

POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

# ROZPRAWA DOKTORSKA

Katarzyna Rychlewska

**Obniżanie zawartości siarki w benzynie krakingowej  
metodą perwaporacji próżniowej**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny, Politechnika Śląska

Promotor pomocniczy:

dr inż. Anna Kwiecińska, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

Praca doktorska jest związana z realizacją projektu badawczego *Odsiarczanie frakcji benzynowych metodą perwaporacji próżniowej* o numerze 2013/09/B/ST8/04065 (PBU/3/RIE4/2014/505), finansowanym ze środków Narodowego Centrum

Nauki w ramach konkursu OPUS 5.

SPIS TREŚCI

1.	WSTĘP	3
2.	TEZA PRACY	4
3.	CEL I ZAKRES PRACY	4
4.	MATERIAŁY I METODY	5
4.1.	Materiały i odczynniki	5
4.2.	Przygotowanie membran homogenicznych	6
4.3.	Perwaporacja próżniowa	6
4.4.	Opracowanie wyników	7
5.	ZASTOSOWANIE MEMBRAN KOMERCYJNYCH	8
5.1.	Wpływ temperatury nadawy na efektywność separacji	8
5.1.1.	Wpływ stężenia związków siarkoorganicznych na efektywność ich separacji	10
5.2.	Dobór materiału warstwy separacyjnej	11
5.3.	Efektywność separacji różnych związków siarkoorganicznych	15
5.3.1.	Separacja binarnych mieszanin <i>n</i> -oktan/związek organiczny siarki	15
5.3.2.	Separacja mieszanin wieloskładnikowych	20
5.4.	Wpływ różnych węglowodorów na efektywność separacji	21
5.4.1.	Separacja binarnych mieszanin węglowódor/tiofen	21
5.4.2.	Separacja mieszanin wieloskładnikowych	25
5.5.	Stabilność membran	26
5.6.	Odsiarczanie benzyny rzeczywistej	27
6.	ZASTOSOWANIE MEMBRAN WYTWORZONYCH SAMODZIELNIE	28
7.	PODSUMOWANIE	30
8.	BIBLIOGRAFIA	31

## 1. WSTĘP

Benzyna stanowi jedno z najważniejszych paliw, które jest szczególnie preferowane w napędzaniu pojazdów samochodowych. Stanowi ona złożoną mieszaninę wielu nasyconych, nienasyconych i aromatycznych węglowodorów i jest jednym z najważniejszych źródeł energii na świecie. Niemniej jednak, naturalnie występujące w niej związki siarki przyczyniają się do zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Tlenki siarki ( $SO_x$ ), będące produktem spalania związków siarki obecnych w paliwie stanowią truciznę konwerterów katalitycznych, będących częścią układu wydechowego pojazdów z silnikiem o zapłonie iskrowym. Zmniejszenie aktywności konwertera na skutek jego „zatrucia”  $SO_x$  skutkuje wzrostem emisji tlenków azotu  $NO_x$ , tlenku węgla oraz lotnych związków organicznych (LZO). Rosnąca świadomość ekologiczna i wzrastająca dbałość o stan środowiska naturalnego powoduje ustanawianie coraz bardziej rygorystycznych przepisów prawnych, które regulują dopuszczalne zawartości siarki w benzynie, jak i innych paliwach motorowych. Obecnie, zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 [1] zawartość siarki w benzynie od 2009 nie może przekraczać 10 mg/kg.

Aktualnie zawartość siarki w paliwach obniżana jest najczęściej z wykorzystaniem katalitycznego hydroodsiarczania (HDS). Proces ten wymaga jednak stosowania wysokich temperatur oraz wysokiego ciśnienia wodoru. W przypadku odsiarczania frakcji do komponowania benzyn, zaostrenie regulacji prawnych, a co za tym idzie - parametrów procesowych HDS będzie nierozdzielnie związane ze wzrostem kosztów związanych z pracą instalacji oraz większymi stratami liczby oktanowej na skutek pogłębionego uwodorniania alkenów.

