l_2 a rovněž i požadovanou tloušťku l_1 povrchové vrstvy. V případě porézních separačních membrán z anizotropního materiálu ve formě dutého vlákna mohou být uvedené parametry dosaženy výběrem podmínek zvláknování a/nebo dodatečným zpracováním.

Ve výše uvedeném rozboru je ilustrován způsob, kterým je možno matematicky modelovat různé konfigurace vícesložkových membrán. Rovněž zde byly uvedeny některé metody, kterými je možno měnit vzhledem k alespoň jedné dvojici plynů hodnoty relativních odporů povrchové vrstvy 1, pevných částí 2 a pórů 3 porézní separační membrány, čímž se získají výhodné vícesložkové membrány, které mají vysoký průtok a rovněž i vysokou selektivitu pro alespoň jednu dvojici plynů.

V následujícím bude proveden matematic-

ký rozbor, který spojením rovnic (3) a (4) poskytne výslednou rovnici (1).

Z dobře známého Ohmova zákona pro elektrický odpor je možno získat matematický výraz pro celkový odpor R^T elektrického obvodu, který je ilustrován na obr. č. 5:

$$R_T = R_1 + R_{23} = R_1 + \frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3} \quad (5)$$

kde

R_{23} je spojený odpor R_2 a R_3 pokud jsou oba poslední odpory zapojeny paralelně, přičemž tato hodnota odpovídá poslednímu členu rovnice (5).

Matematický model popsáný ve výše uvedeném textu analogicky využívá stejných matematických rovnic k vyjádření celkového odporu k průtoku daného plynu vícesložkovou membránou, jak je to ve zvětšeném měřítku ilustrováno na modelu na obr. č. 4. Odpor R_{23} představuje společný odpor obou částí porézní separační membrány, tzn. pevných částí 2 a pórů 3 vyplněných materiálem **X**. Jestliže povlak netvoří v podstatě spojitou povrchovou vrstvu 1, ale tento materiál **X** pouze vstupuje do pórů 3, potom dochází k situaci, která je ilustrována na obr. č. 3, kde odpor povrchové vrstvy R_1 je potom nulový, přičemž tento člen vypadává z rovnice (5) a ze všech následujících rovnic odvozených z rovnice (5).

Celkový průtok daného plynu vícesložkovou membránou je rovný toku elektrického proudu a za ustáleného stavu je dán rovnicí (6):

$$Q_{T,u} = Q_{1,a} = Q_{23,a} \quad (6)$$

kde

$Q_{1,a}$ je průtok plynu povrchovou vrstvou 1, a $Q_{23,a}$ je spojený průtok jak pevnými částmi 2 tak i póry 3 (vyplněnými materiálem **X**) porézní separační membrány.

$$Q_{23,a} = Q_{2,a} + Q_{3,a} \quad (7)$$

Celkový pokles parciálního tlaku plynu ve vícesložkové membráně je součtem parciální tlakové ztráty povrchovou vrstvou 1, hodnota $\Delta p_{1,a}$, a parciální tlakové ztráty pevnými částmi 2 a vyplněnými póry 3 porézní separační membrány, hodnota $\Delta p_{23,a}$:

$$\Delta p_{T,a} = \Delta p_{1,a} + \Delta p_{23,a} \quad (8)$$

Průtok plynu každou částí vícesložkové membrány je možno vyjádřit rovnicí (3), přičemž se vyjádří dále uvedeným způsobem odpory a parciální tlakové ztráty každé uvedené části membrány:

$$Q_{1,a} = \frac{\Delta p_{1,a}}{R_{1,a}} \quad (9)$$

$$Q_{23,a} = \frac{\Delta p_{23,a}}{R_{23,a}} = \frac{\Delta p_{23,a} (R_{2,a} + R_{3,a})}{R_{2,a} R_{3,a}} \quad (10)$$

Z rovnic (6), (8), (9) a (10) může být odvozen výraz $p_{23,a}$, vyjádřený pomocí odporů a celkové parciální tlakové ztráty:

$$\Delta p_{23,a} = \Delta p_{T,a}$$

$$\left[1 + \frac{R_{1,a} (R_{2,a} + R_{3,a})}{R_{2,a} R_{3,a}} \right]^{-1} \quad (11)$$

Rovnice (11) spolu s rovnicí (6) a s rovnicí (10) poskytují pak rovnici (1).

Podle uvedeného vynálezu je povlak v okluzním kontaktu s porézní separační membránou, čímž se získá vícesložková membrána. Popsaný matematický model, který byl uveden za účelem vysvětlení některých jevů, které souvisí s vícesložkovými membránami podle vynálezu, ukazuje, že póry 3 porézní separační membrány obsahují materiál X. Odpor k průtoku plynu R_3 póry, které obsahují materiál X, je mnohem větší než odpor k průtoku plynu póry, které nejsou vyplněny materiálem X, jelikož permeabilita plynů kterýmkoliv materiálem je nižší než permeabilita plynů otevřenými kanálky. Z toho plyne, že hodnota R_3 je ve vícesložkové membráně zvýšena a podle rovnice (10) platí, že R_2 má potom méně významný vliv na R_{23} . Jelikož R_3 je oproti R_2 ve vícesložkové membráně vyšší, plyne z toho, že ve vícesložkové membráně je podíl části plynu, který prochází pevnými částmi porézní separační membrány, k části plynu, který prochází póry 3 vyplněnými materiálem X, vyšší než tento podíl v porézní separační membráně samotné. Separační faktor alespoň jedné dvojice plynů ve vícesložkové membráně je tedy interakcí s materiálem Y zvýšen ve srovnání se separačním faktorem v porézní separační membráně samotné.

Následující příklady ilustrují vícesložkové membrány podle uvedeného vynálezu, aniž by rozsah vynálezu omezovaly. Všechny díly a procenta týkající se plynů jsou objemová a všechna procenta týkající se kapalin a pevných látek jsou hmotnostní, pokud nebude výslovně uvedeno jinak.

Příklady 1 až 3

V příkladech 1 až 3 a v tabulce 1 jsou uvedeny vícesložkové membrány sestávající z porézní separační membrány z acetátové celulózy a z povlaku. V příkladech 2 a 3 jsou uvedeny složené membrány ve formě dutého vlákna pro dělení dvou různých směsí plynů. Na těchto dvou případech je vidět, že membrána z porézního substrátu dělí do jiného stupně směsi plynů dokonce za nepřítomnosti povlaku, ale v obou případech je separační faktor mnohem menší než stanovený vnitřní separační faktor acetátové celulózy. V takových porézních separačních membránách prochází většina plynu póry, přičemž acetátovou celulózu prochází jen relativně malé množství filtrátu.

Po povlečení uvedených separačních membrán je potom separační faktor pro plyny, který se vztahuje k vícesložkovým membránám z příkladů 2 a 3, větší než je stanovený vnitřní separační faktor povlakového materiálu i separační faktor porézní separační membrány. Srovnáme-li pak ve vícesložkové membráně průtok plynu acetátovou celulózu s průtokem plynu póry, potom průtok plynu acetátovou celulózu je větší. Separační faktor vícesložkové membrány je tedy mnohem bližší stanovenému vnitřnímu separačnímu faktoru acetátové celulózy.

V příkladu 1 jsou uvedeny různé vzorky dutého vlákna z acetátové celulózy s poněkud odlišnými vlastnostmi vzorku s povlakem a bez povlaku, přičemž tento příklad může být porovnán s výsledky podle příkladu 2. Ačkoliv porézní separační membrána má vyšší permeabilitu pro kyslík a nižší separační faktor, má vícesložková membrána vyšší separační faktor v porovnání s jak materiálem povlaku, tak i s materiálem porézní separační membrány, pokud je uvažujeme odděleně.

Tabulka č. 1

^aPermeabilita vícesložkových membrán, které používají porézní separační membrány z acetátové celulózy^b při oddělování kyslíku ze vzduchu a vodíku ze směsi oxidu uhelnatého a vodíku

Příklad č.	1	2	3
povlak ^c	polydimethylsiloxan	polydimethylsiloxan	polydimethylsiloxan
	viskozita 0,1 Pa . s	viskozita 0,1 Pa . s	viskozita 0,1 Pa . s
	A	B	C
	vzduch	vzduch	CO/H ₂
postup povlékání ^d	O ₂	O ₂	H ₂
zpracováváný plyn			
zkonzentrováný plyn (filtrát)			
povlékací materiál, stanovený			
vnitřní separační faktor ^e , dělení O ₂ od N ₂ nebo H ₂ od CO	2,33	2,33	1,9
porézní separační membrána, permeabilita ^a (dělení O ₂ nebo H ₂)	5,9 . 10 ⁻⁶	4,4 . 10 ⁻⁶	2,7 . 10 ⁻⁵
porézní separační membrána, separační faktor ^e , (dělení O ₂ od N ₂ nebo H ₂ od CO)	2,2	1,6	9,2
vícesložková membrána, separační faktor ^e (dělení O ₂ od N ₂ nebo H ₂ od CO)	4,09	5,03	22,0
vícesložková membrána, permeabilita ^a (dělení O ₂ nebo H ₂)	2,2 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻⁶	1,5 . 10 ⁻⁵
acetátová celulóza, stanovený vnitřní separační faktor ^e (dělení O ₂ od N ₂ nebo H ₂ od CO)	5,9	5,9	asi 50

^apermeabilita membrány pro daný plyn je množství plynu v cm³ za normálních podmínek (tlak a teplota), které projde cm² plochy povrchu membrány za sekundu při parciálním tlakovém rozdílu 1,3 kPa mezi vstupní a výstupní stranou membrány na jednotku tloušťky (jednotka cm³/cm² . s . 1,3 kPa)

^bacetátová celulóza (stupeň substituce asi 2,5) zvlákněná metodou OSW Final Report č. 14—30—3066, Development of High Flux Hollox Osmosis For Brackish Water Softening, 1973. Vlákno v příkladu 2 bylo dodatečně zpracováno teplou vodou

^cvšechny povlaky byly při aplikaci kapalné a nebyly po povlečení dále vulkanizovány, polymerovány nebo zesítěny

^dzpůsoby povlékání viz tabulka č. 16

^eseparační faktor membrány pro dvojici plynů je definován jako permeabilita membrány pro první plyn dělená permeabilitou membrány pro druhý plyn této dvojice plynů.

