
 **MEMBRÁN-**
 **TECHNIKA**

IPARI



BIOTECHNOLÓGIA

XV. évfolyam 3. szám

2024. szeptember

TARTALOM

	oldal
Bélafiné Bakó K.: Poliimid membránok a gázszeparációs eljárásoknál	34
Beszámoló az újvidéki membrános workshopról.....	40
Beszámoló a Membrános Nyári Egyetemről.....	41
Közelgő membrános konferenciák, kurzusok.....	43

Poliimid membránok a gázseparációs eljárásoknál

Bélafiné Bakó Katalin

Pannon Egyetem,

belafine.bako.katalin@mk.uni-pannon.hu

Bevezetés

A poliimidek napjainkban a legelterjedtebb gázseparációs membránok közé tartoznak, ami számos előnyös tulajdonságuknak köszönhető [Chen, 2017]:

- kiváló hőtűrő képesség, kémiai és mechanikai stabilitás
- jól oldódnak poláris oldószerekben
- remekül formálható, kitűnően lehet filmet készíteni belőlük
- polikondenzációs reakcióval állíthatók elő, amelynél a kiinduló dianhidridek és aromás diaminek nagyon sok típusa, fajtája elérhető, felhasználható
- a gázseparációknál jó szelektivitást és permeabilitást mutatnak
- hosszú ideig használhatók azonos körülmények között

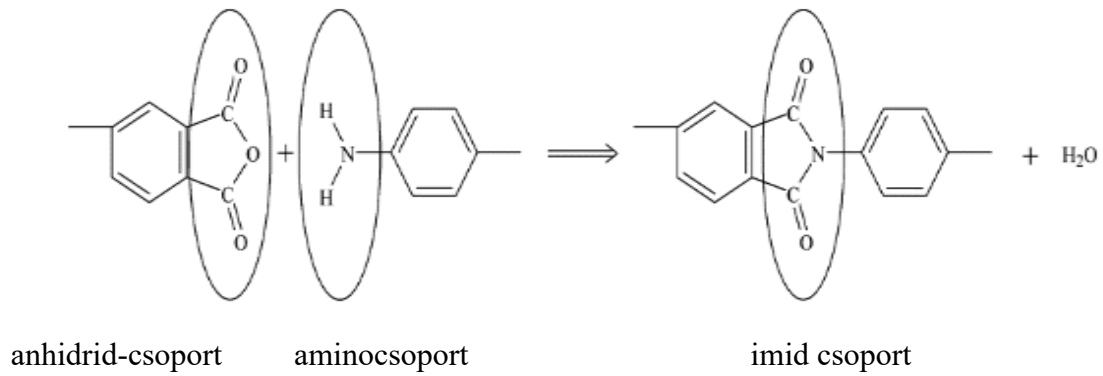
A poliimid membránok a merev, ún. üveges polimerek csoportjába sorolhatók, szemben a gumyszerű, elasztomer polimerekkel. Az előbbi csoportba tartozó polimereknél az elválasztás főként a membránon keresztül zajló diffúziós folyamaton alapszik, míg az elasztomereknél az oldhatóság a meghatározó.

Az üveges polimereknél tehát a diffúzió szerepét érdemes vizsgálni, a diffúziót befolyásoló tényezőket kell meghatározni. A polimer szerepe nyilvánvalóan megkerülhetetlen itt. A gázseparáció során egy adott, szeparálandó komponens diffúzióját, illetve diffúziós koefficiensének értékét – egyebek mellett – az ún. *FFV* (*fractional free volume*), a polimerre jellemző szabad térfogat határozza meg [Lin, 2006], amely a polimer szerkezetből adódik.

Az *FFV* szabad térfogat empirikusan meghatározható dimenziómentes paraméter, a definíció szerint a polimer fajlagos térfogatára (ami a sűrűség reciproka) vonatkoztatott szabad térfogat. Vagyis a polimerben található azon térfogatok („lyukak”) aránya, amelyeket nem a polimer foglal el. (A polimer láncoknak a filmben meghatározható kitöltési sűrűsége tulajdonképpen a *FFV* szabad térfogat reciproka.)

