

## Primena zeolitnih prahova za izradu kompozitnih polimernih membrana za separaciju ugljen-dioksida

DRAGUTIN M. NEDELJKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

ALEKSANDAR P. STAJČIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

ALEKSANDAR S. GRUJIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

MIRKO Z. STIJEPOVIĆ Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

JASNA T. STAJIĆ-TROŠIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

Stručni rad

UDC: 66.071.6.081.6

*Cilj istraživanja prikazanih u ovom radu je izrada polimerne membrane koja bi imala primenu u prečišćavanju otpadnih gasova. Membrana konstruisana za ovu primenu bi morala da ima visoku permeabilnost za ugljen-dioksid i nisku permeabilnost za druge gasove koji su standardno prisutni u otpadnim gasovima (vodonik, kiseonik, azot i metan). Dobijene membrane pripadaju tipu neporoznih membrana čija se permeabilnost bazira na mehanizmu rastvaranja i difuzije. U ovom radu, ispitivana je mogućnost primene poli(etilenoksida) – kopoli(stalamida) za ovu svrhu. Da bi se povećala permeabilnost ugljen-dioksida, dodate su četiri različite vrste zeolitnih prahova, a u cilju poboljšanja mehaničkih svojstava, ispitivana su dva aditiva. Tri zeolitna praha korišćena u eksperimentu imaju trodimenzionalne pore (ZSM5, Faujasit i Linde zeolit tip A), a jedan prah je sa jednodimenzionalnim porama (Linde zeolit tip L). Kao aditiv je testiran n-tetradeciltrimetilamonijum bromid. Cilj dodavanja ovog aditiva je da omogući dobar kontakt između dugih, hidrofobnih polimernih lanaca i naelektrisanih čestica zeolita. Drugi ispitivani aditiv je dimetilaminopiridin, čija bi bazna svojstva trebalo da poboljšaju rastvorljivost ugljen dioksida. Najbolji rezultati su postignuti korišćenjem membrane konstruisane sa PEBAX 1657 polimerom i zeolitom u prisustvu aditiva.*

**Ključne reči:** kompozitne membrane, zeolitni prahovi, separacija ugljen-dioksida, polimerna matrica, selektivnost membrane

### 1. UVOD

Tokom poslednjih nekoliko decenija, globalno zagrevanje koje nastaje kao posledica povećane koncentracije ugljen-dioksida (CO<sub>2</sub>) u atmosferi je postalo jedna od najvećih pretnji ekološkoj ravnoteži na planeti Zemlji. Ugljen-dioksid u atmosferu dolazi kao produkt različitih procesa sagorevanja (industrijska energetska postrojenja, termoelektrane, transport, konstrukcije, itd.). Na sadašnjem stepenu energetskog razvoja, fosilna goriva još uvek nemaju zadovoljava-

juću alternativu na globalnom nivou, te se stoga veliki naponi ulažu u izdvajanje ugljen-dioksida iz smeše otpadnih gasova.

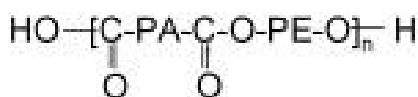
Najrasprostranjenije konvencionalne metode su apsorpcija i kriogeni procesi [1-3]. Po Konvenciji Ujedinjenih nacija o klimatskim promenama (UN-FCCC, kolokvijalno poznato kao Kjoto Protokol), emisija „gasova staklene bašte“ treba da bude smanjena za 20% do 2020. u odnosu na 2000. godinu [4]. Zbog toga je izdvajanje ugljen-dioksida membranskim postupcima tehnika koja pruža dobru polaznu osnovu za istraživanje prečišćavanja otpadnih gasova. Membranski postupci su pogodni za primenu u malim i srednjim postrojenjima sa umerenim zahtevima koji se tiču čistoće proizvoda [5]. Interesovanje za istraživanje membrana za separaciju CO<sub>2</sub> se

Adresa autora: Dragutin Nedeljković, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Njegoševa 12

Rad primljen: 23.01.2015.

