

MEMBRÁN-

TECHNIKA

IPARI

BIOTECHNOLÓGIA



V. évfolyam 1. szám

2014. február

TARTALOM

oldal

Bélafiné Bakó K., Fábán F., Nemestóthy N.: Ionos
folyadékokból előállított polimer membránok vizsgálata.....2

Az Ereky Károly díj nyertesei.....13

Pályázati felhívás.....14

Közelgő membrános konferenciák, kurzusok.....15

Ionos folyadékokból előállított polimer membránok vizsgálata

Bélafiné Bakó Katalin, Fábián Ferenc, Nemestóthy Nándor

Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet,

Pannon Egyetem, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

Bevezetés

A polimerizált ionos folyadék membránokat (PIFM) leginkább gázszeparációra használják. Polimerizált ionos folyadék oldatokból hajlékony, szilárd membránfilmek készíthetők, ezek egyéb membránanyagokkal kezelhetők. Ez a membrántípus kombinálja az ionos folyadékok (hangolható fizikai-kémiai tulajdonságok, nagy kémiai és termikus stabilitás, nagy szelektivitás) és a pórusmentes membránok kedvező tulajdonságait (kis membrán vastagság, nagy stabilitás, nagy permeabilitás) [1].

Polimerizált szobahőmérsékletű ionos folyadékmembránok szintézise és alkalmazása könnyű gázok szeparációjára

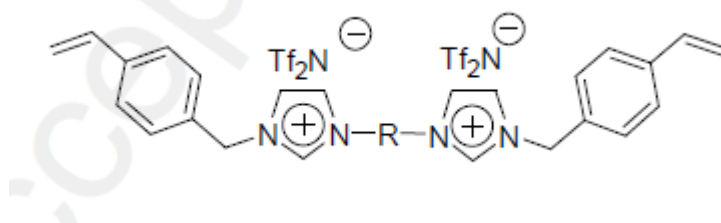
Sok esetben szükséges a CO₂ szeparálása egyéb gázoktól. Pl. a kémények gázáramainak tisztítása során CO₂/N₂, földgáz tisztításánál CO₂/CH₄ szeparációt kell megvalósítanunk. A szobahőmérsékletű ionos folyadékok (SzHIF) környezetbarát oldószerként használhatók [2-5]. Tiszta formában nem illékony, nem gyúlékony gázabszorpciós oldószerként, illetve gáz- vagy folyadékszeparációra alkalmas támasztóréteges ionos folyadékmembránok alapanyagaként használják. Ezen kívül a SzHIF-ok segítségével számos lehetőség kínálkozik specifikus kémiai új anyagok előállítására (pl. oldószerek, polimerek, folyadékkristályok).

Látszólagos exponenciális növekedés figyelhető meg a SzHIF-ok katalizátorként, kenőanyagként és gázszeparációs közegként való alkalmazásában. CO₂ SzHIF-okkal megvalósított szeparációja során jó CO₂ oldhatóság illetve CO₂/N₂ és CO₂/CH₄ szelektivitás érhető el. A szeparáció kizárólag a gázpárok oldószerben történő eltérő oldhatósága miatt valósítható meg. CO₂ szeparációhoz jó szerves oldószer az acetonitril, ill. különböző aminok. A CO₂ szeparáció ipari szintű megvalósításához a SzHIF-ok nagyon nagy mennyiségű felhasználása szükséges. SzHIF-okból polimerizációval vékony szilárd film képezhető, és szilárd gázszeparációs membránként használható. Membránokkal kedvező szeparáció valósítható meg, mivel így ugyanakkora mennyiségű gázhoz jelentősen kevesebb anyag felhasználása szükséges.

SzHIF stabilizálása a membránban lelassítja a gázok diffúzióját. Ezen SzHIF-alapú membránok tulajdonságai különböző konfigurációk esetén meghaladhatják a Robeson diagram felső határát. Az ilyen SzHIF-alapú membránok előállításának legegyszerűbb módja polimerizálható SzHIF-monomerekből lehetséges.

Tiszta poli-SzHIF filmek esetében, mint a poli-etilén-glikol (PEG) megnövekedett CO_2 oldhatóság és szelektivitás tapasztalható. Ezen membránokkal meghaladható a Robeson diagram felső határa, és maximum 32 barrer-es CO_2 permeabilitás érhető el. PEG-lal kopolimerizált poli-SzHIF-ok a permeabilitást és szelektivitást tekintve jobbak, mint a tiszta poli-SzHIF-ok.