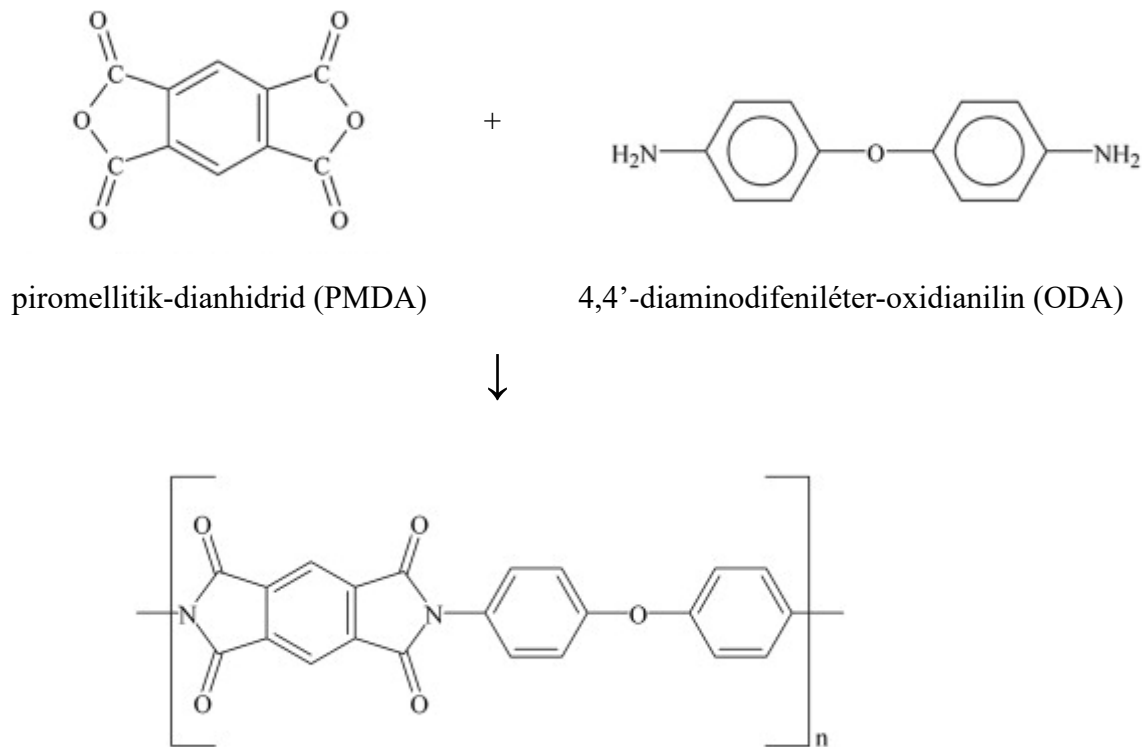
A poliimidek előállítása

Az aromás poliimidek előállítását tekintve az imid-csoport (kötés) kialakulásához [Wright, 2002] egy anhidrid-csoportot és egy aminocsoportot tartalmazó molekula kondenzációs reakciója (vízki lépéssel) szükséges (1. ábra).



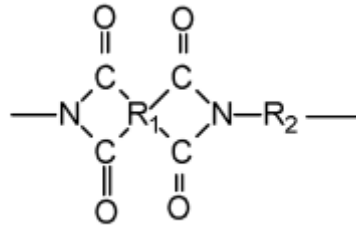
1. ábra: Imid-csoport kialakítása

A poliimidek előállításához leggyakrabban diaminokat és dianhidrideket használnak fel [Chen, 2017], erre mutat egy példát a 2. ábra.