Příklady 4 až 10

V příkladech 4 až 10 jsou ilustrovány různé kapalně povlaky pro porézní separační membrány z polysulfonu ve formě dutého vlákna pro selektivní dělení kyslíku ze vzduchu, které jsou uvedeny v tabulce č. 2. Tyto porézní separační membrány neoddělují kyslík od dusíku. Použité povlakové membrány představují vysokomolekulární organické a silikonové kapaliny, které mají dostatečně nízkou tenzi par, takže se neodpaří snadno z povlečeného povrchu a mají sepa-

rační faktory pro dělení kyslíku od dusíku obvykle nižší než asi 2,5. Velikost molekul povlakového materiálu je dostatečně malá nato, aby bylo dosaženo okluzního kontaktu s porézní separační membránou, ale není nevhodně malá natolik, aby při povlékání a/nebo dělení povlakový materiál procházel póry. Pozorované separační faktory těchto vícesložkových membrán jsou vyšší, než je separační faktor porézní separační membrány (1,0 ve všech příkladech) i povlakového materiálu (2,5 nebo menší pro všechny povlakové materiály uvedené v příkladech).

Tabulka č. 2
 Permeabilita^a vícesložkové membrány používající polysulfonovou^b porézní separační membránu a kapalný povlak při oddělení kyslíku ze vzduchu

Příklad č.	4	5	6	7	8	9	10
povlak ^{c,f}	polytri- fluormethyl- siloxan A	hexadekan A	polyfenyl- methylsilo- xan A	předpolymer silikonového kaučuku C	isoprenový předpolymer A	surový lněný olej A	polystyren (stupeň polymere- race=2,9) B
způsob povlékání ^d							
permeabilita ^a porézní separační membrány (vzduch)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
separační faktor ^{e,g}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
porézní separační membrány (dělení O ₂ /N ₂)							
separační faktor ^e vícesložkové membrány	4,1	4,0	4,4	4,0	4,1	4,5	4,8
permeabilita vícesložkové membrány (O ₂)	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$

^astejný význam jako v tabulce č. 1

^bpolysulfon běžně obchodně dostupný

^cvšechny povlaky jsou při aplikaci kapalně a po aplikaci nebyly vulkanizovány, polymerovány ani zesítěny

^dviz tabulka č. 1

^eviz tabulka č. 1

^fměření separačních faktorů kapalin je obtížné, ale má se za to, že stanovené vnitřní separační faktory povlakových materiálů jsou pod asi 2,5 pro O₂/N₂. V příkladu č. 5 byl změřen separační faktor kapalného povlaku a jeho hodnota byla asi 2. Ve všech dalších případech jsou stanovené vnitřní separační faktory tak, jak jsou uvedeny v literatuře, pro podobné materiály, ať polymerované nebo kapalně, v rozmezí 2,0–2,4

^gstanovený vnitřní separační faktor pro dělení O₂/N₂ pro polysulfon je 6,0, což bylo změřeno kompaktních neporézních filmech.

Příklady 11 až 15

V příkladech 11 až 15 jsou ilustrovány různé povlaky, které jsou na porézní separační membránu aplikovány buď jako kapaliny a ihned zpracovány na pevné polymerní povlaky (dodatečná vulkanizace) nebo jako normální pevné polymery rozpuštěné v roz-

Tabulka č. 3

Permeabilita^a vícesložkových membrán, které používají polysulfonovou^b porézní separační membránu a polymerované povlaky při oddělování kyslíku ze vzduchu

Příklad č.	11	12	13	14	15
povlak	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk	poly(cis-1,4-isopren)	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk
postup povlékání ^c	E	E	D	F	F
stanovený vnitřní separační faktor povlékacího materiálu	2,3	2,3	2,5—2,7	2,3	2,3
permeabilita ^a porézní separační membrány (vzduch)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
separační faktor ^{d,e} porézní separační membrány (dělení O ₂ od N ₂)	1,0	1,0	1,0	1,0	asi 1
separační faktor ^d vícesložkové membrány (dělení O ₂ od N ₂)	4,8	3,4	4,6	5,9	5,4
permeabilita ^a vícesložkové membrány (O ₂)	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$

^aviz tabulka č. 1

^bviz tabulka č. 2

^cviz tabulka č. 1 poznámka d

^dviz tabulka č. 1 poznámka e

^eviz tabulka č. 2 poznámka g

Příklady 16 až 18

V příkladech 16 až 18 je prokázáno, že vícesložkové membrány, které používají porézní separační membránu z polysulfonu a které jsou ve formě dutého vlákna, mohou také účinně oddělovat vodík ze směsi CO/H₂. V příkladech 16 a 18 nebyl separační faktor porézní separační membrány měřen před povlékáním, ale pokusy s podobnými porézními separačními membránami naznačují, že lze očekávat, že separační faktory budou mít hodnotu asi mezi 1,3 a 2,5. Tento předpoklad je ověřen v příkladu 17, kde změřený separační faktor porézní separační membrány pro dělení H₂ od CO byl 1,3. V některých

pouštědle. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 3. V těchto příkladech je pomocí uvedených vícesložkových membrán oddělován ze vzduchu kyslík. V uvedených příkladech jsou použity různě zpracované porézní separační membrány z polysulfonu ve formě dutého vlákna.

případech probíhá dělení H₂ od CO byl 1,3. V některých případech probíhá dělení H₂ od CO pomocí těchto porézních separačních membrán Knudsenovou difuzí. Tyto příklady ilustrují možnosti použití různých povlaků, postupů povlékání, permeabilit a separačních faktorů vícesložkových porézních separačních membrán. V příkladech 14 a 17 a v příkladech 15 a 18 bylo použito stejných vícesložkových membrán. Ze srovnání těchto příkladů vyplývá, že použití vícesložkové membrány při jednom dělení nebo při dělení jedné směsi plynů nezabraňuje tomu, aby byla membrána použita později pro dělení jiné směsi plynů. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4

Permeabilita^a vícesložkových membrán, ve kterých je použito polysulfonových^b porézních separačních membrán při dělení vodíku ze směsi CO/H₂

Příklad č.	16	17	18
postup povlékání ^c	D	F	F
stanovený vnitřní separační faktor povlékacího materiálu [dělení H ₂ /CO]	3,5	1,9	1,9
permeabilita ^a porézní separační membrány (H ₂)	—	9 · 10 ⁻⁵	—
separační faktor ^{d,e} vícesložkové membrány [dělení H ₂ /CO]	15,4	30,2	31
permeabilita ^a vícesložkové membrány (H ₂)	3,4 · 10 ⁻⁵	5,9 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻⁵

^aviz tabulka č. 1

^bviz tabulka č. 2

^cviz tabulka č. 1 poznámka d

^dviz tabulka č. 1 poznámka e

^estanovený vnitřní separační polysulfon ve formě spojitého kompaktního filmu pro dělení vodíku od CO je asi 40

Příklady 19 až 21

V příkladech 19 až 11, jejichž výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5, jsou ilustrovány filtrační vlastnosti vícesložkových membrán podle vynálezu sestavených z různých povlakových materiálů na porézní separační membráně z kopolystyrenakrylonitrilu ve formě dutého vlákna pro dělení vzduchu a CO/H₂. V každém příkladu měla vícesložková membrána vyšší separační faktor než povlak i porézní separační membrána samotná. V příkladu 21 je uvedena porézní separační membrána, která má separační faktor 15 pro dělení vodíku od CO a to před aplikací po-

vlaku, tzn. porézní separační membrána má relativně málo pórů a průměrný průměr pórů musí být malý. Ze srovnání příkladů 20 a 21 plyne, že vícesložková membrána v příkladu 20 má vyšší rychlost filtrace a vyšší separační faktor než porézní separační membrána z příkladu 21, i když tato membrána má větší separační faktor, než má porézní separační membrána podle příkladu 20. Z toho vyplývá, že vícesložkové membrány podle vynálezu mají lepší filtrační rychlost než membrána o stejném nebo větším separačním faktoru, která sestává v podstatě z materiálu porézní separační membrány.

Tabulka č. 5

Permeabilita^a vícesložkových membrán, ve kterých bylo použito kopolystyrenakrylonitrilové separační membrány^c při dělení vodíku ze směsi CO/H₂ a kyslíku ze vzduchu

Příklad č.	19	20	21
povlak	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk F	polydimethylsiloxan, viskozita 0,1 Pa . s B	polydimethylsiloxan viskozita 0,1 Pa . s B
postup povlékání ^b	vzduch	H ₂ /CO	H ₂ /CO
vstupní plyn	O ₂	H ₂	H ₂
zkonzentrováný plyn (filtrát)			
stanovený vnitřní separační faktor ^c povlakového materiálu (dělení O ₂ /N ₂ nebo H ₂ /CO)	2,3	1,9	1,9
permeabilita ^a porézní separační membrány (vzduch nebo H ₂)	6,5 . 10 ⁻⁶	6,5 . 10 ⁻⁵	5,6 . 10 ⁻⁶
separační faktor ^c porézní separační membrány (dělení O ₂ /N ₂ nebo H ₂ /CO)	1,0	3,9	15
separační faktor ^c vícesložkové membrány (dělení O ₂ /N ₂ nebo H ₂ /CO)	3,8	25	45
permeabilita ^a vícesložkové membrány (dělení O ₂ nebo H ₂)	3,4 . 10 ⁻⁶	6,2 . 10 ⁻⁶	2,3 . 10 ⁻⁶
stanovený vnitřní separační faktor ^d materiálu porézní separační membrány	7,0	80	80

^aviz tabulka č. 1

^bviz tabulka č. 1 poznámka d

^cviz tabulka č. 1 poznámka e

^dstanovený vnitřní separační faktor substrátu je separační faktor spojitého kompaktního filmu z daného materiálu