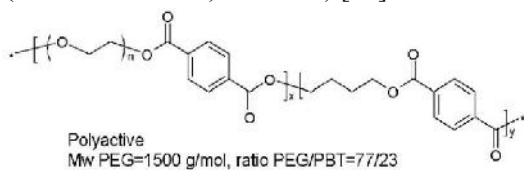
Rad prihvaćen: 13.02.2015.

naglo povećalo u poslednje tri decenije, i u tom periodu su ispitivani različiti polimerni materijali kao osnov za membrane. [6-10]. Prema novijim istraživanjima [11], jedinice etilen-oksida u polimernom lancu povećavaju rastvorljivost CO<sub>2</sub> uz istovremeno pokazivanje dobre selektivnosti za CO<sub>2</sub> u odnosu na druge gasove. Negativni aspekt primene čistog poli(etilen-oksida) (PEO) je njegov visok afinitet za formiranje kristala što negativno utiče na ukupnu permeabilnost membrane [12]. Zbog toga je za ovo istraživanje odabran kopolimer koji u svojim lancima ima jedinice EO. Komercijalni polimer PEBAX (Proizvođač Arkema, nekadašnji Atotech) je po hemijskoj strukturi poli(amid-b-etar) i može da bude upotrebljen u ovu svrhu [13]. Po termomehaničkim osobinama, PEBAX je termoplastični elastomer (slika 1). Drugi ispitivani polimer je nabavljen od proizvođača IsoTis OrthoBiologics (slika 2.).



Slika 1 - Strukturna formula PEBAX kopolimera

PA predstavlja poliamidni tvrdi blok (najčešće najlon-6 ili najlon-12), dok PE predstavlja meki, amorfni polietarski blok (polietilen oksid – PEO ili poli(tetrametilenoksid) – PTMO) [14].



Slika 2 - Strukturna formula Poliaktiv kopolimera

Kao što se vidi sa slike 2, Poliaktiv se sastoji od poli(etilenglikola) (PEG) i poli(butilentereftalata) (PBT). Maseni odnos PEG/PBT je 77/23, a srednja molarna masa je 1500 g/mol.

Hemijska, fizička i mehanička svojstva oba polimera mogu jednostavno da se menjaju promenom molarnog odnosa i molarnih masa blokova [15]. Oba polimera su se pokazala kao dobra baza sa ispitivanje mogućnosti sinteze membrana za tretman otpadnih gasova [16-17]. Za membrane dobijene od ovih polimera uočena je visoka selektivnost i permeabilnost za CO<sub>2</sub> u poređenju sa azotom i vodonikom [17]. Visoka selektivnost se objašnjava visokim afinitetom estarskih i etarskih veza ka ugljen-dioksidu. Visoka permeabilnost i selektivnost ugljen-dioksida i sumpordioksida se delimično tumači i visokom polarizabilnosti molekula gasa u prisustvu PEO segmenata u polimernim lancima [18]. Da bi se povećala permeabilnost i selektivnost, sintetisane su membrane u kojima je neorganski prah dispergovan u polimernu maticu. Matrica se sastoji od polimera čiji lanci sadrže PE blokove koji povećavaju rastvorljivost CO<sub>2</sub> dok su

neorganske čestice dispergovana faza [19]. Navedene čestice mogu da budu zeolitni prahovi, molekularna sita ili različite nanočestice. Osnovni zadatak neorganskog punioca je da poboljša selektivnost i permeabilnost u odnosu na čist polimer. Pošto je polimerni matriks elastičan, krtost kao osnovni problem neorganskih membrana je izbegnut.

Prvi pokušaji u konstrukciji ovog tipa membrana potiču od pre nekoliko decenija, kada je uočeno difuziono usporavanje metana i ugljen-dioksida [20]. Takođe je primećeno i povećanje vremenskog usporavanja prilikom dodavanja zeolitnog praha, ali bez uticaja na difuziju kada se dostigne stacionarno stanje [21].

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Polimeri PEBAX i Polyactive su nabavljeni od proizvođača Arkema i IsoTis OrthoBiologics respektivno. Svojstva zeolita korišćenih u ovom radu prikazana u tabeli 1. Srednja specifična površina korišćenih zeolita je 500 m<sup>2</sup>/g.