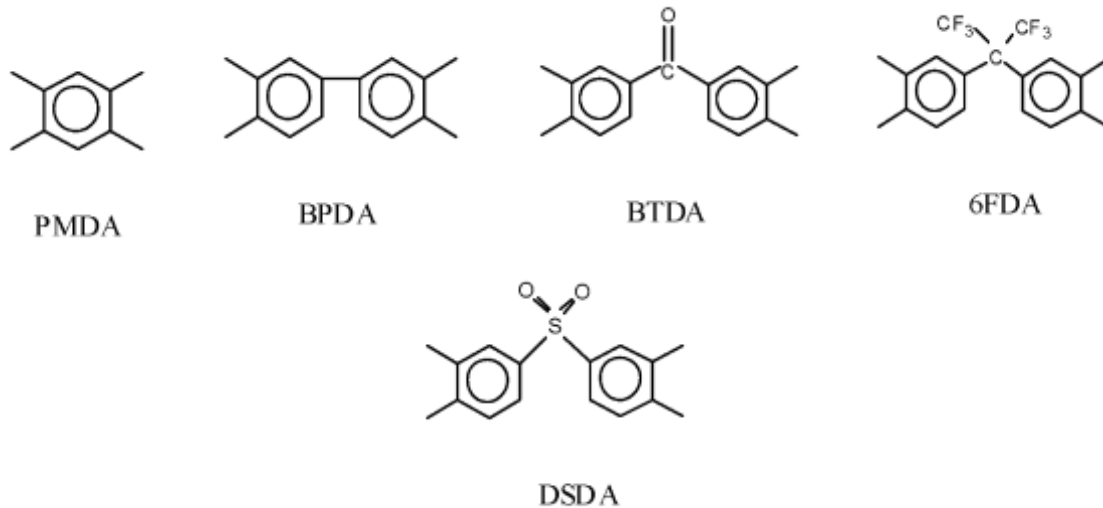
2. ábra: PMDA-ODA poliimid előállítása

A diaminok és dianhidridek kondenzációs reakciójával nyerhető poliimidek általános szerkezetét a 3. ábra szemlélteti.



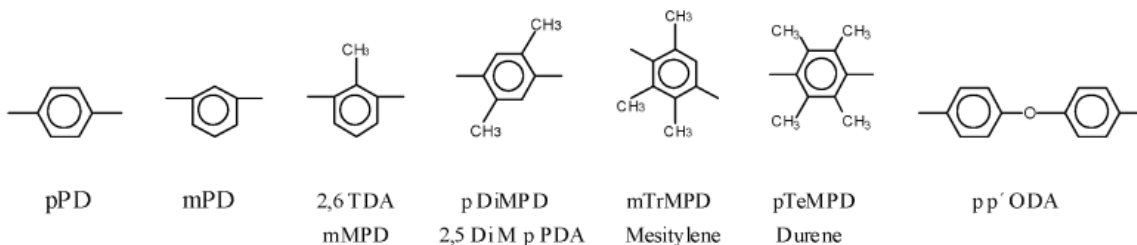
3. ábra: Az aromás poliimidek általános szerkezete