^ekopolymery sestávající z 33 % akrylonitrilu a 67 % styrenu, v příkladech 21 a 20 o vyšší molekulové hmotnosti než v příkladu 19; všechny byly zvlákněny do tvaru dutého vlákna ze zvláknovacího roztoku obsahujícího 27,5 % pevného podílu v dimethylformamidu do vodného koagulantu při teplotě 0–10 °C

Příklad 22

V tomto příkladu bylo použito vícesložkové membrány podle příkladů 15 a 18 pro dělení proudu plynu, který sestával z pěti složek. Zpracováváný proud plynu obsahoval vodík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, dusík a methan s podílem vody a methanolu

až do hodnot nasycení. Zpracováváný vstupní proud byl přiváděn za tlaku 0,45 MPa a při teplotě 40 °C na vnější povrch vícesložkové membrány. Vnitřní tlak byl 0,1 MPa. V tomto příkladu byly zjištěny následující hodnoty permeability a separačních faktorů pro jednotlivé plyny vzhledem k vodíku:

permeabilita[†] pro:

H₂ (8,5 . 10⁻⁵)
 CO₂ (3,7 . 10⁻⁵)
 CO (0,27 . 10⁻⁵)
 N₂ (0,68 . 10⁻⁵)
 CH₄ (0,23 . 10⁻⁵)

separační faktor H₂ od:

CO ₂	2,3
CO	31,0
N ₂	12,4
CH ₄	36,9

[†]v jednotkách cm³/cm² . s . 1,3 kPa za standardní teploty a tlaku

Z uvedených výsledků je zřejmé, že vodík je možno snadno oddělit ze směsi plynů, která obsahuje alespoň jeden z plynů ze skupiny CO, N₂ a CH₄. Přítomnost jednoho nebo více dalších plynů ve směsi, jako například vodní a methanové páry, nebrání v uskutečnění dělení na vícesložkové membráně podle uvedeného vynálezu. Z výše uvedeného je rovněž zřejmé, že je možno oddělit i jiné další plyny z uvedené směsi, například separační faktor pro dělení oxidu uhličitého od oxidu uhelnatého by byl poměrem permeabilit, tj. asi 14. Příklad 22 také ilustruje vliv porézní separační membrány, pokud jde o relativní rychlost filtrace vícesložkovou membránou. Pevlakový materiál má stanovený vnitřní separační faktor pro dělení vodíku od oxidu uhličitého asi 0,3 až 0,4 (tzn., že oxid uhličitý prochází rychleji než vodík) a přesto má vícesložková membrána separační faktor pro dělení vodíku od oxidu uhličitého 2,3. Tato hodnota je v podstatě shodná, v rozmezí experimentální chyby, se stanoveným vnitřním separačním faktorem polysulfonu pro dělení vodíku od oxidu uhličitého.

Příklad 23

V příkladu 23 (tabulka č. 6) jsou uvedeny hodnoty permeability vícesložkové mem-

brány (P/1) pro řadu plynů, přičemž porézní separační membrána z polysulfonu má formu dutého vlákna. Příklad 23 uvádí rovněž hodnoty permeability pro tytéž plyny při průchodu kontinuálním (tzn. spojitým) kompaktním filmem z polysulfonového materiálu. Poměr libovolných dvou hodnot P nebo P/1 definuje přibližný separační faktor pro tyto plyny při průchodu kompaktním filmem nebo vícesložkovou membránou. Tento příklad ilustruje jasnou tendenci toho, že permeability vícesložkových membrán se obvykle mění od plynu k plynu ve stejném pořadí, jako je tomu u permeabilit polysulfonového kompaktního filmu. Tato tendence naznačuje, že materiál porézní separační membrány význačně přispívá k dělení plynů pomocí vícesložkové membrány. Tento příklad ukazuje, že vícesložková membrána může být použita ke vzájemnému dělení libovolných plynů. Z dále uvedené tabulky je například zřejmé, že za pomoci vícesložkové membrány podle vynálezu je možno snadno oddělovat amoniak od vodíku nebo dusíku, helium od methanu, oxid dusný od dusíku, kyslík od dusíku nebo sirovodík od methanu. Přednosti těchto vícesložkových membrán podle uvedeného vynálezu spočívají ve vysokých filtračních rychlostech, což potvrzují hodnoty uvedené v následující tabulce č. 6.

Tabulka č. 6

Permeability^a vícesložkové membrány, která sestává z polysulfonové porézní separační membrány^b a kompaktního polysulfonového^c filmu pro různé plyny

Plyn	Vícesložková membrána ^b P/1 (. 10 ⁶) ^a	Polysulfonový ^c spojitý kompaktní film, P (. 10 ¹¹) ^a
NH ₃	210	530
H ₂	55	130 ⁺
He	55	50
N ₂ O	45	82
CO ₂	38	69
H ₂ S	31	31
O ₂	8,3	11
Ar	3,3	4,5
CH ₄	2,3	2,5
CO	2,4	3,2
N ₂	1,4	1,8
C ₂ H ₄	1,7	2,2

^apermeabilita vícesložkové membrány je hodnota P/1 vyjádřená v jednotkách uvedených v tabulce č. 1, viz. poznámka a. Permeabilita polysulfonového kompaktního filmu je hodnota P, jelikož 1 neboli tloušťka kompaktního filmu je snadno změřitelná. Jednotkou P je cm³/cm² . s 1,3 kPa.

^bvícesložkovou membránou je v tomto příkladu porézní polysulfonová separační membrána povlečená dodatečně vulkanizovaným silikonovým kaučukem, jako například v příkladu 15, za použití postupu povlékání F, který je popsán v tabulce č. 16

^cviz tabulka č. 2, poznámka b

⁺pro stanovení permeability vodíku byl použit jiný kompaktní film, než jaký byl použit pro stanovení permeabilit ostatních plynů.

Příklady 24 až 26

Tyto příklady jsou porovnávací a nespádají do rozsahu uvedeného vynálezu.

V dále uvedené tabulce č. 7 jsou uvedeny výsledky příkladů 24 až 26, přičemž tyto výsledky ilustrují, že ne všechny složené membrány spadají do rozsahu uvedeného vynálezu, tzn., že nepředstavují vícesložkové membrány, které mají separační faktor podstatně větší, než je stanovený vnitřní separační faktor povlakového materiálu, i když jsou složeny z porézních separačních membrán a povlakových materiálů, které mohou být použity spolu s jinými povlakovými materiály nebo porézními separačními membránami k vyrobení vícesložkových membrán podle uvedeného vynálezu.

V příkladu 24 je uvedena vícesložková membrána z porézní polysulfonové separační membrány s povlakem z předem vulkanizovaného silikonového kaučuku. Jelikož předem vulkanizovaný silikonový kaučuk má příliš velké rozměry molekul, takže nelze očekávat vytvoření okluzního kontaktu podle vynálezu, například molekuly mohou pouze spojovat póry můstky, dojde k tomu, že povlak nezmění odpor v pórech k průtoku plynu. V příkladu 24 je povlakovým materiálem předem vulkanizovaný polymer se stejným základním polymerním skeletem jako dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk, viz například příklady 11, 14 a 15 a tabulku č. 3. Předem vulkanizovaný silikonový kaučuk má však mnohem vyšší molekulovou hmotnost a velikost molekul díky předem provedené vulkanizaci ve srovnání s uvedeným dodatečně vulkanizovaným si-

Tabulka č. 7

Příklad 24 (nespadá do rozsahu vynálezu) povlak: předem vulkanizovaný silikonový kaučuk
porézní membrána ve formě dutého vlákna: běžně obchodně dostupný polysulfon

zpracováváný plyn	vzduch
zkonzentrováný plyn (filtrát)	kyslík
postup povlékání ^a	E
stanovený vnitřní separační faktor ^b povlakového materiálu	dělení O ₂ od N ₂ : 1,7
permeabilita ^c porézní separační membrány	pro vzduch: $1,8 \cdot 10^{-4}$
separační faktor ^b porézní separační membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 1,0
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 1,61
permeabilita ^c vícesložkovou membránou	pro O ₂ : $4,1 \cdot 10^{-5}$

likonovým kaučukem a zřejmě tudíž nemůže vyplnit póry, z čehož plyne, že složená membrána má separační faktor rovný (v rámci experimentální chyby) separačnímu faktoru povlakového materiálu.

V příkladu 25 je ilustrována vícesložková membrána, kde povlakovým materiálem je dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk a kde porézní separační membrána je z polyakrylonitrilu. Polyakrylonitril ve spojitě neporézní formě má velmi nízkou permeabilitu pro plyny. Pokud se týče tohoto modelu, bude mít tato porézní separační membrána velmi vysoký odpor k průtoku plynu pevnými částmi [viz pevné části 2 obr. č. 1], takže je-li s ní v okluzním kontaktu povlakový materiál o vysoké permeabilitě, jako je například dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk, průtok plynu se děje převážně povlakem a zaplněnými póry. Vícesložková membrána má potom separační faktor roven nebo nižší než separační faktor povlaku membrány.

Vícesložková membrána, která je ilustrována v příkladu 26, má separační faktor nižší, než je stanovený vnitřní separační faktor materiálu povlaku. Tato situace je podobná situaci v příkladu 24 v tom, že polyvinylbutyraldehyd, který je použit jako povlakový materiál, má velkou molekulovou hmotnost. Navíc nesmáčí polysulfon stejně jako mnohé silikony a jiné výhodné povlaky. A dále ještě má polyvinylbutyraldehyd relativně nízkou permeabilitu. Zjištění, že separační faktor vícesložkové membrány je nižší než očekávaný separační faktor povlakového materiálu předpokládá nedokonalost povlaku samém.