A poli-SzHIF-ok mechanikailag gyengék, ezért térhálósításra vagy kopolimerizációra van szükség. Az SzHIF monomerek konfigurációja sokféle lehet az imidazolium-alapú rendszerek felvételére alkalmas kémiai folyamatok sokfélesége következtében. Számos kémiai folyamat alkalmas néhány polimerizálható iker-SzHIF (ISzHIF) szintézisére:



Az ISzHIF-ok polimerizálható csoportokkal önmaguktól térhálósodóak, homopolimereket alkotnak. Az áthidaló csoportok (R) megválasztásával alakíthatók a hálózati tulajdonságok. A szobahőmérsékleten folyékony iker-imidazolium-sók mennyisége eléggé korlátozott a kation részekhez képest. A Tf_2N^- anion használata elengedhetetlennek tűnik ahhoz, hogy a sók folyékonyak legyenek környezeti hőmérsékleten. Oligo-etilén-glikol csoportok szintén csökkentik az olvadáspontot, talán még flexibilisebbek is, mint az alkil-csoportok. Ezek az ISzHIF-ok folyékonyak szobahőmérsékleten és nagyobb a viszkozitásuk, mint a hagyományos imidazolium-alapú SzHIF-oknak.

A poli-ISzHIF-ok homopolimerként kb. 400°C -ig stabilak. A különböző térkitöltő csoporttal rendelkező poli-ISzHIF membránok permeabilitása sokkal kisebb, mint az analóg poli-SzHIF membránoké a poli-ISzHIF hálózatokban bekövetkező sokkal lassabb gázdifúzió miatt. A CO_2/CH_4 szeparáció kedvezőbb, mint a CO_2/N_2 . Az ideális szeparációs faktor a CO_2/H_2 esetén érhető el. A CO_2 oldhatóság a poli-SzHIF membránokéhoz hasonló.

Bara és munkatársai három különböző spacer-csoporttal (hexil-, 1 db PEG- ill. 2 db PEG-csoport) készített membrán esetén vizsgálták a CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2 permeabilitását és ezekből számították a CO_2 oldhatóságát (S) és diffúzitását (D) [2].

A membránt a következőképpen készítették:

1. ISzHIF monomert és fotoiniciátort összekeverték
2. keveréket pórusos polimer támasztóréteghez adták Rain-X bevonatú kvarc tálon (Rain-X bevonat: segíti a polimer eltávolítását a kvarcraól, inert)
3. másik hasonló tányért helyeztek a monomer tetejére és a monomert és a támasztóréteget összenyomták
4. tányérokat 365 nm-es UV lámpa alá rakták 30 percre
5. tányérokat szétválasztották egy tiszta borotvapengével

Az FT-IR spektroszkópia igazolta, hogy ez idő alatt a sztírol legalább 90%-a polimerizálódott. Az ily módon készített membránok vastagsága a támasztóréteg vastagságának legfeljebb 20%-a, 145 μm .

A gázpermeációs kísérletek során a permeabilitás értékek kicsinek adódtak, a számított D-értékek jelzik, hogy a diffúzió ezekben az erősen térhálósított poli-ISzHIF membránokban eléggé korlátozott. A merev, erősen aromás struktúrák és a szabad Tf₂N anionok jelenléte miatt a gázok diffúziója csak kanyargós csatornákon keresztül valósulhat meg. A D-értékek közel egy nagyságrenddel kisebbek, mint a poli-SzHIF membránok esetében. A SzHIF-komponens jelenléte ezekben a filmekben nagy CO₂ oldhatóságot eredményezett (2-3-szor nagyobb, mint a tipikus polimerek esetében, hasonló a poli-SzHIF esetében mérhető értékekhez).

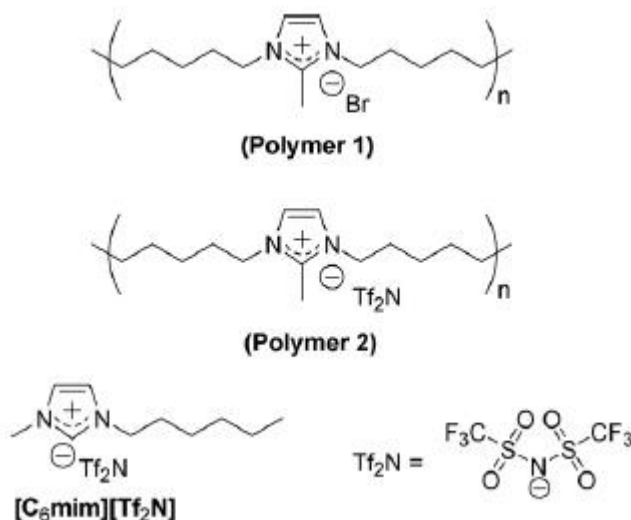
A poli-ISzHIF membránok akadályként viselkednek a N₂ és CH₄ transzportra nézve az erősen térhálós struktúrájának és a nagy iontartalomnak köszönhetően. A H₂ permeabilitása csak kicsit nagyobb a CO₂-énál, annak a többi gázhoz viszonyított relatívan gyors diffúziója miatt.