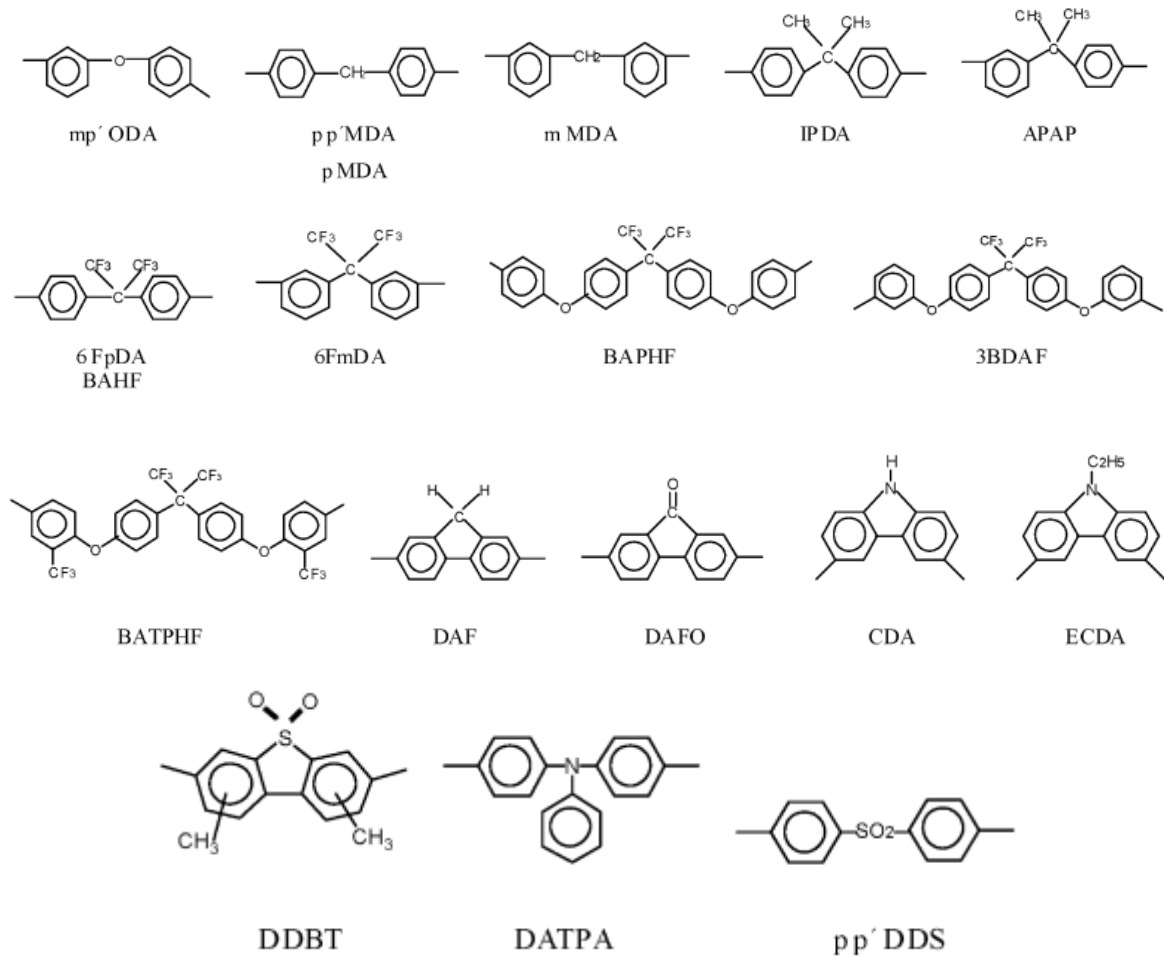
Az R₁ helyére kerülő, gyakran alkalmazott dianhidridek típusait [Cecopieri-Gomez, 2007] foglalja össze a 4. ábra.



4. ábra: Dianhidridek típusai

A diaminok típusai még szélesebb körűek, ezeket szemlélteti az 5. ábra.



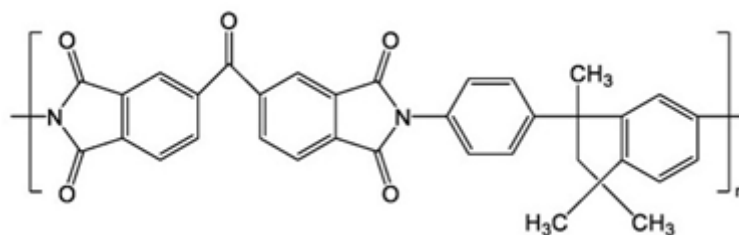


5. ábra: Diaminok típusai

A bemutatott kiinduló komponensek (dianhidridek és diaminok) sokfélesége biztosítja azt, hogy az adott feladatra „szabható” (*taylor made*) poliimidet lehessen előállítani.