Tabulka č. 7 (pokračování)

Příklad 25 (nespadá do rozsahu vynálezu) povlak: dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk
porézní membrána ve formě dutého vlákna: polyakrylonitril

zpracováváný plyn	vzduch
zkoncentrovaný plyn (filtrát)	kyslík
postup povlékání ^a	F
stanovený vnitřní separační faktor ^b	
povlakového materiálu	dělení O ₂ od N ₂ : 2,3
permeabilita ^c porézní separační membrány	pro vzduch: $2,3 \cdot 10^{-5}$
separační faktor ^b porézní separační membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 1,0
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 1,9
permeabilita ^c vícesložkové membrány	pro kyslík: $1,7 \cdot 10^{-5}$

Příklad 26 (nespadá do rozsahu uvedeného vynálezu)

povlak: polyvinylbutyraldehyd
porézní membrána ve formě dutého vlákna: běžně obchodně dostupný polysulfon

zpracováváný plyn	vzduch
zkoncentrovaný plyn (filtrát)	kyslík
postup povlékání ^a	C
stanovený vnitřní separační faktor ^b	
povlakového materiálu	dělení O ₂ od N ₂ : 4,7
permeabilita ^c porézní separační membrány	pro vzduch: $1,8 \cdot 10^{-4}$
separační faktor ^b porézní separační membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 1,0
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 4,0
permeabilita ^c vícesložkové membrány	pro O ₂ : $1,4 \cdot 10^{-6}$

^aviz tabulka č. 1, poznámka d

^bviz tabulka č. 1, poznámka e

^cviz tabulka č. 1, poznámka a

Příklady 27 až 34

Výsledky příkladů 27 až 34 jsou uvedeny v tabulce č. 8. Tyto příklady ilustrují řadu porézních separačních membrán, které byly po zvláknění dodatečně zpracovány, a dále metody, kterými je možno při tomto zpracování ovlivnit dělicí vlastnosti vícesložkových membrán vyrobených z takto dodatečně zpracovaných porézních separačních membrán. Povlakový materiál a metody aplikace uvedené v tabulce č. 8 jsou v podstatě shodné, přičemž účelem je potvrdit, že změny ve filtrační rychlosti a separačním faktoru vícesložkových membrán (jak pro zpracováváný vzduch, tak i pro směs plynů CO/H₂) byly dosaženy v důsledku změn v relativně hustých oblastech porézní separační membrány. Předpokládá se, že zpracováním je možno ovlivnit přístupnou plochu průřezu pórů (A₃) vzhledem k celkové ploše povrchu (A₂+A₃) porézní separační membrány. Snížení hodnoty A₃ vzhledem k

celkové ploše povrchu způsobí zvýšení relativního odporu pórů porézních separačních a vícesložkových membrán k průtoku plynu. Toto bude naopak nutit filtrovaný plyn k tomu, aby více procházel materiálem porézní separační membrány a separační faktor vícesložkové membrány se bude blížit vnitřnímu separačnímu faktoru materiálu porézní separační membrány.

Ve všech příkladech v tabulce č. 8 je porézní separační membránou porézní polysulfonová membrána ve formě dutého vlákna, které bylo zvlákněno za mokra ze zvláknovacího roztoku obsahujícího 25 % pevného podílu v dimethylformamidu jako rozpouštědla do vodného koagulantu při teplotě přibližně 3 °C za použití trysky s trubicí, do které byla vstříkována voda a vlákno bylo navíjeno rychlostí 21,4 m/min. Porézní separační membrána, používaná v každém z příkladů, byla pro zvláknění až do dalšího zpracování uchovávána v deionizované vodě za pokojové teploty.

Tabulka č. 8

Dodatečné zpracování membrány ve formě dutého vlákna

Vícesložkové membrány podle příkladů 27 až 34 obsahovaly povlak z dodatečně vulkanizovaného silikonového kaučuku, aplikovaný postupem povlékání F, viz tabulka č. 16. Dodatečné zpracování membrány ve tvaru dutého vlákna bylo provedeno po zvláknění, ale před aplikací povlaku.

Příklad 27

dodatečné zpracování	odpaření vody na vzduchu
zpracováváný plyn	vzduch
zkoncentrovaný plyn (filtrát)	kyslík
permeabilita ^a vícesložkové membrány	pro kyslík: $1,5 \cdot 10^{-5}$
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 4,7
permeabilita ^a porézní separační membrány po dodatečném zpracování	pro vzduch: $3,7 \cdot 10^{-4}$
separační faktor ^b porézní separační membrány po dodatečném zpracování	dělení O ₂ od N ₂ : 1,0

Příklad 28

dodatečné zpracování	odpaření vody na vzduchu
zpracováváný plyn	CO, H ₂
zkoncentrovaný plyn (filtrát)	H ₂
permeabilita ^a vícesložkové membrány	pro H ₂ : $7,6 \cdot 10^{-5}$
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení H ₂ od CO: 23,1
permeabilita ^a porézní separační membrány po dodatečném zpracování	pro H ₂ : asi $2,0 \cdot 10^{-4}$
separační faktor ^b porézní separační membrány po dodatečném zpracování	dělení H ₂ od CO: asi 2,6

Příklad 29

dodatečné zpracování	odpaření vody na vzduchu; následovalo vystavení vlákna působení acetonových par při teplotě 25 °C při vnitřním vakuu v dutém vlákně; potom střídavé ponořování do vody a methanolu při vnitřním vakuu v dutém vlákně (3 cykly); potom střídavé ponořování do vody a isopropylalkoholu (2 cykly)
zpracováváný plyn	vzduch
zpracováváný plyn (filtrát)	kyslík
permeabilita ^a vícesložkové membrány	pro kyslík: $7,7 \cdot 10^{-6}$
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 5,3
permeabilita ^a porézní separační membrány po dodatečném zpracování	pro kyslík: $3,5 \cdot 10^{-5}$
separační faktor ^b porézní separační membrány po dodatečném zpracování	dělení O ₂ od N ₂ : 1,0

Tabulka č. 8 (pokračování)

Příklad 30

dodatečné zpracování

odpaření vody na vzduchu; následovalo vystavení vlákna působení acetonových par při teplotě 25 °C při vnitřním vakuu v dutém vlákně; potom střídavé ponořování do vody a methanolu při vnitřním vakuu v dutém vlákně (3 cykly); potom střídané ponořování do vody a isopropylalkoholu (2 cykly)

zpracováváný plyn
zkoncentrováný plyn (filtrát)
permeabilita^a vícesložkové
membrány
separační faktor vícesložkové
membrány^b
permeabilita^a porézní separační
membrány po dodatečném zpracování
separační faktor^b porézní separační
membrány po dodatečném zpracování

CO, H₂
H₂

pro H₂: $4,5 \cdot 10^{-5}$ dělení H₂ od CO: 30,4pro H₂: $1,5 \cdot 10^{-4}$ dělení H₂ od CO: 5,1

Příklad 31

dodatečné zpracování

odpaření vody na vzduchu; následovalo zahřívání v peci s horkým vzduchem při teplotě 80—95 °C po dobu přibližně 3 hodin

zpracováváný plyn
zkoncentrováný plyn (filtrát)
permeabilita^a vícesložkové
membrány
separační faktor^b vícesložkové
membrány
permeabilita^a porézní separační
membrány po dodatečném zpracování
separační faktor^b porézní separační
membrány po dodatečném zpracování

vzduch
kyslík

pro kyslík: $1,6 \cdot 10^{-5}$ dělení O₂ od N₂: 5,0pro vzduch: $3,7 \cdot 10^{-4}$ dělení O₂ od N₂: 1,0

Příklad 32

dodatečné zpracování

odpaření vody na vzduchu; potom zahřívání v peci s horkým vzduchem při teplotě 80—95 °C po dobu přibližně 3 hodin

zpracováváný plyn
zkoncentrováný plyn (filtrát)
permeabilita^a vícesložkové
membrány
separační faktor^b vícesložkové
membrány
permeabilita^a porézní separační
membrány po dodatečném zpracování
separační faktor^b dodatečně
zpracováváné porézní separační membrány

CO, H₂
H₂

pro H₂: $9,8 \cdot 10^{-5}$ dělení H₂ od CO: 23pro H₂: asi $2,5 \cdot 10^{-4}$ dělení H₂ od CO: asi 1,3

Příklad 33

dodatečné zpracování

zpracováváný plyn
 zkoncentrovaný plyn (filtrát)
 permeabilita vícesložkové
 membrány
 separační faktor^b vícesložkové
 membrány
 permeabilita^a dodatečně zpracovávané
 porézní separační membrány
 separační faktor^b dodatečně
 zpracovávané porézní separační
 membrány

Příklad 34

dodatečné zpracování

zpracováváný plyn
 zkoncentrovaný plyn (filtrát)
 permeabilita^a vícesložkové membrány
 separační faktor^b vícesložkové
 membrány
 permeabilita^a dodatečně zpracované
 porézní separační membrány
 separační faktor^b dodatečně zpracovávané
 porézní separační membrány

^aviz tabulka č. 1, poznámka a^bviz tabulka č. 1, poznámka e.

Příklad 35 až 39

Výsledky příkladů 35 až 39 jsou uvedeny v tabulce č. 9, přičemž tyto výsledky ilustrují účinek přísad obsažených v povlakovém materiálu na separační faktor vícesložkové membrány při dělení dvou plynných směsí (vzduch a CO/H₂). Tyto přísady byly k povlakovému materiálu přidány v malých množstvích před aplikací povlaku na porézní separační membránu. Tyto přísady mohou změnit dělicí vlastnosti vícesložkových membrán, například změnou smáčecích vlastností povlakového materiálu. Tím se ovlivní jeho schopnost vytvořit okluzní kontakt s porézní separační membránou. Jestliže přísada zlepšuje okluzní kontakt, potom separační faktor vícesložkové membrány, která

vysušení výměnou vody za isopropylalkohol, potom výměna isopropylalkoholu za pentan, potom odpaření pentanu na vzduchu
 vzduch
 kyslík

pro kyslík: $2,0 \cdot 10^{-5}$ dělení O₂ od N₂: 4,2pro vzduch: $1,5 \cdot 10^{-3}$ dělení O₂ od N₂: 1,0

vysušení výměnou vody za isopropylalkohol, potom výměna isopropylalkoholu za pentan, potom odpaření pentanu na vzduchu

CO, H₂H₂pro H₂: $1,2 \cdot 10^{-4}$ dělení H₂ od CO: 15,9pro H₂: asi $2,5 \cdot 10^{-4}$ dělení H₂ od CO: asi 1,3

obsahuje tuto přísadu, by se měl blížit vnitřnímu separačnímu faktoru materiálu porézní separační membrány více než separační faktor podobné vícesložkové membrány, která neobsahuje tuto přísadu.