A kapcsolódó csoportok kémiai tulajdonságai és hossza kis hatással van az egyes gázok permeabilitására. A hexil-csoporttal kiegészített membrán kissé nagyobb permeabilitást mutat, mint a PEG-bázisú. A CO₂ oldhatóság kb. 30%-kal nő, ha nem poláros alkil-csoportot alkalmazunk, mint ha poláros PEG-bázisút (polaritás növekedése növelheti a membrán CO₂ oldhatóságát, de a nagyobb CO₂ oldhatóság a CO₂ diffúzió csökkenését eredményezi, vagy a megnövelt polaritás lassítja a CO₂ diffúzióját). A PEG-bázisú csoportokkal kiegészített membránok belső elrendezése eltérő, sűrűségük szignifikánsan nagyobb, mint a hexilesé, ez a membránon belül sűrűbb elrendezést eredményez, ami lassabb gázdifúzióhoz vezet.

Minden membrán esetén a CO₂/CH₄ szeparáció kedvezőbb, mint a CO₂/N₂. A legjobb szeparációs tulajdonságokat a PEG1 spacerrel készített membrán mutatta, és a legjobb CO₂

oldhatóság is ennél tapasztalható. A CO_2/H_2 szeparáció kevésbé kedvező, kb. egyforma mindhárom membrán esetében. Összességében, mivel a N_2 és CH_4 permeabilitás nagyon kicsi, a poli-ISzHIF-ok gátként alkalmazhatók ott, ahol ezen gázok permeációja hátrányos.

Carlisle és munkatársai három különböző membrán ideális gázpermealitási adatait vizsgálta CO_2 , N_2 , CH_4 és H_2 gáznál [3]. A három membrán közül kettő imidazolium-alapú polimer membrán volt, a harmadik pedig az egyik polimerből és egy SzHIF-ből képzett kompozitfilm. A használt polimerek és a SzHIF struktúráját az 1. ábra mutatja:



1. ábra: A használt polimerek és ionos folyadékok szerkezete

A könnyű gázok transzportja a membránban oldódásos-diffúziós mechanizmus szerint megy végbe. E szerint a permeabilitás a diffúzivitás és oldhatóság szorzatával egyenlő. Két gáz permszelektivitása a gázok permeabilitásának, diffúzivitásának vagy oldhatóságának hányadosával írható fel. A permszelektivitás azt mutatja meg, hogy milyen hatékonyan tud a membrán egy gázt elválasztani egy másiktól. Az ideális permeabilitás a nyomáseséssel és a membránvastagsággal normalizált gázáramot jelenti. A permeátum diffúzivitása a membránvastagságból és az eltelt időből számolható. A permeátum oldhatóságának számítása P-ből és D-ből történik.

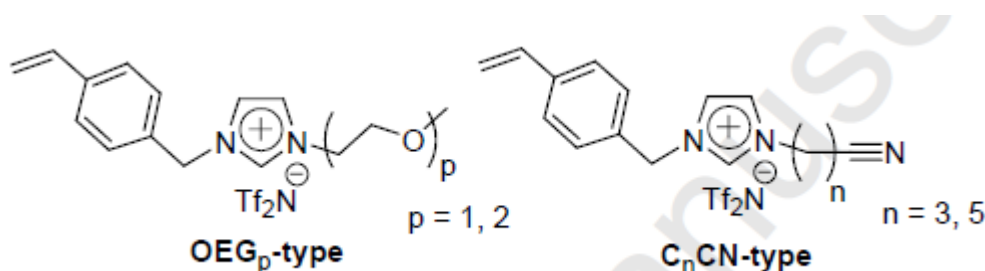
A polimer 1 esetén CH_4 és N_2 fluxus nem volt mérhető, ezért a membrán szelektív H_2/CH_4 , H_2/N_2 és H_2/CO_2 szeparációban. A H_2 permeabilitás 1 barrer alatt volt. A polimer 2 CO_2 szelektivitása több mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint a polimer 1-é, mivel a kis bromid ellenion kis helyekre is befér, és tömörebb szerkezet alakul ki, amely teljesen üveges polimert eredményez, melyben kisebb a H_2 -diffúzió.

A polimer 2 esetén a CH_4 és N_2 fluxus 0,25 és 0,2 barrer volt, a H_2/CO_2 szelektivitás 1, tehát nincs mérhető különbség a H_2 és CO_2 permeabilitás között. A bromidion Tf_2N -ionra cserélése csak csekély hatással van a CO_2 oldhatóságra. A CO_2/N_2 és CO_2/CH_4 szeparációs jellemzők a poli-SzHIF-okra jellemző értékeknek felelnek meg. Ez a szerkezet negatív hatással van a CO_2 oldhatóságra, CO_2 diffúziósra gyakorolt hatása nem jelentős.

A polimer 2-kompozit esetén a permeabilitás akár egy nagyságrenddel nagyobb, a CO_2 szelektivitásra gyakorolt hatás nem jelentős. A CO_2 , CH_4 és N_2 permeabilitás nő. A CO_2 és CH_4 diffúziós nagyobb, mint a polimer 2-nél. A CO_2/CH_4 diffúziós szelektivitás csökken, a CO_2/N_2 diffúziós szelektivitás csak kicsit változik. A permeabilitás nő, de a szeparációs jellemzők nem olyan jók, mint poli-SzHIF – SzHIF kompozit filmeknél. További cél a spacer hosszának és poláris spacer-csoportok beépítésének CO_2 permeabilitásra és permszelektivitásra gyakorolt hatásának tanulmányozása.