A Matrimid 5218 membrán

Az egyik első és talán legismertebb poliimid gázszeparációs membrán a Matrimid 5218 [Sanders, 2013], amelynek előállításához 3,3',4,4'-benzofenon tetrakarboxil dianhidridet (BTDA) és 5,6-diamino-1-(4'-aminofenyl)-1,3,3-trimetilindant (DAPI) használnak. A Matrimid 5218 ismétlődő egységének szerkezetét a 6. ábra mutatja. A Matrimide 5218 termoplasztikus polimert valójában a mikroelektronikai ipar számára fejlesztették ki, de gázszeparációs membránként is alkalmasnak bizonyult, 2002-ben számoltak be először felhasználásáról (Air Liquid, Praxair, Ube).



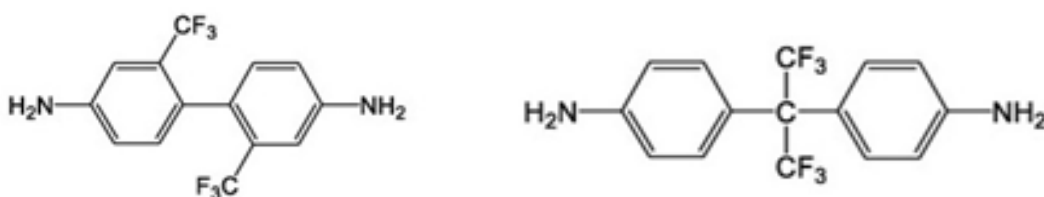
6. ábra: A Matrimid 5218 szerkezete

A Matrimid 5218 membrán üvegesedési hőmérséklete 338 °C, leginkább a CO₂/CH₄ szeparációkhoz használják. Laboratóriumunkban biogáz CO₂ tartalmának csökkentése érdekében végeztünk kísérleteket e membránnal [Nemestóthy, 2020].

A membrán alkalmazásának egyik legnagyobb hátránya [Favvas, 2018] a kondenzálódó gázok (pl. CO₂) hatására fellépő ún. plaszticizáció, amelynek során a membrán megduzzad és – bár a permeációs sebesség nő – a szelektivitás csökken. A jelenség oka az, hogy a duzzadás miatt csökken a polimerláncok szegmensei közötti kölcsönhatás, így a szegmensek mozgékonyasága nő, s így a polimerre jellemző szabad térfogat (FFV) is nő. A plaszticizáció főként magas CO₂ tartalomnál és nagy nyomások mellett lép fel.

A plaszticizáció hatásának csökkentésére sokféle technikát alkalmaznak (Favvas, 2018). Például PI oligomereket kevernek a kiinduló Matrimid polimerhez, keresztkötéseket hoznak létre, különféle additíveket tesznek a polimerhez....stb. Meglepő módon sokszor a kiinduló, CO₂ tartalmú gázelegy kismértékű inert anyaggal történő „hígítása” is kedvező lehet: már 2 % nitrogén tartalom mellett is a plaszticizáció visszaszorítását észlelték a kísérletek során.

Egy újabb megközelítés szerint [Lee, 2022] a kiinduló diamin fluorozott változatát felhasználva az előállításához, olyan módosított membrán struktúra hozható létre, amely magasabb gáz permeabilitást és szelektivitást mutat a CO₂/CH₄ gázpár szeparációjánál (7. ábra).



7. ábra: Fluorozott diamin komponensek (FDA)

Spektroszkópiai, termikus és felület-analitikai módszerek segítségével kimutatták, hogy a méretesebb fluor csoportok hatására kiegyensúlyozottabb lánc kitöltésű polimer alakul ki, s ennek következményeként nyerjük az előnyösebb tulajdonságokat.