Všechny porézní separační membrány, ve formě dutého vlákna, které byly použity v příkladech 35 až 39 pocházely ze stejné navinovací cívky a byly vyrobeny z polysulfonu, běžně obchodně dostupného, ve vysoce porézní formě (viz poznámka a), přičemž zvláknovací postup byl stejný jako u dutých vláken z příkladů 27 až 34. Stanovený vnitřní separační faktor polysulfonu pro dělení kyslíku od dusíku ze vzduchu je asi 6,0 a pro dělení vodíku od oxidu uhelnatého ze směsi CO/H₂ je asi 40.

Tabulka č. 9

Účinek přísad v povlakovém materiálu na separační faktor vícesložkové membrány

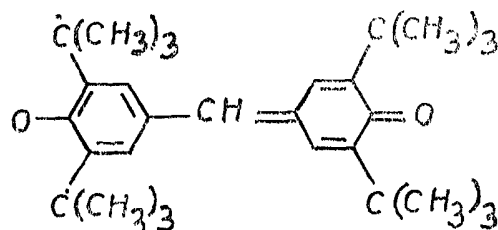
Příklad č.	35	36	37	38 ^e	39 ^e
povlak	polydi- methyl- siloxan	polydi- methyl- siloxan	polydi- methyl- siloxan	předem vulkani- zovaný si- likonový kaučuk	předem vulkani- zovaný si- likonový kaučuk
přísada povlakového materiálu ^b	—	0,2 % gal- vinoxy- lového zbytku ^d	0,4 % fe- nanthrenu	—	4,3 % vul- kanizačního inidla (si- likonový předpoly- mer)
separační faktor ^c vícesložkové membrány (dělení O ₂ od N ₂)	3,0 až 3,3	4,9	4,8	3,9	4,4
separační faktor ^c vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	3,8	16,5	10,7	14,6	20,5

^avšechny vícesložkové membrány v příkladech 35 až 39 obsahovaly polysulfonovou separační membránu, která byla před povlákáním vysoce porézní

^bvšechna uvedená procenta jsou procenta hmotnostní

^cviz tabulka č. 1, poznámka e

^dgalvinoxylový zbytek je běžně obchodně dostupnou surovinou, přičemž jeho struktura je následující:



^eobě složky ze silikonového kaučuku mají stanovené vnitřní separační faktory 2,3 pro dělení kyslíku od dusíku a 1,1 pro dělení od oxidu uhelnatého.

Příklady 40 až 43

Výsledky příkladů 40 až 43, které jsou uvedeny v tabulce č. 10, ilustrují vícesložkové membrány, jejichž porézní separační membrány byly vyrobeny za různých podmínek zvláknování. Vícesložkové membrány podle příkladů 40 až 43 byly vytvořeny z porézní polysulfonové separační membrány, na které byl povlak z dodatečně vulkanizovaného silikonového kaučuku (viz postup povlákání F, tabulka č. 16). Porézní membrány z polysulfonu ve formě dutého vlákna byly zvláknovány za mokra z uvedených zvláknovacích roztoků do vodného koagulantu za uvedené teploty a za uvedené zvláknovací rychlosti, přičemž bylo použito zvláknovací trysky s hubicí pro vstřikování koagu-

lantu do dutiny vlákna během jeho vytváření. Rozsah permeabilit (O₂ a H₂) a separačních faktorů vícesložkových membrán pro dělení kyslíku od dusíku a pro dělení vodíku od oxidu uhelnatého, jak jsou uvedeny v příkladech 40 až 43, buď pro zpracováváný vzduch nebo pro směs CO/H₂, odpovídá proměnlivosti relativních odporů pórů a materiálu porézní separační membrány k průtoku plynu. Charakteristiky pórovitosti a efektivních separačních tlouštěk, které má substrát, jsou do značné míry určeny podmínkami, za kterých byl materiál zvláknován. Tyto charakteristiky se mohou měnit podle dodatečného zpracování porézního substrátu po zvláknění (viz příklady 27 až 34).

Tabulka č. 10

Zvlákňovací podmínky pro porézní separační membrány z polysulfonu ve formě dutého vlákna

Příklad 40

rozpouštědlo	dimethylformamid
koagulační teplota (°C)	3
rychlost zvlákňování	21,4 m/min
koncentrace zvlákňovacího roztoku (hmotnostní % polymeru)	25 %
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení O ₂ od N ₂)	4,5
permeabilita ^a pro O ₂	
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	7,7 · 10 ⁻⁶
permeabilita ^a pro H ₂	16,7
permeabilita ^a porézní separační membrány pro vzduch	5,0 · 10 ⁻⁵
	6 · 10 ⁻⁴

Příklad 41

rozpouštědlo	dimethylformamid
koagulační teplota	5 °C
rychlost zvlákňování	21,4 m/min
koncentrace zvlákňovacího roztoku (% hmotnostní polymeru)	25 %
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení O ₂ od N ₂)	5,09
permeabilita ^a pro kyslík	6,2 · 10 ⁻⁶
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	25
permeabilita ^a pro vodík	4,9 · 10 ⁻⁵
permeabilita ^a porézní separační membrány pro vzduch	9 · 10 ⁻⁴

Příklad 42

rozpouštědlo	dimethylformamid
koagulační teplota	4 °C
rychlost zvlákňování	33 m/min
koncentrace zvlákňovacího roztoku (% hmotnostní polymeru)	28 %
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení O ₂ od N ₂)	5,9
permeabilita ^a pro kyslík	8,0 · 10 ⁻⁶
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	30
permeabilita ^a pro vodík	5,9 · 10 ⁻⁵
permeabilita ^a porézní separační membrány pro vzduch	2 · 10 ⁻⁴

Příklad 43

rozpouštědlo	dimethylformamid
koagulační teplota	5 °C
rychlost zvlákňování	33 m/min
koncentrace zvlákňovacího roztoku (% hmotnostní polymeru)	27 %
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení O ₂ od N ₂)	5,6
permeabilita ^a pro kyslík	6,0 · 10 ⁻⁶
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	27
permeabilita ^a pro vodík	3,8 · 10 ⁻⁵
permeabilita ^a porézní separační membrány pro vzduch	4,5 · 10 ⁻⁴

^aviz tabulka č. 1, poznámka a

^bviz tabulka č. 1, poznámka e.

Příklady 44 až 51

V příkladech 44 až 51, jejichž výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 11, jsou ilustrovány vícesložkové membrány podle vynálezu, kde porézní separační membrány ve tvaru anizotropního filmu z akrylonitrilstyrenového kopolymery měly vnitřní separační faktor pro dělení vodíku od oxidu uhelnatého 76. Filmy byly odlity z rozpouštědel, obsahujících dimethylformamid a nerozpouštějící se složku, jak je uvedeno v tabulce, na

Tabulka č. 11

Vícesložkové membrány ve tvaru filmů

Příklad 44

povlak

porézní separační membrána

zpracováváný plyn

postup povlékání^astanovený vnitřní separační faktor^bpovlakového materiálu (dělení H₂ od CO)separační faktor^b porézní separačnímembrány (dělení H₂ od CO)separační faktor^b vícesložkovémembrány (H₂)

dodatečně vulkanizovaný

silikonový kaučuk

kopolymer akrylonitrilu a styrenu

v poměru 32 : 68 (hmotnostní %)^cH₂, CO

B

1,9

13

34,8

Příklad 45

povlak

porézní separační membrána

zpracováváný plyn

postup povlékání^a

stanovený vnitřní separační

faktor^b povlakového materiálu(dělení H₂ od CO)separační faktor^b porézní

separační membrány

(dělení H₂ od CO)separační faktor^b vícesložkovémembrány (dělení H₂ od CO)

polydimethylsiloxan

kopolymer akrylonitrilu a styrenu

v poměru 32 : 68 (hmotnostní %)^dH₂, CO

B

1,9

12,2

23,8

Příklad 46

povlak

porézní separační membrána

zpracováváný plyn

postup povlékání^a

stanovený vnitřní separační

faktor^b povlakového materiálu(dělení H₂ od CO)separační faktor^b porézní

separační membrány

(dělení H₂ od CO)separační faktor^b vícesložkovémembrány (dělení H₂ od CO)

dodatečně vulkanizovaný

silikonový kaučuk

kopolymer akrylonitrilu

a styrenu v poměru 32 : 68

(hmotnostní %)^eH₂, CO

B

1,9

4,0

23,5

desku, dále desolvatovány na vzduchu po dobu 5 až 45 sekund, koagulovány postupem uvedeným níže a potom byly ponořeny do vody o teplotě 25 °C, promyty, vyjmuty a vysušeny. V příkladech 48 až 51 jsou ilustrovány vícesložkové membrány ve tvaru hustých filmů. Tyto příklady ilustrují vícesložkové membrány podle vynálezu, které jsou ve tvaru filmů a mohou zahrnovat i porézní separační membrány, které mají povlaky na obou površích.