CO_2 szelektivitásának növelése poláros szubsztituensek beépítésén keresztül

Polisztirollal és poliakriláttal kezelt alkil-imidazolium sók esetén a CO_2/N_2 elválasztás kedvező, az oldhatóságbeli különbségek révén. A CO_2/CH_4 szeparáció oldhatósági és diffúziós szelektivitás révén valósult meg, ami kisebb gázáramot eredményez, mint a SILM-ek esetében. Poláris oligo-etilénglikol (OEG) szubsztituensek beépítése az imidazolium-alapú SzHIF kationjába szignifikánsan növeli a szeparációs szelektivitást a függő alkylcsoportokat tartalmazó imidazolium sókéhoz képest. Ezen kívül kedvezők az alkil-nitril csoportok (C_nCN). Az ilyen csoportokat tartalmazó poli-SzHIF-ok képezik a poli-SzHIF-ok 2. generációját:



Ezen poli-SzHIF-ok ideális CO_2/N_2 és CO_2/CH_4 szeparációs faktorai 50%-kal nagyobbak az azonos hosszúságú, azonos CO_2 permeabilitású alkil-szubsztituenseket tartalmazóknál, CO_2/N_2 szeparációs tulajdonságaik a Robeson diagram felső határa felett vannak.

Bara és munkatársai négyféle funkciós csoporttal (2-2 különböző hosszúságú C_nCN - és OEG-csoport) ellátott membrán gázszeparációs tulajdonságait vizsgálta [4]. A membránokat SzHIF monomerek fotopolimerizációjával készítették térhálósító adalék (divinilbenzol) hozzáadásával porusos támasztórétegen. A gázpermeációs kísérleteket CO_2 , N_2 , CH_4 gázokat használva, 295 K hőmérsékleten, kb. 2 atm transzmembrán nyomással végezték. Az ideális gázpermeabilitást a kis nyomású oldal nyomásának emelkedéséből számították. A gázpárok permszelektivitását a két gáz permeabilitásának arányával adták meg.

A kísérletek azt mutatták, hogy a permeabilitás nő a szubsztituensek hosszával, úgy mint az n-alkil szubsztituenseket tartalmazó poli-SzHIF membránok esetében. Az ideális permszelektivitás CO_2/N_2 -re és CO_2/CH_4 -ra hasonló, akár 50%-kal nő az n-alkil-szubsztituált membránokéhoz képest. Az OEG-t tartalmazó membránok permeabilitása minden gázra nagyobb, mint a C_nCN -csoportot tartalmazóké. Ez a gyorsabb gázdiffúzió következménye. Az OEG-csoportokat tartalmazó membránoknál jó fluxus és szelektivitás érhető el, míg a C_nCN -csoportokat tartalmazók CO_2 -szelektív gátak.

Ha a C_nCN szubsztituensek alkilos része nő, a nitril-csoportok mennyisége csökken, a szénhidrogén mennyisége nő, és a szénhidrogénes jelleg meghatározóbbá válik a membrán kémiai viselkedésében. Ha a OEG-szubsztituens nő, az éteres jelleg egyre dominánsabbá válik, a poli-SzHIF-ok ionos komponensei és azok szelektivitásra és permeabilitásra gyakorolt hatása csökken. A kísérletek alapján látható, hogy a rövidebb szubsztituensek alkalmazása előnyös, az ezekkel készített membránok eléri vagy meghaladják a Robeson diagram felső határát CO_2/N_2 szeparáció esetében. C_nCN -szubsztituált membránnál a CO_2 permeabilitás kisebb, mint a korábbi poli-SzHIF membránoknál, OEG-szubsztituált membránnál a korábbiakhoz hasonló.

Elmondható tehát, hogy a CO_2/N_2 és CO_2/CH_4 szelektivitás növelhető, ha n-alkil csoportok helyett poláros csoportot építünk a poli-SzHIF membránokba. A további cél a permeabilitás további növelése. Ez a poli-SzHIF mátrixba épített folyadék vagy szabad imidazolium-alapú SzHIF-kal érhető el, ami a permeabilitás (diffuzivitás) növekedését eredményezi a szelektivitás fenntartásával.

Membrán meglágyulása nagynyomású CO_2 szeparáció során

A támasztóréteges ionos folyadékmembránok nem annyira stabilak nagynyomású alkalmazásokban a gyenge kapilláriserő miatt. A nagy transzmembrán nyomás hatására

folyadékveszteség és így a membrán romlása lép fel. SzHIF-kal készült membránok esetén jelentősen nő az ellenállás a tömegtranszporttal szemben. A nagy vastagságú membrán miatt limitált a membránon keresztüli gázáram. A cél az immobilizált folyadékréteg vastagságának csökkentése. Az SzHIF előnyeinek kihasználása úgy lehetséges, hogy polimerizálásukkal sűrű filmeket vagy más kompozitokat állítunk elő.