Irodalom

- Cecopieri-Gomez, M.L.: On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membrane, *J. Membr Sci.* 293 (2007) 53-65
- Chen, X.Y., Tien-Binh, N., Kaliaguine, S., Denis Rodrigue, D. (2017): Polyimide membranes for gas separation: synthesis, processing and properties, in *Polyimides: Synthesis, applications and research*, Ed. Murphy, C.; Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-53610-596-4
- Favvas, E.P., He, W.: *Polymeric Membrane Materials for CO₂ Separations*, in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, 2018
- Lee, T.H, Lee, B.K., Jin Sung Park, Jinmo Park, Jun Hyeok Kang , Seung Yeon Yoo, Inho Park, Kim, Y.H., Park, H.B.: Surface Modification of Matrimid® 5218 Polyimide Membrane with Fluorine-Containing Diamines for Efficient Gas Separation, *Membranes* 2022 12(3):256, doi: 10.3390/membranes12030256
- Lin, H.; Freeman, B.D. (2006): Gas permeation and diffusion in cross-linked poly(ethylene glycol diacrylate), *Macromolecules*, 39(10), pp. 3568–3580, DOI: [10.1021/ma051686o](https://doi.org/10.1021/ma051686o)
- Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Lajtai-Szabó, P., Bélafi-Bakó, K.: The impact of various natural gas contaminant exposures on CO₂/CH₄ separation by a polyimide membrane, *Membranes* 2020, 10, 324; doi:10.3390/membranes10110324
- Sanaeepur, H., Amooghin, A.E., Bandehali. S., Moghadassi, A., Matsuura, T., Van der Bruggen, B. (2019): Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering, *Progress in Polymer Science*, 91, 80-125, doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.001
- Sanders, D.F., Smith, Z.P., Guo, R., Robeson, L.M., McGrath, J.E., Paul, D.R., Freeman, B.D. (2013): Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polymer* 54, 4729-4761
- Wright, W.W., Hallden-Abberton, M. (2002): Polyimides, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. doi:[10.1002/14356007.a21_253](https://doi.org/10.1002/14356007.a21_253)

Beszámoló az újvidéki membrános workshopról

A mikroszennyeződések eltávolítása a szennyvízből és az ivóvízből volt a témája annak a kétnapos konferenciának, amely június 6-7-én zajlott az Újvidéki Egyetem Technológiai Karán, s ami a 2021-ben kezdődött *Horizon Europe* nemzetközi projekt keretében valósult meg. A 8 országból érkezett mintegy 50 résztvevőt Dr. Sörös Zita, dékánhelyettes asszony köszöntötte.



Hazánkából Dr. Nemestóthy Nándor, egyetemi tanár (Mérnöki Kar, Pannon Egyetem, Veszprém) és Dr. habil. Kertész Szabolcs, egyetemi docens (Mérnöki Kar, Szegedi Tudományegyetem) tartott előadást.



A konferencia kísérőprogramja a nemzetközi nyári iskola, amely 5 napon át tart, és ahol a résztvevők elméleti előadásokat hallgathatnak meg, valamint lehetőségük lesz arra is, hogy a gyakorlatban is kipróbálják és elsajátítsák az ivóvíz és szennyvíz szennyeződéseit érintő innovatív eltávolítási technikákat.

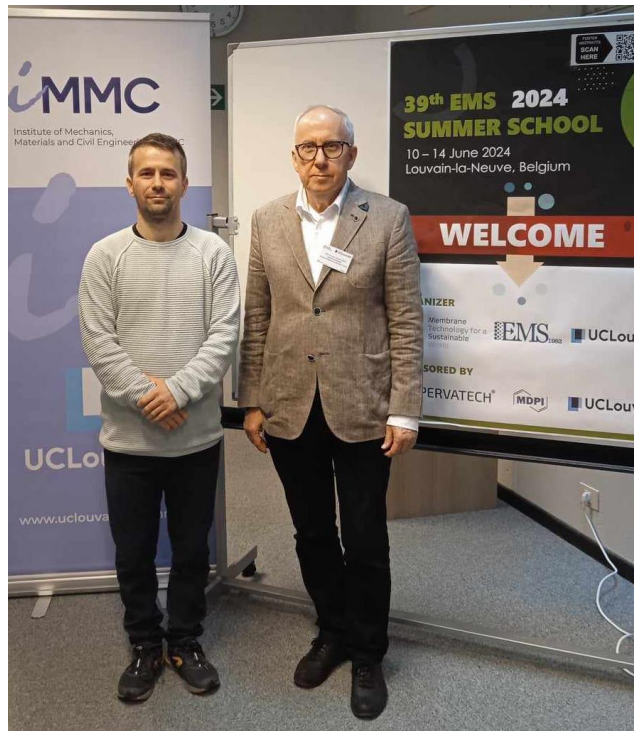
Beszámoló a 39. Membrános Nyári Egyetemről