Příklad 47

povlak	polydimethylsiloxan
porézní separační membrána	kopolymer akrylonitrilu a styrenu v poměru 32 : 68 (hmotnostní %) ^f
povlak	polydimethylsiloxan
zpracováváný plyn	H ₂ , CO
postup povlékání	B
stanovený vnitřní separační faktor ^b povlakového materiálu	1,9
separační faktor ^b porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	3,4
separační faktor ^b vícesložkové membrány s povlakem na jedné straně (dělení H ₂ od CO)	7,6
separační faktor ^b vícesložkové membrány s povlakem na obou stranách (dělení H ₂ od CO)	34

Příklad 48

povlak	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk
porézní separační membrána	kopolymer akrylonitrilu a styrenu v poměru 25 : 75 (hmotnostní %)
zpracováváný plyn	vzduch
zkoncentrovaný plyn	kyslík
postup povlékání ^a	E
stanovený vnitřní separační faktor ^b povlakového materiálu	2,3
separační faktor ^b porézní separační membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 3,6
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 5,4

Příklad 49

povlak	polydimethylsiloxan
porézní separační membrána	polymerní směs dvou akrylonitrilstyrenových kopolymerů
zpracováváný plyn	vzduch
zkoncentrovaný plyn (filtrát)	kyslík
postup povlékání ^a	A
stanovený vnitřní separační faktor ^b povlakového materiálu	2,3
separační faktor ^b porézní separační membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 4,9
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 6,1

Příklad 50

povlak	polydimethylsiloxan
porézní separační membrána	kopolymer akrylonitrilu a styrenu v poměru 32 : 68 (hmotnostní %), suspenzní polymerace
zpracováváný plyn	vzduch
zkoncentrovaný plyn (filtrát)	kyslík
postup povlékání ^a	A
stanovený vnitřní separační faktor ^b povlakového materiálu	2,3
separační faktor ^b porézní separační membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 1,0
separační faktor ^b vícesložkové membrány	dělení O ₂ od N ₂ : 6,3

Příklad 51

povlak
porézní separační membrána

zpracovávaný plyn
zkoncentrovaný plyn (filtrát)
postup povlékání^a
stanovený v nitřní separační
faktor^b povlakového materiálu
separační faktor^b porézní
separační membrány
separační faktor^b vícesložkové
membrány

^aviz tabulka č. 16

^bviz tabulka č. 1, poznámka e

^ckoagulace provedena ve směsi ethylenglykol-voda v poměru 50 : 50 objemových dílů po dobu 30 minut při teplotě 25 °C

^dkoagulace provedena ve směsi isopropylalkohol-voda v poměru 90 : 10 objemových dílů po dobu 30 minut při teplotě 25 °C

^ekoagulace provedena ve směsi isopropylalkohol-voda v poměru 10 : 90 objemových dílů po dobu 30 minut při teplotě 25 °C

^fkoagulace prováděna ve vodě při teplotě 25 °C.

polydimethylsiloxan
kopolymer akrylonitrilu a
styrenu v poměru 32 : 68
(hmotnostní %); polymerace v bloku
vzduch
kyslík
A

2,3

dělení O₂ od N₂: 3,6

dělení O₂ od N₂: 4,9

Příklady 52 až 57

V příkladech 52 až 57 je ilustrováno několik vícesložkových membrán ve tvaru dutého vlákna. Porézní dutá vlákna mohou být vyrobena zvlákňováním za mokra, jak to bylo uvedeno výše. Polykarbonátové vlákno z příkladů 52 a 53 bylo zvlákňováno metodou mokré trysky ze zvlákňovacího roztoku, který sestával z 27,5 % hmotnostních polykarbonátu v N-methylpyrrolidinu, do vodného koagulantu při teplotě 25 °C rychlostí 21,4 metrů/min. Polysulfonové duté vlákno z příkladu 54 bylo zvlákňováno ze zvlákňovacího roztoku, který sestával z 27,5 % hmotnostních polysulfonu ve směsi rozpouštědel (dimethylacetamid — aceton v poměru 80 : 20), do vodného koagulantu při teplotě 2 °C rych-

lostí 21,4 m/min. Vlákno z kopolymeru akrylonitrilu a styrenu z příkladu 55 bylo zvlákňováno ze zvlákňovacího roztoku, který sestával z 27,5 % hmotnostních kopolymeru ve směsi rozpouštědel (dimethylformamid-formamid v poměru 80 : 20), do vodného koagulantu při teplotě 3 °C rychlostí 21,4 metrů/min. Vlákno z kopolymeru akrylonitrilu a styrenu z příkladů 56 a 57 bylo zvlákňováno ze zvlákňovacího roztoku, který sestával z 25 % hmotnostních kopolymeru ve stejné směsi rozpouštědel jako v příkladu 55, do vodného koagulantu při teplotě asi 20 °C rychlostí 21,4 m/min. Výsledky testování vícesložkových dutých vláken při dělení směsi vodíku a oxidu uhelnatého jsou uvedeny v tabulce č. 12, která následuje.

Tabulka č. 12

Příklad č.	52	53	54
	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk	blokový kopolymer α -methylstyrenu a dimethylsiloxanu	blokový kopolymer α -methylstyrenu a dimethylsiloxanu
	polykarbonát	polykarbonát	polysulfon
zpracováváný plyn	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CO
postup povlékání ^c	F	D	D
stanovený vnitřní separační faktor ^d povlakového materiálu (dělení H ₂ od CO)	1,9	2,1	2,1
separační faktor ^d porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	3,29	1,3	3,0
separační faktor ^d vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	7,5	9,4	15,6
permeabilita ^a vícesložkové membrány (H ₂)	$4,41 \cdot 10^{-5}$	$9,95 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
permeabilita ^a porézní separační membrány (pro H ₂)	$2,58 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
stanovený vnitřní separační faktor ^b materiálu porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	23,2	23,2	40

^aviz tabulka č. 1, poznámka a, ^dviz tabulka č. 1, poznámka e, ^eviz tabulka č. 1, poznámka a
^bseparační faktor spojitého filmu z daného materiálu

Příklad	55	56	57
	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk
	kopolymer akrylonitrilu a styrenu (33 : 67), dodatečně zpracovaný methanolem, vysušený	kopolymer akrylonitrilu a styrenu (44 : 56), dodatečně zpracovaný methanolem, vysušený	kopolymer akrylonitrilu a styrenu (44 : 56) bez dodatečného zpracování
zpracováváný plyn	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CO
postup povlékání ^c	F	F	F
stanovený vnitřní separační faktor ^d povlakového materiálu (dělení H ₂ od CO)	1,9	1,9	1,9
separační faktor ^d porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	3,0	—	3,2
separační faktor ^d vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	32	67,5	17
permeabilita ^a vícesložkové membrány (H ₂)	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,46 \cdot 10^{-5}$
permeabilita ^a porézní separační membrány (pro H ₂)	$2,9 \cdot 10^{-4}$	—	$3,4 \cdot 10^{-4}$
stanovený vnitřní separační faktor ^b materiálu porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	85	asi 100	asi 100

^aviz tabulka č. 1, poznámka a, ^cviz tabulka č.16, ^bviz tabulka č. 1, poznámka e
^bseparační faktor spojitého filmu z daného materiálu

Příklad 58

V tomto příkladu je ilustrována vícesložková membrána podle vynálezu, která má za účelem dosažení požadovaného separačního faktoru vícenásobný povlak. Porézní separační membrána ve formě dutého vlákna (kopolymér 63 % akrylonitrilu a 37 % styrenu) byla vyrobena zvlákněním za mokra z roztoku s obsahem 27,5 % hmotnostních kopolyméru ve směsi rozpouštědel dimethylformamid/formamid (93:7) do vody při teplotě 2 °C rychlostí 21,4 m/min. Toto vlákno bylo nejdříve zpracováno ponořením do methanolu za současného působení vakua v dutině vlákna, potom bylo vysušeno a znovu zpracováno methanolem a vysušeno. Vysušené vlákno bylo potom povleče-

no podle postupu D (viz tabulka č. 16) poly(cis-isoprenem) v pentanu, vytvrzováno po dobu 30 minut při teplotě 85 °C a potom povlečeno 10%-ním roztokem dodatečně vulkanizovaného silikonového kaučuku v pentanu podle postupu F (viz tabulka č. 16). Povlečený substrát byl potom znovu povlečen poly(cis-isoprenovým) roztokem, vysušen a znovu povlečen roztokem dodatečně vulkanizovaného silikonového kaučuku, a potom byl vytvrzován 30 minut při teplotě 90 °C, 30 minut při teplotě 100 °C a nakonec 35 minut při teplotě 105 °C. Výsledky testování nepovlečené porézní vícesložkové membrány a vícenásobně povlečené vícesložkové membrány jsou uvedeny v následující tabulce č. 13.

Tabulka č. 13

stanovený vnitřní separační faktor povlakového materiálu (dělení H ₂ od CO)	cis-isopren 3,5 dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk 1,9
separační faktor ^b porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	5,09
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	82
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	2,65 · 10 ⁻⁵
permeabilita ^a porézní separační membrány (pro H ₂)	6,5 · 10 ⁻⁷
permeabilita ^a vícesložkové membrány (pro H ₂)	
stanovený vnitřní separační faktor ^c materiálu porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	320

^aviz tabulka č. 1, poznámka a

^bviz tabulka č. 1, poznámka e

^cseparační faktor spojitého filmu z daného materiálu

Příklady 59 a 60

V příkladech 59 a 60 jsou ilustrovány vícesložkové membrány, které mají porézní separační membránu z bromovaného polyxylylenoxidu a tato porézní separační membrána má formu dutého vlákna a je opatřena povlakem. Toto duté vlákno bylo vyrobeno zvlákněním za mokra ze zvláknovacího roztoku, který sestával z 30 % hmotnostních polymeru v N-methylpyrrolidonu, do vodného koagulantu při teplotě 85 °C rych-

lostí 14,8 m/min. Podle příkladu 59 byl bromovaný polyxylylenoxid, u kterého byly bromovány v podstatě methylové skupiny, povlečen bez dalšího zpracování po zvláknění. V příkladu 60 byl bromovaný polyxylylenoxid dodatečně zpracován máčením 20 hodin v 10% vodném roztoku trimethylaminu. V obou příkladech byl použit povlak ze silikonového kaučuku, který byl aplikován postupem B (viz tabulka č. 16). Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 14.