Az imidazolium-alapú poli-SzHIF-ok ígéretes membránanyagok CO_2 szeparációra. Kérdéses azonban, hogy a nyomás megemlése hogy befolyásolja egy nagy szorpciós tulajdonságú gáz, mint a CO_2 saját transzportját (auto-plaszticizáció), vagy egy lassabban diffundáló komponens, mint a CH_4 transzportját (kölsönös plastizáció). Kis betáplálási nyomásoknál a nyomás növelésével csökken az üveges polimerek permeabilitása. A dual-mode szorpciós modell szerint a Langmuir-típusú szorpció dominál, a permeabilitás addig csökken, amíg a Henry-típusú szorpció nem lesz a domináns, ekkor a permeabilitás értékek konstans értékre állnak be.

Nagy nyomáson egy nagy szorpciós tulajdonságú gáz (CO_2) hatására az üveges polimerek gyakran szenvednek duzzadást. A relaxációs jelenségek és a duzzadási igénybevétel miatt károsodik a polimer mátrix szerkezete, és nőnek a benne lévő szabad helyek, ami a permeabilitás növekedését eredményezi. A duzzadás következtében a gyengébben permeálódo komponens permeációja jobban megnőhet, ami szelektivitás csökkenését eredményezi.

A duzzadás mértéke elsősorban a CO_2 parciális nyomásától és a hőmérséklettől függ. A versengő szorpció és duzzadás következtében a betáplálási nyomás emelésével minimum alakul ki a permeabilitásban. Azt a nyomást, ahol a permeabilitás növekedni kezd, duzzadási nyomásnak nevezzük. Az üveges polimerek duzzadása fizikai és kémiai térhálósodást, termikus folyamatokat és a polimerek keveredését foglalja magába.

A poli-SzHIF-ok – tulajdonságaik miatt – sokféle lehetőséget kínálnak a duzzadási jelenségek elkerülésére. Az ellentétes töltésű domének megvédhetik a membránt a duzzadástól magas nyomáson/hőmérsékleten. Az erősebb ionos kötések tartalmazó SzHIF-ok szelektivitása nagyobb a permeabilitás növekedés mérséklése miatt (az erős ionos interpolimer láncok növelik a duzzadással szembeni ellenállást). A rövidebb alkil oldalláncokat tartalmazó poli-SzHIF-ok csökkentik a diffuzivitást és a gázpermeabilitást, mivel a rövid alkiláncok szorosabb ionos doméneket eredményeznek. Tehát a cél a poli-SzHIF-ok ionos jellegének növelése a duzzadással szembeni ellenállás növelésére.

Simons és munkatársai különböző hosszúságú alkiláncokat (metil-, n-butil-, n-hexil-csoportok) tartalmazó imidazolium-alapú poli-SzHIF esetén tanulmányozták a CO_2/CH_4

szeparációt nagy nyomáson (10, 20, 30, 40 bar), különböző hőmérsékleten (10, 20, 40°C) [5]. A gázpermeációs kísérletek során megfigyelték, hogy minden esetben növekedett a CO₂-permeabilitás a betáplálási nyomás növelésével. A vizsgált nyomástartományban az n-hexil szubsztituált membránnak a legnagyobb a CO₂ permeabilitása, a rövid oldalláncú metil-szubsztituált membránok esetén, ahol erősebb az ionos kölcsönhatás, a legkisebb a permeabilitás. Az n-butil és n-hexil szubsztituált membránok hasonló viselkedést mutatnak.

Alacsony nyomásoknál a diffúzivitás nő az oldalláncok hosszával. Az oldalláncok hosszának CO₂ oldhatóságra gyakorolt hatása kicsi, ezért a diffúzivitás növekedésével a permeabilitás növekedésével magyarázható. A hosszabb oldalláncú membránok esetén a nyomás növekedésével erősebben nő a permeabilitás.

A tiszta gázos kísérletek esetén tapasztalt permeabilitás-növekedés a hosszabb oldalláncú membránok esetében hasonló a kevert gázos kísérleteknél tapasztalttal, tehát a CH₄ jelenléte nem befolyásolja a CO₂ permeabilitását (nincs versengő szorpció). Ez azt jelenti, hogy a poli-SzHIF-okban lejátszódó transzport különbözik a hagyományos üvegszerű polimerekben lejátszódótól, ahol versengő szorpció alakul ki. A legkevésbé látványos permeabilitás-növekedés a metil-szubsztituált membrán esetén volt tapasztalható, mivel ez az erősebb ionos kölcsönhatások miatt kevésbé érzékeny a tágulás okozta duzzadási jelenségekre.