Tabela 1. Svojstva različitih tipova zeolita korišćenih za dobijanje membrana

Tip	Tip rešetke	Orijentacija kanala	Veličina pora, nm
ZSM-5	MFI	3d	0.52X0.55
Faujasite	FAU	3d	0.74X0.74
Linde Type L	LTL	1d	0.71X0.71
Linde Type A	LTA	3d	0.41X0.41

Etanol, hloroform, zeolitni prah, n-tetradecil trimetilamonijum bromid (NTAB) i dimetilaminopiridin (DMAP) su korišćeni u stanju u kom su dobijeni od proizvođača. Cilj dodavanja aditiva je da se obezbedi dobar kontakt između visoko polarnih čestica zeolitnog praha i visoko hidrofobnog polimernog matriksa. Pretpostavljeno je da će dugački, normalni ugljovodonični lanac biti kompatibilan sa polimernom maticom, dok će polarni kraj amonijum jona biti kompatibilan sa naelektrisanim česticama zeolita. U slučaju DMAP-a je takođe pretpostavljeno da će poboljšati rastvorljivost ugljen-dioksida zbog svojih alkalnih osobina.

Membrane su konstruisane po sledećoj proceduri: PEBAX polimer je rastvoren u smeši etanola i destilovane vode (70/30 masenih %). Rastvor (3 masena % PEBAX-a) je mešana tokom dva sata na temperaturi od 80°C uz refluks. Kod membrana baziranih na Polyactive-u kao rastvarač je korišćen hloroform, a proces rastvaranja je vršen na sobnoj temperaturi. U

ovako pripremljene rastvore simultano su dodavani zeolitni prah i aditiv (kod uzoraka koji sadrže aditiv). Homogenizacija je vršena ultrazvučnim mešanjem titanijumskom glavom. Homogenizacija je vršena u deset ciklusa od po 30s kako bi se izbegla kontaminacija rastvora česticama titanijuma koje bi mogle da otkinu od glave. Dobijena disperzija je umešana u rastvor polimera i mešana tokom noći. Temperatura mešanja je bila 80°C uz refluks za membrane sa PE-BAX-om i sobna temperatura za membrane sa Polyactive-om. Relativno dugo vreme mešanja je bilo neophodno da bi se postigla puna homogenizacija rastvora. Dobijen je viskozni rastvor koji je sipan na teflonsku površinu sa teflonskim prstenom kao graničnikom. Teflon je korišćen da bi se izbeglo lepljenje membrane za podlogu tokom procesa sušenja. Rastvor je prekriven bezdrvnim papirom i sušen preko noći na sobnoj temperaturi i pritisku. Relativno spor proces sušenja je neophodan da bi se izbeglo formiranje mehurića koji negativno utiču na permeabilnost membrane. Ukoliko je viskoznost rastvora previsoka, procesom izlivanja i sušenja dominira površinski napon, pa dobijena membrana ima nejednaku debljinu. Sa druge strane, prenizak viskozitet rastvora povećava brzinu sedimentacije zeolitnih čestica. pa membrana ima nejednaku distribuciju zeolitnog praha po svojoj zapremini. U drugom slučaju, membrana se spontano uvija što znatno otežava njenu primenu. Po završenom procesu sušenja, membrane je postavljena na visoki vakuum tokom 30 minuta kako bi se uklonili svi tragovi rezidualnog rastvarača iz nje.

Merenje permeabilnosti gasova je vršeno metodom vremenskog kašnjenja. Rastvorljivost (S), difuzivnost (D), permeabilnost (P) i selektivnost ( $\alpha$ ) su definisani jednačinama [22, 23]:

$$P = DS = \frac{V_p l (p_{p2} - p_{p1})}{ART \Delta t (p_f - (p_{p2} + p_{p1})/2)} \quad (1)$$

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (2)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (3)$$

U navedenim jednačinama  $V_p$  predstavlja zapreminu permeata,  $l$  debljinu membrane,  $A$  površinu membrane,  $R$  univerzalnu gasnu konstantu,  $\Delta t$  vreme za koje pritisak permeata poraste od vrednosti  $p_{p1}$  do vrednosti  $p_{p2}$ ,  $p_f$  pritisak na strani membrane na koju se dovode gasovi i  $\theta$  vremensko kašnjenje.

Model rastvorljivosti i difuzije je korišćen za analizu transporta gasa kroz membranu [24]. Selektivnost membrane za gas A u odnosu na gas B je definisan kao količnik njihovih permeabilnosti.

Merenje permeabilnosti gasova je vršeno po sledećoj proceduri: posle 30 minuta na visokom vakuumu, gas čija se permeabilnost meri je doveden u prostor sa jedne strane membrane, dok je druga strana držana na visokom vakuumu.