Tabulka č. 14

Příklad	59	60
	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk
	bromovaný polyxylylenoxid	bromovaný polyxylylenoxid, dodatečně zpracovaný s (CH ₃) ₃ N
stanovený vnitřní separační faktor ^b povlakového materiálu (dělení H ₂ od CO)	1,9	1,9
separační faktor ^b porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	1,48	2,85
separační faktor vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	11,1	9,59
permeabilita ^a vícesložkové membrány (pro H ₂)	$9,58 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$
permeabilita ^a porézní separační membrány (pro H ₂)	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$3,83 \cdot 10^{-5}$
stanovený vnitřní separační faktor ^c materiálu porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	15	34
^a viz tabulka č. 1, poznámka a		
^b viz tabulka č. 1, poznámka e		
^c separační faktor spojitého filmu z daného materiálu		

Příklad 61

V tomto příkladu je ilustrována vícesložková membrána podle vynálezu, u které byla různě upravena porézní separační membrána z bromovaného polyxylylenoxidu ve tvaru dutého vlákna. Duté vlákno z bromovaného polyxylylenoxidu z příkladu 59 bylo dodatečně zpracováno máčením po dobu asi 70 hodin při teplotě 50 °C v 5% roztoku (% hmotnostní) thiomočoviny ve směsi voda-methanol (v poměru 95:5 objemovým dílům). Po vysušení byla membrána ve tvaru dutého vlákna povlečena 5% roztokem silikonového kaučuku v pentanu postupem F (viz tabulka 16). Testováním dodatečně zpracované porézní separační membrány ve formě dutého vlákna a povlečené vícesložkové membrány byly zjištěny následující výsledky:

stanovený vnitřní separační faktor ^b povlakového materiálu (dělení H ₂ od CO)	1,9
separační faktor ^b porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	5,6
separační faktor ^b vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	46,1
permeabilita ^a vícesložkové membrány pro H ₂	$7,2 \cdot 10^{-6}$

permeabilita^a porézní separační
membrány pro H₂ $3,9 \cdot 10^{-5}$

stanovený vnitřní separační faktor^c
materiálu porézní separační
membrány (dělení H₂ od CO) asi 150

^aviz tabulka č. 1, poznámka a

^bviz tabulka č. 1, poznámka e

^cseparační faktor spojitého filmu z daného
materiálu

Příklady 62 a 63

V těchto příkladech je ilustrována široká využitelnost vícesložkových membrán podle vynálezu, přičemž při tomto řešení je ukázáno, že povlak může být vytvořen na vnějším nebo na vnitřním i vnějším povrchu porézní separační membrány ve formě dutého vlákna. V těchto příkladech je také ilustrován postup oddělování plynů, kde zpracovávanou plynnou směsí byla směs vodíku a oxidu uhelnatého a tato směs byla uváděna do styku s opačným povrchem vícesložkové membrány, než na které byl vytvořen povlak. V příkladu 62 byla porézní polysulfonová separační membrána ve formě dutého vlákna povlečena na vnitřním povrchu tříprocetním roztokem silikonového kaučuku v pentanu, což bylo provedeno pomalým čerpáním tohoto roztoku otvorem dutého vlákna a ponecháním tohoto vlákna vy-

schnout na vzduchu. Permeabilita byla stanovena na základě filtrace směsi H₂/CO z vnějšího povrchu do dutiny výsledné membrány. V příkladu 63 bylo duté vlákno z příkladu 62 dodatečně povlečeno stejným roz-

tokem silikonového kaučuku postupem F (viz tabulka č. 16). Výsledky těchto dvou příkladů jsou uvedeny v následující tabulce č. 15.

Tabulka č. 15

Příklad	62	63
	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk	dodatečně vulkanizovaný silikonový kaučuk
	polysulfon ^a (povlak pouze v dutině vlákna)	polysulfon ^a (povlak jak v dutině, tak na vnějším povrchu vlákna)
stanovený vnitřní separační faktor ^c povlakového materiálu (dělení H ₂ od CO)	2,3	2,3
separační faktor ^c porézní separační membrány (dělení H ₂ od CO)	3,23	3,23
separační faktor ^c vícesložkové membrány (dělení H ₂ od CO)	22,0	21,2
permeabilita ^b vícesložkové membrány (pro H ₂)	3,6 · 10 ⁻⁵	2,31 · 10 ⁻⁵
permeabilita ^b porézní separační membrány (pro H ₂)	2,06 · 10 ⁻⁴	2,06 · 10 ⁻⁴

^apolysulfon běžně obchodně dostupný zvlákněvaný za mokra ze zvlákněvacího roztoku, který obsahoval 30 % hmot. polysulfonu ve směsi rozpouštědel dimethylformamid/N-methylpyrrolidon (v poměru 50 : 50), do vody při teplotě 2 °C rychlostí 21,4 m/min a odebírání po promytí a napnutí rychlostí 33 m/min

^bviz tabulka č. 1, poznámka a

^cviz tabulka č. 1, poznámka e

Příklad 64

Tento příklad ilustruje způsob výroby vícesložkové membrány ve tvaru dutého vlákna, která sestává z polysulfonové porézní separační membrány a povlaku z dodatečně vulkanizovaného silikonového kaučuku. Polysulfonový polymer běžně obchodně dostupný byl sušen asi 25 hodin při teplotě 100 °C a tlaku asi 16,4 kPa. Vysušený polysulfon byl při teplotě asi 65 až 70 °C smísen s dimethylacetamidem (obsah vlhkosti menší než asi 0,1 % hmot.), čímž byl získán roztok, který obsahoval 27,5 % hmot. polysulfonu. Tento roztok byl potom přenesen do zásobní nádoby pod dusíkovou atmosférou o tlaku asi 0,14 MPa. Roztok nebyl v nádrži zahříván, takže se ochladil na pokojovou teplotu.

Roztok polymeru byl potom přečerpán ze zásobní nádoby do zvlákněvací trysky pro výrobu dutého vlákna, která byla ponořena do vodní lázně o teplotě asi 4 °C. Zvlákněvací tryska měla průměr vnější trysky 0,0559 centimetru, průměr vnitřní trubice 0,0229 cm a průměr injekční trysky 0,0127 cm. Roztok polymeru byl čerpán do zvlákněvací trysky za současného měření rychlosti tak, aby rychlost byla asi 7,2 mm/min, a vlákno postupovalo od zvlákněvací trysky rychlostí asi 33 m/min. Roztok polymeru při styku s vodní lázní zkoaguloval do tvaru dutého vlákna. Injekční tryskou zvlákněvací trysky

byla přiváděna destilovaná voda, která způsobila zkoagulování vnitřku dutého vlákna. Vlákno bylo vedeno vodní lázní po dráze asi jednoho metru. Vodní lázeň byla neustále čištěna, aby se udržela koncentrace dimethylacetamidu v lázni menší, než asi 4 % hmot.

Vlákno bylo potom ponořeno do druhé vodní lázně, jejíž teplota byla udržována na asi 4 °C. Touto lázní bylo vlákno vedeno po dráze asi pěti metrů. Po opuštění druhé vodní lázně obsahovalo vlákno ještě určité množství dimethylacetamidu.

Vlákno, které bylo odvedeno z druhé vodní lázně, bylo ponořeno do dvou dalších vodních lázní o teplotě okolí, přičemž v každé z nich bylo vedeno po dráze asi pěti metrů. Vlákno bylo navinuto na cívku, ale pouze za takového pnutí, které bylo právě postačující k navinutí. Vlákno bylo při navíjení smáčeno vodou, přičemž po navinutí vlákna byla cívka ponořena do nádrže s vodou, kde byla ponechána za teploty okolí. Potom bylo vlákno vysušeno za teploty okolí, s výhodou při asi 20 °C a 50% relativní vlhkosti. Vysušené vlákno bylo povlečeno asi 5% roztokem silikonového kaučuku ve formě předpolymeru obsahujícího dimethylsiloxan a vytvrzovacího činidla v n-pentanu. Aplikace povlaku byla provedena ponořením vlákna do roztoku předpolymeru, přičemž byl roztok udržován pod tlakem. Vlákno bylo ponecháno na vzduchu vysušit a

zesítovat, čímž vznikl povlak ze silikonového kaučuku.

Tabulka č. 16

Postupy povlékání

A

— porézní membrána ve tvaru dutého vlákna byla ponořena do neředěného kapalného povlakového materiálu. Nadbytek kapaliny byl ponechán odkapat.

B

— porézní membrána ve tvaru dutého vlákna byla ponořena do neředěného kapalného povlakového materiálu, přičemž v dutině porézního dutého vlákna bylo vytvořeno vakuum. Po vyjmutí vlákna bylo zrušeno vakuum a nadbytek kapaliny byl ponechán odkapat.

C

— porézní membrána ve formě dutého vlákna byla ponořena do kapalného povlakového materiálu zředěného uhlovodíkovým

rozpouštědlem. Rozpouštědlo bylo ponecháno odpařit.

D

— porézní membrána ve tvaru dutého vlákna byla ponořena do kapalného povlakového materiálu s uhlovodíkovým rozpouštědlem za současného vytváření vakua v dutině dutého vlákna. Po vyjmutí vlákna bylo zrušeno vakuum a rozpouštědlo bylo ponecháno odpařit.

E

— porézní membrána ve tvaru dutého vlákna byla ponořena do roztoku obsahujícího povlakový materiál ve formě polymerovalného předpolymeru, příslušného vytvrzovacího činidla a uhlovodíkového rozpouštědla. Rozpouštědlo bylo odpařeno a membránový předpolymer byl vytvrzen.