20 bar betáplálási nyomásig a CH₄ permeabilitás-növekedés limitáltnak tűnt, de nagyobb nyomásokon határozott növekedés tapasztalható a CH₄ permeabilitásban. A CO₂-okozta duzzadás látszólag legyőzi az ionos kölcsönhatások pozitív hatását. Ezért a CH₄ permeabilitás nagy különbséget mutat a tiszta és a kevert gázos kísérletekben.

A CO₂/CH₄ szelektivitás csökken a betáplálási nyomás növekedésével. Az oldalláncok hossza nagyban befolyásolja a membrán szelektivitását. A metil-szubsztituált membrán mutatja a legnagyobb szelektivitást, az n-hexil-szubsztituált a legkisebbet.

Az erősen duzzasztó hatású, penetráns molekulák (pl. CO₂) megváltoztathatják a polimerfilm szerkezetét. Ez megnövelheti a betáplált gázelegy más komponenseinek permeabilitását. Flexibilis, gumiszerű polimerek esetén a betáplálási nyomás megszüntetésével a penetráns molekulák deszorpciója után a polimerláncok visszarendeződnek eredeti állapotukba. A penetráció hatásának tanulmányozására tiszta CH₄-gázos kísérlet hajtottak végre a kevert CO₂/CH₄-gázos kísérletet követően. Mindegyik membrán esetében erős hanyatlás tapasztalható a normalizált CH₄ permeabilitásban, végül megközelíti a tiszta gázos kísérletnél tapasztalt értékeket, tehát irreverzibilis változás nem

következett be. A relaxációhoz szükséges idő metil, n-butil, n-hexil sorrendben csökken, mivel minél erősebbek az ionos kölcsönhatások, annál lassabb a gáztranszport a membránban.

A hőmérséklet hatásának tanulmányozásakor megfigyelték, hogy a hőmérséklet növelése növeli a polimerláncok részleges mobilitását, ami gyengíti az ionos kölcsönhatásokat, és így gyengíti a duzzadással szembeni ellenállást. A hőmérséklet növelésével nő a permeabilitás a diffúzió növekedése miatt. A metil-szubsztituált membrán permeabilitása az egész hőmérsékleti tartományban kisebb a hosszú láncú membránokénál, mivel a rövid láncú membránban kisebb a diffúzió, és erősebbek az ionos kölcsönhatások.

Összefoglalva megállapítható, hogy a kis oldalláncú, metil-szubsztituált membrán erős ionos jellege ellensúlyozza a CO₂ duzzasztó hatását, és így növeli a gázszelektivitást a nagyobb oldalláncú membránokkal szemben.

Polimerizált ionos folyadékmembránok előállítása

Anyagok

A kísérletekhez nagy tisztaságú (99,99%) N₂, H₂, O₂, CO₂, CH₄ gázokat használtunk. Támasztóréteggént 0,22 µm pórusméretű, 75% porozitású, 150 mm vastag Durapore porózus hidrofób polivinilidén-fluorid (PVDF) membránt alkalmaztunk. A használt ionos folyadékok: 1-etil-3-metil-imidazolium-trifluorometán-szulfonát, trietilszulfónium-bisz-trifluorometil-szulfonil-imid, trihexil-tetradecil-foszfónium-bromid, 2-hidroxietyl-ammónium-formiát, 1-allil-3-metil-imidazolium-bisz-trifluorometil-szulfonil-imid, 1-allil-3-metil-imidazolium-dicián-amid.

Egyéb alkalmazott vegyszerek: vinil-imidazol, etil-bromid, butil-bromid, triklór-ecetsav, akrilnitril, etanol, nátrium-dicián-amid, nátrium-tiocianát, dimetil-szulfoxid, azo-bisz-izo-butironitril, hidrokinon.

Monomer szintézis

A kísérletek során két különböző monomert állítottunk elő: 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromidot és 1-vinil-3-butil-imidazolium-bromidot. Az 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromid előállításához vinil-imidazolt, hidrokinont és etil-bromidot használtunk, végül a termékhez acetont adtunk, s a kristályokat vákuum szárítószekrényben szárítottuk. Az 1-vinil-3-butil-imidazolium-bromid előállítása hasonlóképpen zajlott azzal a különbséggel, hogy etil-bromid helyett butil-bromidot adagoltunk a vinil-imidazolhoz.

Kopolimerizáció és membránkészítés

1-vinil-3-etil-imidazolium-bromid és akrilnitril segítségével kopolimert és ebből membránt (VEIMBrAN) állítottunk elő. A kopolimerhez 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromidot és azo-bisz-izo-butironitril iniciátort, dimetil-szulfoxid oldószert és akrilnitrilt használtunk. Szűrés után az oldat egy részét lapos üvegtányérra öntöttük, kiszárítottuk, majd 1:1 víz-aceton elegybe raktuk, a polimerfilmet eltávolítottuk, és vákuum szárítószekrényben szárítottuk.