Pogonska sila za proces difuzije je bila razlika u pritiscima. Promena pritiska je merena na permeatnoj strani membrane u funkciji od vremena, a svojstva membrane su određena jednačinama 1-3. Merenje gasova je vršeno po sledećem redosledu: vodonik, azot, kiseonik, ugljen dioksid. Između merenja različitih gasova membrana je držana na visokom vakuumu tokom 15 minuta kako bi se uklonio rezidualni gas. Ovaj redosled gasova i procedura su odabrani u cilju izbegavanja mešanja zapaljivih rasova i stvaranja zapaljivih smeša.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Šest različitih serija membrana je izrađeno, po tri bazirane na svakom od polimera. U prvoj seriji, nisu dodavani aditivi i membrana je sintetisana samo od polimera i zeolitnog praha. U drugoj i trećoj seriji aditivi su bili redom NTAB i DMAP. Sastav i izgled dobijenih membrana su prikazani u tabelama 2, 3 i 4. Svi prikazani maseni procenti su izračunati i prikazani u odnosu na ukupnu masu membrane. Sastavi različitih serija membrane su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Sastav konstruisanih membrane po serijama

Broj serije	Polimer	Aditiv
Seriya I	Pebax	-
Seriya II	Pebax	NTAB
Seriya III	Pebax	DMAP
Seriya IV	Polyactive	-
Seriya V	Polyactive	NTAB
Seriya VI	Polyactive	DMAP

Prva procena kvaliteta membrane je izvršena golim okom. Pravilno izrađena membrana bi trebalo da bude prozirna ili blago zamućena, savitljiva, glatka na dodir, bez vidljivih šupljina ili oštećenja. Mutna, neprozirna membrana ukazuje da nie ostvaren potpuni kontakt između zeolitnog praha i polimera. U tom slučaju, mehurići vazduha se javljaju na površini zeolita i svetlost se prelama na njima dajući zamućenje. Prisustvo mehurića negativno utiče na selektivnost membrane. Gruba površina ukazuje na nejednaku raspodelu čestica zeolita po zapremini membrane. Membrana koja se spontano umotava u rolnu je napravljena iz rastvora u kome se dogodila sedimentacija čestica što ukazuje na prisustvo zeolitnog praha samo sa jedne strane membrane i njegovu nejednaku raspodelu po zapremini membrane.

Sastav i procena kvaliteta membrana iz serije I su prikazane u tabeli 3.

Tabela 3. Sastav i izgled membrane iz serije I

Broj membrane	Zeolit	Mas. % zeolita	Izgled
I-1	FAU	22	bela
I-2	FAU	22	bela
I-3	FAU	22	bele tačkice
I-4	LTA	22	bela
I-5	LTA	22	bele oblasti
I-6	LTL	22	prozirna
I-7	ZSM	22	bela

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 3, uočava se da samo LTL tip zeolita može da se koristi kao baza za buduću izradu membrana.

Kontakt između čestica zeolita FAU, LTA i ZSM tipa i polimera nije bio zadovoljavajući, ali su ipak pokušane sinteze membrana sa ovim zeolitnim prahovima i aditivima. Bele tačkice na membrani konstruisanoj od zeolita FAU tipa potiču kao posledica aglomeracije zeolitnog praha. Jedan od mogućih razloga aglomeracije su snažne elektrostatičke privlačne sile među česticama zeolita koje nadvladavaju viskoznost polimernog rastvora tokom procesa sušenja. Oblasti bele boje ukazuju na nestacionaran proces sušenja koji za posledicu ima velike varijacije u lokalnoj viskoznosti rastvora, te se stoga aglomeracija javlja samo u pojedinim oblastima membrane.

Tabela 4. Sastav i izgled membrane iz serije II

Broj membrane	Zeolit	Mas. % zeolita	Mas. % aditiva	Izgled
II-1	-	-	3.3	prozirna
II-2	FAU	22	3.3	bela
II-3	FAU	22	3.3	providna
II-4	FAU	22	3.3	bele oblasti
II-5	LTA	22	3.3	bele tačkica
II-6	LTL	22.5	2.2	providna
II-7	LTL	23	1.1	providna
II-8	ZSM	22	3.3	bela