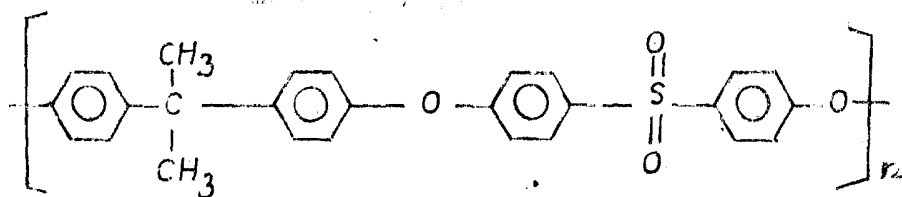
F

— povlékací postup byl shodný s postupem popsáním ad E s tím rozdílem, že se po dobu, po kterou bylo duté vlákno ponořeno v povlékacím roztoku, bylo v dutině dutého vlákna vytvořeno vakuum.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vícesložková membrána pro dělení plynů, zejména pro dělení plynů obsahujících vodík, helium, amoniak, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, dusík, argon, fluorid sírový, metan a ethan, sestávající z povlakového materiálu, který je ve styku s porézním nosičem,

vyznačující se tím, že porézním nosičem je porézní separační membrána o tloušťce 200 až 500 μm , jejíž objem je z 10 až 80 % tvořen póry a která sestává z polysulfonu obecného vzorce



v němž n nabývá hodnot 50 až 80, vykazujícího alespoň vzhledem k jedné dvojici plynů stanovený vnitřní separační faktor alespoň o 35 % větší, než je stanovený vnitřní separační faktor povlakového materiálu, a materiálu povlaku o tloušťce 0,0001 až 50 μm , tvořený polysiloxanem, vykazujícím vzhledem k jedné dvojici plynů stanovený vnitřní separační faktor menší, než je stanovený vnitřní separační faktor vícesložkové membrány, je v okluzním styku s porézní separační membránou.

2. Vícesložková membrána podle bodu 1, vyznačující se tím, že porézní separační membrána je anizotropní.

3. Vícesložková membrána podle bodu 1, vyznačující se tím, že povlak je tvořen alifatickým nebo aromatickým polysiloxanem, který má opakující se jednotky s 1 až 20 atomy uhlíku.

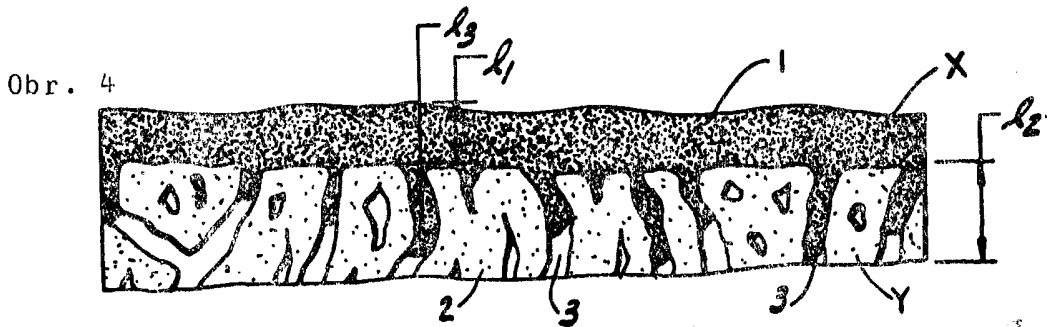
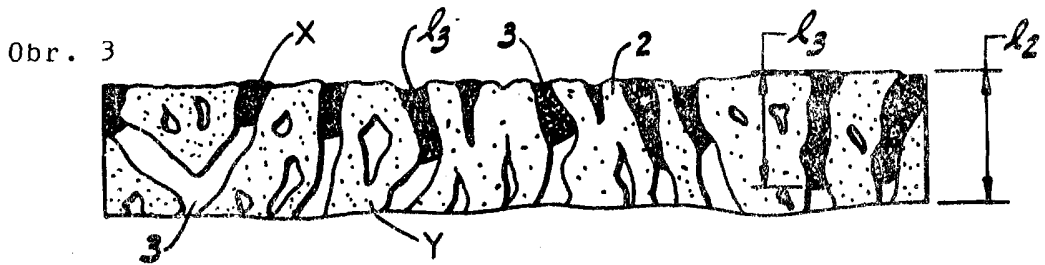
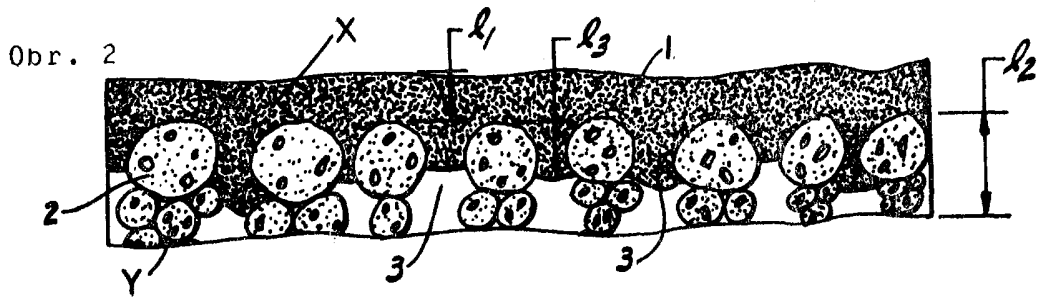
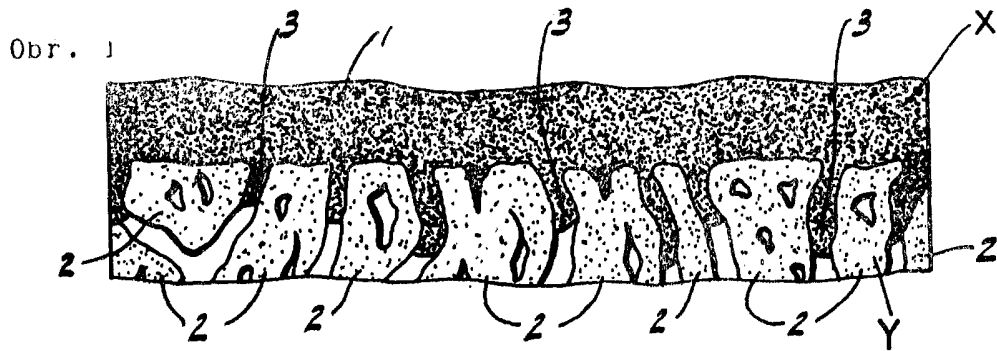
4. Vícesložková membrána podle bodu 3, vyznačující se tím, že povlak je tvořen polysiloxanem, který je zesíťovaný ve formě silikonového kaučuku a má před zesíťováním molekulovou hmotnost 1 000 až 100 000.

5. Vícesložková membrána podle bodu 1, vyznačující se tím, že vzhledem k alespoň jednomu z plynů, který je vybrán ze skupiny zahrnující oxid uhelnatý, oxid uhliči-

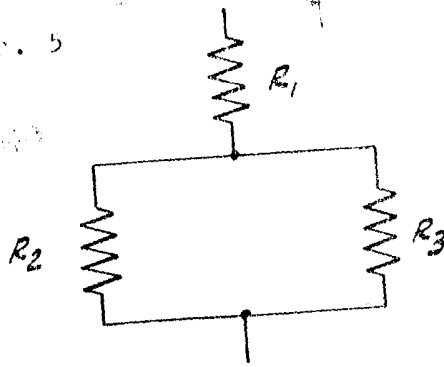
tý, dusík, argon, fluorid sírový, methan a ethan, je efektivní separační tloušťka více-složkové membrány menší než 1500 nanometrů pro uvedený plyn a poměr celkové plochy povrchu k celkové ploše průřezu porů porézní separační membrány je alespoň $10^3 : 1$.

6. Vícesložková membrána podle bodu 1, vyznačující se tím, že povlak je ve styku s oběma povrchy porézní separační membrány a povlak, který je ve styku s každým povrchem, má průměrnou tloušťku až 50 nanometrů.

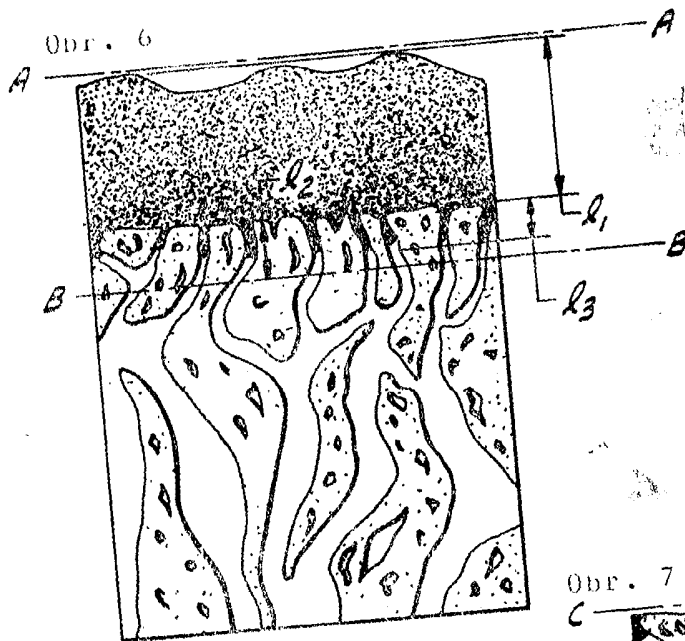
2 listy výkresů



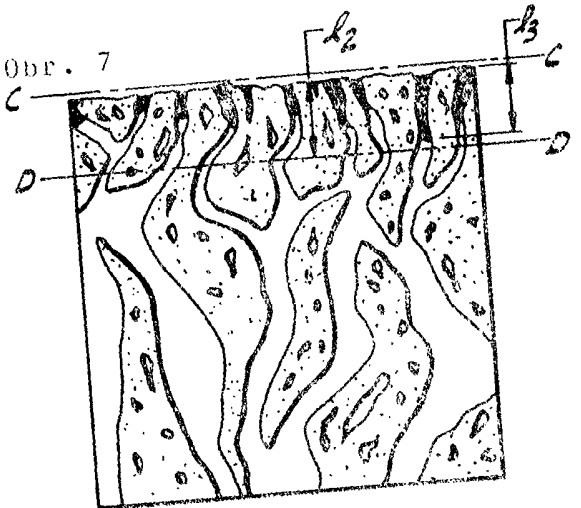
Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7



Opravy ve vytištěných popisech vynálezů

Ve vytištěném popisu vynálezu k patentu č. 257 751 (PV 7473-77)

je v "Předmětu vynálezu str. 71, řádek 10 zdola chyba.

Správně: ... a materiál povlaku

ISK
Faleš L
20. 10. 1950