Homopolimerizáció és membránkészítés

Homopolimerizációs reakciók útján membránt készítettünk úgy, hogy 1-vinil-3-butil-imidazolium-bromid anion cseréjét valósítottuk meg nátrium-dicián-amid, triklór-ecetsav és nátrium-tiocianát segítségével. A polimer termékek: 1-vinil-3-butil-imidazolium-dicián-amid (VMIMCN_2), 1-vinil-3-butil-imidazolium-triklorid (VMIMCl_3), 1-vinil-3-butil-imidazolium-tiocianát (VBIMTCN), ezekből is membránfilmet készítettünk.

Membrán előállítása 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromid polimerizációjával

A kísérletek során 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromid és akrilnitril segítségével kopolimert és ebből membránt (VEIMBrAN) állítottunk elő. A membránkészítéshez a termék oldatból kb. 3 ml mennyiséget mikropipettával egy petricsészébe mértünk (2. ábra), s a folyadékfilmet szárítottuk.



2. ábra: A membránkészítés menete

Végül a csészébe 1:1 víz-aceton elegyet öntöttük, mely segítségével a polimerfilmet eltávolítottuk (3. ábra), és szobahőmérsékleten száradni hagytuk:



3. ábra: A kész membránok

Miután a polimerfilmet eltávolítottuk a csészéről, üveglapra raktuk száradni, melyre ugyanúgy visszaszáradt és hozzátapadt, az eltávolítása nehézkes volt. Ezt úgy küszöböltük ki, hogy az üveglapra műanyag fóliát (parafilmet) terítettünk, melyről a membrán a száradás után könnyebben eltávolítható.

Összefoglalás

Az előállított membránok vastagsága 120 és 240 μm között változott, ez jóval vastagabb, mint a mai, korszerű (5-50 nm közötti) gázszeparációs membránok. Ezért megállapíthatjuk, hogy e membránok gyakorlatilag nem alkalmazhatók közvetlen gázszeparációs mérésekhez. De szintézisünkkel egy lépéssel közelebb hoztuk a folyadékmembránokat és polimer membránokat. Így a kutatást mindenképpen érdemes folytatni, pl. az ún. kompozit membránokat megcélózva.

Köszönetnyilvánítás. A kutatást részben az MTA Bólyai János Kutatási Ösztöndíj támogatta.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Cserjési, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., 2010: Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *Journal of Membrane Science* 349, 6-11
- [2] Bara, J. S., Hatakeyama, E. S., Gabriel, C. J., Zeng, X., Lessman, S., Gin, D. L., Noble, R. D., 2007. Synthesis and Light Gas Separations in Cross-linked Gemini Room Temperature Ionic Liquid Polymer Membranes. *Journal of Membrane Science* 310, 89-95
- [3] Carlisle, T. K., Bara, J. E., Lafrate, A. L., Gin, D. L., Noble, R. D., 2010. Main-chain imidazolium polymer membranes for CO₂ separations: An initial study of a new ionic liquid-inspired platform. *Journal of Membrane Science* 359, 37-43.
- [4] Bara, J. E., Gabriel C. J., Hatakeyama E. S., Carlisle, T. K., Lessmann, S., Noble, R. D., Gin, D. L., 2007. Improving CO₂ Selectivity in Polymerized Room-Temperature Ionic Liquid Gas Separation Membranes through Incorporation of Polar Substituents. *Journal of Membrane Science* 312, 65-70
- [5] Simons, K., Nijmeijer, K., Bara, J. E., Noble, R. D., Wessling, M., 2010. How do polymerized room-temperature ionic liquid membranes plasticize during high pressure CO₂ permeation?. *Journal of Membrane Science* 360, 202-209.

Az Ereky Károly díj nyertesei

A VEAB Ipari Biotechnológia Munkabizottság 2013. október 1-jén Veszprémbe, a VEAB Székházban tartotta őszi ülését. Ezen került sor a „Hátrányos Helyzetű Gyermekek Oktatásáért” Alapítvány által meghirdetett Ereky Károly díjak átadására, amit az alkalmazott biotechnológia témakörben készített BSc és MSc szak- illetve diplomadolgozatokkal lehetett elnyerni.

A díjazottak:

1. díj (100 000 Ft)

Szigeti Márton Géza: Simultaneous saccharification and fermentation of grain sorghum and energy utilization of the by-products

Témavezető: dr. Dallos András egyetemi docens

2. díj (60 000 Ft)

Oláh Bettina: Az akvakultúra szennyvizének bioremediációja nitrifikáló baktériumok segítségével hidropóniás módszerrel

Témavezető: Csanádi Zsófia tud. munkatárs

3. díj (40 000 Ft)

Capári Dániel: Biomassza termikus és ultrahangos előkezelésének vizsgálata

Témavezető: dr. Dallos András egyetemi docens

3. díj (40 000 Ft)

Németh Gabriella: Szárazságtűrő kukorica hibridek bioetanol potenciáljának vizsgálata

Témavezetők: dr. Dallos András egyetemi docens és Tollár Ágnes Nikolett PhD hallgató

Gratulálunk a díjazottaknak!