Membrana II-1 je napravljena samo od polimera i aditiva, bez dodavanja zeolitnog praha da bi se testirala njihova kompatibilnost. Dobijena je prozirna membrana, pa je zaključeno da navedeni aditiv ima potencijal za primenu u kompatibilizaciji polimera i zeolitnog praha. Analizirajući membrane konstruisane sa ovim aditivom i zeolitnim prahovima, očigledno je (tabela 4) da samo FAU i LTL zeoliti mogu da se koriste za izradu membrana zadovoljavajućeg kvali-

teta. Ovi rezultati su saglasni sa rezultatima dobijenim pri konstruisanju membrana bez aditiva. Ovi rezultati ukazuju na to da ZSM i LTA tipovi zeolita ne mogu da budu korišćeni za ovu svrhu. Da bi se testirao drugi potencijalni pristup kompatibilizaciji sistema zeolit – polimerni prah, pokušana je sinteza membrana sa DMAP-om kao aditivom. Pretpostavljeno je da će aromatični prsten poslužiti kao kompatibilizator, a da će alkalna svojstva amina povećati rastvorljivost ugljen-dioksida. Rezultati membrana dobijenih na ovaj način su prikazani u tabeli 5.

Analizom podataka prikazanih u tabeli 5., uočava se da su sve membrane izrađene sa DMAP-om kao aditivom bele boje, pa se zaključuje da postoje mehurići vazduha na površini čestica zeolita koji sprečavaju kontakt sa polimernim lancima. Shodno tome, može se zaključiti da DMAP nije svrsishodan za upotrebu kao aditiv kod ovog tipa membrana.

Tabela 5. Sastav i izgled membrane iz serije III

Broj membrane	Zeolit	Mas. % zeolita	Mas. % aditiva	Izgled
III-1	LTL	21.1	8.5	bela
III-2	LTA	21.1	8.5	bela
III-3	FAU	21.1	8.5	bela
III-4	ZSM-5	21.1	8.5	bela

Membrane bazirane na Polyactive-u (Serije IV, V i VI) su dobijene na analogan način i sa analognim sastavom kao i one sa PEBAX-om (Serije I, II i III). Najbitnija razlika je što je kao rastvarač korišćen hloroform umesto smeše etanol/voda. Upotreba hloroforma (ili, alternativno, tetrahidrofurana) olakšava uklanjanje rezidualnog rastvarača iz osušene membrane. Sadržaj polimera, zeolita i aditiva je bio analogan kao kod membrana baziranih na PEBAX-u. Sastav i procena kvaliteta membrana je prikazana u tabeli 6.

Tabela 6. Sastav i izgled membrane iz serije IV

Broj membrane	Zeolit	Mas. % zeolita	Izgled
IV-1	-	-	prozirna
IV-2	LTA	22	prozirna
IV-3	LTA	22	prozirnat
IV-4	LTA	32	bele tačkice
IV-5	FAU	22	bele tačkice
IV-6	FAU	22	bele tačkice
IV-7	LTL	22	prozirna
IV-8	LTL	22	prozirna
IV-9	ZSM	22	bela

Membrana IV-1 je izrađena od čistog Polyactive polimera bez dodataka zeolitnog praha da bi se uporedila svojstva polimera sa svojstvima deklarisanim od strane proizvođača. Dobijeni rezultati su se znatno razlikovali od deklarisanih, što se može objasniti različitim proizvodnim šaržama polimera na kojima je vršeno merenje. Uzorci IV-2 i IV-3 su konstruisani sa LTA zeolitom, i preliminarne opservacije su dale dobre rezultate. Međutim, sa porastom koncentracije zeolitnog praha (uzorak IV-4), dolazi do pojave aglomeracije i bele tačkice postaju vidljive golim okom. Analogno membranama baziranim na PEBAX-u (Serija I), LTL se pokazao kao dobar punilac koji u izradi daje glatku, prozirniju membranu (uzorci IV-7 i IV-8). Uzorci IV-5 i IV-6 (konstruisani sa FAU zeolitom) su imali bele tačkice prisutne na površini. Iako je izgled ovih membrana naizgled sličan izgledu analognih PEBAX membrana, u seriji I je prisutan loš kontakt između čestica zeolita i polimernih lanaca, dok je u seriji IV prisutna aglomeracija čestica. Ova pojava ukazuje na različita ponašanja istog tipa zeolita kada se disperguje u različitim polimernim matriksima. Primena ZSM zeolitnog praha je rezultirala belom, neprozirnom membranom u slučaju oba polimera (uzorci I-7 i IV-9). Iako kvalitetna membrana nije mogla da bude dobijena bez aditiva, zeolit ZSM je upotrebljen za izradu membrana sa aditivima. Sastavi membrana sa NTAB-om kao aditivom su prikazani u tabeli 7.