Limity zawartości siarki w benzynie, które obowiązują obecnie w większości krajów rozwiniętych oraz niewątpliwe dalsze zaostrenie wymagań stawianych paliwom, pociągają za sobą pilne zadanie – modernizację istniejących bądź opracowanie nowych technologii, które pozwolą nie tylko na skuteczne, ale również ekonomiczne odsiarczanie benzyny. Jedną ze wzbudzających rosnące zainteresowanie technologii jest technologia perwaporacyjnego odsiarczania (PVDS), która stosunkowo szybko została przeniesiona ze skali laboratoryjnej do skali pilotażowej dzięki instalacji wybudowanej w 2003 roku na terenie rafinerii Bayway Conoco Phillips (Linden, N.Y., USA).

## 2. TEZA PRACY

Literatura dotycząca podjętej tematyki badawczej podaje, że przedyskutowana w rozdziale 3.4.1 teoria parametru rozpuszczalności Hansena stanowi wiarygodne kryterium wstępnej oceny powinowactwa składników separowanej mieszaniny względem polimeru, z którego wykonana jest warstwa separacyjna membrany oraz jej przydatności do separacji wybranych grup związków. Analizując literaturę dotyczącą stosowania wybranych membran oraz w oparciu o wartości parametru rozpuszczalności Hansena (zebrane w Tab. 2), sformułowano następujące tezy pracy:

**Związki siarkoorganiczne, z uwagi na większe, w porównaniu z węglowodorami, powinowactwo chemiczne względem wybranych membran polimerowych, będą składnikami preferencyjnie transportowanymi przez membranę w procesie perwaporacji, a co za tym idzie – będą ulegać zatężeniu w strumieniu permeatu.**

## 3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem podjętych badań było zbadanie możliwości zastosowania komercyjnych polimerowych membran hydrofobowych z warstwą separacyjną wykonaną z poli(eter-*b*-amidu), poli(dimetylosiloksan) oraz poli(oktylometylosiloksanu) oraz przygotowanych samodzielnie homogenicznych membran w procesie separacji związków siarkoorganicznych z benzyny metodą perwaporacji próżniowej.

Zakres badań przeprowadzonych w ramach doktoratu obejmował realizację następujących celów badawczych:


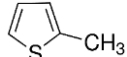
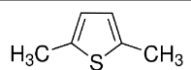
- ocenę wpływu materiału warstwy separacyjnej na efektywność i wydajność usuwania związków siarkoorganicznych;
- ocenę wpływu poszczególnych komponentów benzyny (*n*-heksan, *n*-heptan, *n*-oktan, izooktan, 1-okten) na właściwości separacyjne i transportowe membran wybranych w pierwszym etapie;
- ocenę efektywności procesu usuwania różnych organicznych związków siarki (tiofenu, 2-metylotiofenu oraz 2,5-dimetylotiofenu) przy użyciu wybranych membran;
- określenie wpływu parametrów procesowych (temperatury nadawy oraz zawartości siarki) na efektywność odsiarczania metodą perwaporacji próżniowej;
- określenie stabilności właściwości separacyjnych i transportowych membran komercyjnych;
- przygotowanie homogenicznych membran z poli(eter-*b*-amidu) oraz poli(dimetylosiloksanu) możliwie najprostszą i najszybszą metodą, a następnie porównanie uzyskanych z ich wykorzystaniem rezultatów z wynikami uzyskanymi w trakcie separacji na membranach komercyjnych.

## 4. MATERIAŁY I METODY

### 4.1. MATERIAŁY I ODCZYNNIKI

W trakcie przeprowadzonych badań, do skomponowania mieszanin modelowych symulujących benzynę, wykorzystano typowo występujące w niej węglowodory tj. *n*-heksan, *n*-heptan, *n*-oktan, izooktan oraz 1-okten. Do przygotowania modelowych benzyn wykorzystano trzy związki siarki należące do grupy tiofenów: tiofen, 2-metylotiofen oraz 2,5-dimetylotiofen. Właściwości fizyczne wybranych węglowodorów oraz związków siarkoorganicznych zebrane zostały w Tab. 1.