Dr. Gubicza László
a munkabizottság elnöke

PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

A Magyar Kémikusok Egyesülete Membrántechnikai Szakosztálya pályázatot hirdet a Cetraroban (Olaszország) 2014. szeptember 28. és október 2. között megrendezésre kerülő XXX. Membrános Nyári Egyetemen való részvétel támogatására.

Pályázatot nyújthat be minden 30 év alatti, az angol nyelvet legalább középfokon beszélő fiatal szakember, (egyetemi vagy Ph.D. hallgató, fiatal kutató...), akinek további tanulmányaihoz elengedhetetlenül fontos a membrántechnológia mélyebb ismerete. A pályázat tartalmazza:

- a pályázó adatait (név, lakcím, szül. hely, idő, végzettség, nyelvismeret, munkahelyi cím, telefon, fax, e-mail cím...)
- rövid (max. 10 sor) indoklást, hogy miért szeretne részt venni a rendezvényen
- reális költségvetést a várható kiadásokról s egyéb forrásokról
- szakmai önéletrajzot, különös tekintettel a "membrános" kapcsolatokra
- publikációs listát

A pályázatokat postai vagy elektronikus úton kérjük benyújtani a következő címre:

Bélafiné dr. Bakó Katalin
PE MK Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet
8200 Veszprém, Egyetem u. 10.
bako@almos.uni-pannon.hu

Benyújtási határidő: 2014. április 15. (a postabélyegző legkésőbbi dátuma).

A benyújtott pályázatokat a Membrántechnikai Szakosztály vezetősége fogja elbírálni. A pályázatokra elkülönített összesen 100.000,- Ft-ot elosztjuk a 2 legsikeresebb pályázó között. A támogatást a nyertesek munkahelyére fogjuk átutalni. A szakosztály fenntartja magának a jogot, hogy nem megfelelő szintű pályázatok esetén a támogatást visszatartsa.

A pályázat eredményét az újság következő számában tesszük közzé.

A nyerteseket május 15-ig értesítjük. A pályázat két nyertese vállalja, hogy nevüket nyilvánosságra hozzuk, s a Nyári Egyetemről beszámolót készítenek, melyet lapunk megjelentet. A támogatás felhasználásáról a rendezvényt követően költségelszámolást (számlákat) kérünk.

KÖZELGŐ KONFERENCIÁK, KURZUSOK

International Congress on Green Process Engineering

2014. április 7-10, Sevilla, Spanyolország

<http://www.gpe2014.org/>

International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research – ICoSTAF 2014

2014. április 25, Szeged

www.mk.u-szeged.hu/content/80

ProtStab 2014 - 10th International Conference on Protein Stabilisation

2014. május 7-9, Lago Maggiore, Olaszország

<http://www.protstab2014.it/>

Műszaki Kémiai Napok

2014. május 14-16, Veszprém

<http://www.richem.hu/hu/esemenyek/MKN>

Membrane and Electromembrane Processes, MELPRO

2014. május 18-21., Prága, Csehország

www.melpro.cz

BioTech 2014

2014. június 11-14, Prága, Csehország

<http://www.biotech2014.cz/>

2nd International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, ILSEPT

2014. június 29 – július 4, Toronto, Kanada

www.ilsept.com

13th International Conference on Inorganic Membranes, ICIM

2014. július 6-9, Brisbane, Ausztrália

<http://www.icimconference.com>

European Congress on Biotechnology - ECB16

2014. július 13-16, Edinburgh, Skócia

<http://www.ecb16.com/>

International Conference on Membranes and Membrane Processes, ICOM

2014. július 20-25., Suzhou, Kína

<http://icom2014.org/>

XXXI. EMS Membrane Summer School

2014. szeptember 28-október 2, Cetraro, Olaszország

<http://www.itm.cnr.it/SummerSchool2014>

15th Aachener Membran Kolloquium, 15th AMK

2014. november 12-13., Aachen, Németország

<http://www.amk.rwth-aachen.de>

Euromembrane 2015

2015. szeptember 6-10., Aachen, Németország

Matthias.Wessling@avt.rwth-aachen.de

MEMBRÁNTECHNIKA ÉS IPARI BIOTECHNOLÓGIA

A MKE Membrántechnikai Szakosztályának kiadványa ISSN 2061-6392

Felelős szerkesztő:

Bélafiné Dr. Bakó Katalin, Pannon Egyetem, Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

E-mail: bako@almos.uni-pannon.hu

A szerkesztőbizottság tagjai:

a MKE Membrántechnikai Szakosztály vezetősége: Békássyné Dr. Molnár Erika, Dr. Mizsey Péter, Dr. Hodúr Cecília, Dr. Vatai Gyula; valamint Dr. Gubicza László (lektor)

Megjelenik: negyedévente, 300 példányban

Előfizetési díja: évi 1 500 Ft

Megrendelhető: MKE Membrántechnikai Szakosztály, 1015 Budapest, Hattyú u. 16.