Table 7. Sastav i izgled membrane iz serije V

Broj membrane	Zeolit	Mas. % zeolita	Izgled
V-1	-	-	prozirna
V-2	LTA	22	bele oblasti
V-3	LTA	22	bele oblasti
V-4	FAU	22	bele tačkice
V-5	LTL	22	prozirna
V-6	LTL	22	prozirna
V-7	ZSM	22	bela

Kao što se uočava u tabeli 7, membrana V-1 koja je konstruisana samo sa Polyactive polimerom i aditivom je potpuno prozirna, pa se zaključuje da NTAB može da se koristi kao aditiv. Slično kao sa odgovarajućim PEBAX membranama, samo je LTL zeolitni prah rezultirao prozirnijom i glatkom membranom. Dodatak NTAB-a u membranu sa LTA tipom zeolita daje kao rezultat membranu na kojoj se uočavaju bele oblasti. Jedno od mogućih objašnjenja ove pojave je da je zeolitni prah prisutan u višku i da stoga nisu sve zeolitne čestice došle u kontakt sa aditivom. Sa druge strane, sa porastom koncentracije

aditiva, dolazi do precipitacije zeolitnog praha. Prisustvo aditiva ni na koji način ne utiče na izgled membrana koje su konstruisane sa FAU i ZSM prahovima (V-4 i V-7 respektivno). Uzorak V-4 pokazuje snažnu aglomeraciju zeolitnog praha, dok uzorak V-7 ne obezbeđuje konatkt između praha i polimernog matriksa. Njihov izgled je analogan izgledu membrana bez aditiva (uzorci IV-5, IV-6 and IV-9).

Membrane bazirane na Polyactive-u su izrađene i uz prisustvo DMAP kao aditiva kako bi se ispitala mogućnost povećanja rastvorljivosti ugljen-dioksida. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 8.

Tabela 8. Sastav i izgled membrane iz serije VI

Broj membrane	Zeolit	Mas. % zeolita	Mas. % aditiva	Izgled
VI-1	LTA	21	8.5	bela
VI-2	FAU	21	8.5	bela
VI-3	LTL	21	8.5	stvara rolnu
VI-4	ZSM	21	8.5	-

U skladu sa podacima prikazanim u tabeli 8, korišćenje DMAP-a kao aditiva nije dalo zadovoljavajući rezultat u izradi upotrebljive membrane. U uzorcima VI-1 i VI-2 (konstruisani sa LTA i FAU zeolitnim prahovima respektivno) uočeno je prisustvo vazduha između zeolitnih prahova i polimera. Uzorak VI-3 je izrađen sa prahom koji je u drugim sistemima pokazao najbolje rezultate (LTL). Kod ovog uzorka je došlo do sedimentacije, pa je membrana bila gruba na dodir sa jedne strane, a glatka sa druge i spontano se uvijala u rolnu, sa grubom stranom spolja.

Ovakvo ponašanje ukazuje na nejednaku distribuciju čestica zeolitnog praha po zapremini membrane. Uzorak VI-4 se sušenjem pretvorio u prah umesto u koherentnu membranu. Posmatrajući membrane koje se sadrže DMAP kao aditiv (uzorci serije III i VI), može se zaključiti da DMAP ne može da se upotrebi kao aditiv za kompatibilizaciju zeolitnih nanoprahova i PEBAX ili Polyactive polimernih matriksa.

Pre nego što su merene permeabilnosti membrana za različite gasove, izmerene su permeabilnosti uzoraka II-1 i V-1. Cilj ovog preliminarnog merenja je bio da se ispita da li dodatak NTAB-a utiče na permeabilnost polimera bez dodataka zeolita. Rezultati merenja ukazuju da promene permeabilnosti prilikom dodatka NTAB-a nema.

Za merenja permeabilnosti i selektivnosti, odabrane su samo prozirne membrane glatke na dodir. Merenje je vršeno na membranama sa LTL-om i FAU-om (PEBAX) membranama sa LTL-om (Polyactive). Merenje je takođe vršeno i na Polyactive membranama

sa LTL prahom konstruisanim bez dodavanja NTAB-a.