2024. június 10. és 14. között rendezték meg a 39. European Membrane Society (EMS) Nyári Egyetemet a belgiumi Louvian-La-Neuve városkában és azon belül is a UC Louvain - Université Catholique de Louvain egyetem biztosított ternet, helyszínt és segített a szervezésben. A szervezés nagyját személyesen Patricia Luis Alconero és csapata végezte. Többek között pedig olyan neves membrános előadókat hívtak meg mint: Hannah Roth, Alberto Figoli, Bart Van der Bruggen, Eric Favre, Alessandra Criscuoli, Elena Tocci és Wojciech Kujawski. Több mint 40 résztvevő volt többnyire Európából, de sokan voltak a karibi térségből és Ázsiából/ Afrikából. A multikulturális környezet esélyt nyújtott érdekes beszélgetésekre és más szempontok, gondolatmenetek megismerésére.



Csoportkép a résztvevőkről

Az előadások érdekesek, hasznosak, informatívak és kimerítőek voltak. Több témát is érintettünk membrán technológiák terén, de nagy hangsúlyt fektettek az életciklus analízisre, környezetbarát membrán gyártási módszerekre és betekintést kaptunk a mesterséges intelligencia használatába. A résztvevők poszter előadásokat tartottak egymásnak. A leggyakoribb téma, ami előfordult: az ionkinyerés volt sós vizekből, melyek hasznosítása akkumulátorok és egyéb elektromos eszközök irányába történt.



A lengyel Wojciech Kujawski professzossal

A Nyári Egyetem egyetlen magyar résztvevőjeként köszönetet szeretnék mondani a Magyar Kémikusok Egyesülete Membrántechnikai szakosztályának a támogatásért.

Szakács Szabolcs
PhD hallgató
Pannon Egyetem, Veszprém

KÖZELGŐ KONFERENCIÁK, KURZUSOK

MELPRO and EuroMembrane'24

2024. szeptember 8-12., Prága (Csehország)

<https://euromembrane2024.cz/>

Water in Industry 2024

2024. szeptember 23-27., Nanjing, Kína

www.iwa-win.org

4th African Membrane Society International Congress (AMSIC-4)

2024. november 5-8., Addis Ababa, Etiópia

<https://www.amsic-africa.com/>

FILTECH 2024

2024. november 12–14., Köln, Németország

<https://filtech.de/>

Aachener Membrane Colloquium (AMK)

2024. december 3-5., Aachen (Németország)

<https://conferences.avt.rwth-aachen.de/AMK/Home.html>

IDA 2024 World Congress– Addressing Water Scarcity

2024. december 8-12., Abu Dhabi, Egyesült Arab Emírátsok

<https://wc.idadesal.org/>

Desalination for the Environment, Clean Water and Energy

2025. április 27-30., Porto, Portugália

<https://congress.edsoc.com/>

IWA Membrane Technology Conference

2025. szeptember 14-17., Daegu, Dél-Korea

<https://iwa-network.org/events/iwa-membrane-technology-conference-2025/>

***7th International Conference on Desalination Using Membrane Technology
(MEMDES2025)***

2025. november 16-19., Clearwater, Florida, USA

<https://www.elsevier.com/events/conferences/all/desalination-science-and-technology>

***12th International Membrane Science and Technology Conference
(IMSTEC'25)***

2025. december 8-10., Brisbane, Ausztrália

MEMBRÁNTECHNIKA ÉS IPARI BIOTECHNOLÓGIA

A MKE Membrántechnikai Szakosztályának kiadványa ISSN 2061-6392

Felelős szerkesztő:

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

E-mail: belafine.bako.katalin@mk.uni-pannon.hu

A szerkesztőbizottság tagjai:

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

Megjelenik: negyedévente, 300 példányban

Előfizetési díja: évi 1 500 Ft

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