Rezultati merenja permeabilnosti i selektivnosti su prikazani u tabeli 9.

Tabela 9. Rezultati merenja permeabilnosti i membrana

Broj membrane	Debljina $\mu\text{m}$	$P_{\text{CO}_2}$ , Barrer	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
II-3	252	88	9.1	23	48
II-6	174	128	9.7	22	55
II-7	150	131	9.4	20	52
IV-2	217	142	11.8	23.5	62.4
IV-3	191	139	10.9	21.7	60.4
IV-7	121	130	9.2	20.9	54.7
IV-8	162	135	9.5	21.1	54.8
V-5	232	142	11.6	22.0	61.1
V-6	199	137	11.3	21.7	60.5

Permeabilnost membrane je prikazana u jedinicama „Barrer“ koje su uobičajene u naučnoj zajednici koja se bavi membranama. Permeabilnost od jednog Barrer-a je permeabilnost membrane koja propusti 1 cm<sup>3</sup> gasa pod normalnim uslovima temperature i pritiska kroz aktivnu površinu od 1 cm<sup>2</sup> i debljinu od 1 cm pri gradijentu pritiska od 1 cmHg tokom 1 s, pomnoženo faktorom 10<sup>-10</sup>.

Analizirajući permeabilnost i selektivnost prikazane u tabeli 9, sve membrane na kojima su vršena merenja pokazuju dobru permeabilnost i selektivnost. Najbolji rezultati su postignuti u slučaju disperzije LTA tipa zeolitnog praha u Polyactive polimernom matriksu. Dobri rezultati su dobijeni bez obzira na eventualni površinski tretman zeolita aditivom. Disperzija LTL tipa praha u Polyactive polimeru je rezultovala membranom dobre permeabilnosti i selektivnosti uz smanjenje debljine membrane za 20-30%. Membrane bazirane na PEBAK-u su takođe pokazale dobru selektivnost i permeabilnost u poređenju sa Polyactive membranama.

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivana mogućnost sinteze neporoznih membrana sa polimernim matriksom zeolitnim prahovima čija je površina tretirana aditivima. Cilj rada je izrada membrane koja bi mogla da ima primenu u separaciji ugljen-dioksida iz otpadnih gasova.

Membrane su izradene sa dva različita tipa polimera, četiri različita zeolitna praha i dva različita aditiva. Preliminarna optička testiranja su pokazala da nisu sve kombinacije polimer – zeolitni prah – aditiv pogodne za dobijanje membrane. Kod membrana na-

pravljenih od PEBAK-a, samo su LTL i FAU tipovi zeolita koji su površinski tretirani pokazali kompatibilnost sa polimerom. U slučaju ZSM i LTA tipa zeolita, nije mogao da se ostvari dobar kontakt između čestica zeolitnog praha i polimernih lanaca. U slučaju membrana konstruisanih od Polyactive-a, samo LTL i LTA prahovi čija površina nije tretirana aditivima su mogli da budu upotrebljeni. NTAB se pokazao kao aditiv koji ne utiče negativno na osobine membrane. Sa druge strane, DMAP nije dao zadovoljavajuće rezultate. U slučaju NTAB-a, permeabilnost se približno udvostručila, dok je selektivnost membrane ostala na približno istom nivou. Na osnovu toga se može zaključiti da su pomenute kombinacije polimera i zeolita sa NTAB-om kao aditivom dobre polazne baze za dalja istraživanja u ovoj oblasti. Kao sledeći zadatak u istraživanju neporoznih kompozitnih membrana postavlja se smanjenje debljine membrane. Takođe, da bi se uslovi testiranja membrane što više približili realnim uslovima eksploatacije, potrebno je testirati permeabilnost i selektivnost membrane pri separaciji smeše gasova, kao svojstva membrane u slučaju prisustva vodene pare.

#### 5. ZAHVALNICA

Eksperimenti prikazani u ovom radu su obavljani u okviru projekata TR 34011 i III 45019 finansiranih i pomognutih od strane Ministarstva za nauku Republike Srbije.

#### NAPOMENA

Rad saopšten na Konferenciji 13<sup>th</sup> Young Researchers Conference Materials Science and Engineering, Belgrade, December 10-12, 2014.

#### LITERATURA

- [1] A. B. Rao, E. S. Rubin, Environ. Sci. Technol., 36, pp. 4467–4475, 2002
- [2] U. Desideri, R. Corbelli, Energy Convers. Manage., 39, pp. 857–867, 1998.
- [3] A. Meisen, S. Xiaoshan, Energy Convers. Manage., 38, pp. 37–42, 1997.
- [4] The United Nations Framework Convention on Climate Change, Kyoto, 1997.
- [5] W. J. Koros, G. K. Fleming, J. Membr. Sci., 83, pp. 1–80, 1993.
- [6] S. P. Nunes, K.-V. Peinemann, Editors, Membrane Technology in the Chemical Industry, (second revised and extended edition), Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, pp. 53–150, 2006.
- [7] K. Ghosal, B. D. Freeman, Polym. Adv. Technol., 5, pp. 673–697, 1994.

- [8] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York, pp. 301–392, 2000.
- [9] R. W. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, pp. 1393–1411, 2002.
- [10] P. Yu, Yampol'skii, I. Pinnau, B.D. Freeman, *Materials Science of membranes*, John Wiley & Sons, England, pp. 1–47, 2006.
- [11] H. Lin, B. D. Freeman, *J. Mol. Struct.*, 739, pp. 57–74, 2005.
- [12] H. Lin, B. D. Freeman, *J. Membr. Sci.*, 239, pp. 105–117, 2004.
- [13] L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 35, pp. 2–17, 1995.
- [14] G. Deleens, N. R. Legge, G. Holder, H. E. Schroeder, Editors, *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*, Hanser Publishers, New York, pp. 215–230, 1987.
- [15] M. Yoshino, K. Ito, H. Kita and K.-I. Okamoto, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 38, pp. 1707–1715, 2000.
- [16] V. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Gas Sorption*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 37, pp. 2463–2475, 1999.
- [17] J. H. Kim, S. Y. Ha, Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, 190, pp. 179–193, 2001.
- [18] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinemann, *Journal of Membrane Science*, Volume 307, Issue 1, Pages 88–95, 2008.
- [19] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinemann, *Advanced Functional Materials*, Volume 18, Issue 18, pp. 2815–2823, 2008.
- [20] D.R. Paul, D.R. Kemp, *J Polym Sci: Polym Phys*, 41, pp. 79–93, 1973.
- [21] Kulprathipanja S, Neuzil R. W, Li N. N. Separation of fluids by means of mixed matrix membranes. US patent 4740219, 1988.
- [22] A.M. Shishatskii, Y.P. Yampolski and K.-V. Peinemann, *J. Membr. Sci.*, 112, pp. 275–285, 1996.
- [23] J. Qiu, J. M. Zheng, K. V. Peinemann, *Macromolecules*, 40, pp. 3213–3222, 2007.
- [24] G. Wijmans, R. W. Baker, *J. Membr. Sci.*, 107, pp. 1–21, 1995.

## SUMMARY

### THE APPLICATION OF THE ZEOLYTE POWDER FOR THE CONSTRUCTION OF THE DENSE COMPOSITE MEMBRANES FOR THE CARBON-DIOXIDE SEPARATION

*The main task of the work is to construct the polymeric membrane that could be used for the waste gases treatment. For this purpose, membrane must have high permeability for the carbon dioxide and low permeability of the other gases commonly present in waste gases (hydrogen, oxygen, nitrogen and methane). The constructed membranes were of a dense type, based on a solubility/diffusivity mechanism. In order to enhance the permeability of carbon dioxide, four different zeolites were added, and in order to improve mechanical stability two different additives were tested. Three zeolites were with the 3-dimensional pores (ZSM5; Faujasite Linde type A) and one was with the 1-dimensional pores (Linde type L). As an additive, n-tetradecyldimethylammonium bromide – n-C14TMABr was tested. The aim of an additive was to provide good wetting of a highly electrically charged zeolyte particle by the hydrophobic polymer chains. The other examined additive was dimethylaminopyridine (DMAP) which should improve the solubility of carbon dioxide due to its alkali properties. The best results in carbon dioxide/hydrogen selectivity and permeability were obtained with the membrane constructed with PEBAX 1657 and surface treated zeolyte. The obtained permeability of carbon dioxide was 128 Barrer, and the carbon dioxide/hydrogen selectivity was 9.7.*

**Key words:** mixed matrix membrane, zeolyte, carbon dioxide separation, polymer matrix, membrane selectivity