Tab. 1. Właściwości fizyczne węglowodorów wykorzystanych do komponowania benzyny modelowej

Składnik mieszaniny	Struktura	Masa molowa, g/mol	T <sub>w</sub> , °C	Prężność pary, hPa	
Węglowódór	<i>n</i> -heksan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86,18	69	249,9 <sup>a</sup>
	<i>n</i> -heptan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	100,21	98,4	77,0 <sup>a</sup>
	<i>n</i> -oktan	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	114,23	125	24,9 <sup>a</sup>
	1-okten	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	112,21	121	30,3 <sup>a</sup>
	izooktan	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	114,23	99	83,2 <sup>a</sup>
Związek siarki	tiofen		84,14	84	53 <sup>b</sup>
	2-metylotiofen		98,17	113	63 <sup>c</sup>
	2,5-dimetylotiofen		112,19	134	12 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>30°C; <sup>b</sup>12,5°C; <sup>c</sup>37,7°C; <sup>d</sup>25°C

Do przygotowania homogenicznych symetrycznych membran poli(eter-*b*-amidowych) wykorzystano stałe polimery PEBAX 2533 oraz PEBAX 5533 wyprodukowanych przez firmę ARKEMA. Do przygotowania membran poli(dimetylosiloksanowych) zastosowano ciekły dwuskładnikowy polimer ELASTOSIL LR 6240 A/B przekazany do badań przez firmę Wacker-Chemia Polska Sp. z o.o. Jako rozpuszczalniki do przygotowywania membran PEBA oraz PDMS wykorzystano odpowiednio *n*-butanol oraz *n*-heptan.

Proces separacji prowadzony był na kompozytowych, komercyjnych membranach hydrofobowych z nieporowatą warstwą aktywną wykonaną z poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) i poli(eter-*b*-amidu) (PEBA) dostarczonych przez firmę PERVATECH (Holandia) oraz z poli(oktylometylosiloksanu) (POMS) przekazanych do badań przez Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Niemcy).

#### **4.2. PRZYGOTOWANIE MEMBRAN HOMOGENICZNYCH**

Membrany homogeniczne z poli(eter-b-amidu) oraz poli(dimetylosiloksanu) przygotowane zostały techniką inwersji faz przez odparowanie rozpuszczalnika.

Polimery PEBAX 2533, PEBAX 5533 oraz PDMS (ELASTOSIL LR 6240 A/B) były rozpuszczane odpowiednio w *n*-butanolu i *n*-heptanie w temperaturze 90°C w przypadku polimerów PEBAX oraz w temperaturze otoczenia w przypadku PDMS. W trakcie rozpuszczania roztwory były intensywnie mieszane aż do otrzymania jednorodnych roztworów o stężeniu 5% mas. Następnie roztwory były pozostawione na noc, aby usunąć pęcherzyki powietrza. W celu wytworzenia membrany, roztwór polimeru był wylewany na formę z PTFE. Membrany z PEBA suszone były w temperaturze pokojowej aż do odparowania rozpuszczalnika. W przypadku membran PDMS po wstępnym odparowaniu rozpuszczalnika, membrana była sieciowana w temperaturze 90°C. Grubość otrzymanych membran mierzona była za pomocą grubościomierza ultradźwiękowego.

#### **4.3. PERWAPORACJA PRÓŻNIOWA**

Wszystkie wymienione powyżej etapy badań realizowane były z wykorzystaniem aparatury do perwaporacji próżniowej firmy Sulzer Chemtech (Rys. 1). Aparatura zaopatrzona była w wykonany ze stali nierdzewnej moduł na płaskie membrany polimerowe o efektywnej powierzchni rozdziału równej 55 cm<sup>2</sup> oraz w zbiornik nadawy o pojemności 2,5 dm<sup>3</sup>. Próżnia po stronie odbioru permeatu wytwarzana była przy użyciu olejowej pompy firmy Alcatel (model Pascal 2015 SD). Wartość ciśnienia kontrolowano za pomocą analizatora elektronicznego (Greisinger Electornics GTH 1100/2 DIF). Temperatura recyrkulowanej nadawy utrzymywana była na stałym, zadanym poziomie za pomocą termostatu firmy Thermo Electron Co. (model Haake DC 30). Odebrany w formie par permeat kondensowany był w odbieralniku zanurzonego w ciekłym azocie, a następnie ważony po rozmrożeniu na wadze analitycznej RadWag PS 210/C/2. Masa odebranego permeatu posłużyła do obliczenia wskaźników, w oparciu o które dokonano oceny efektywności procesu.

Analiza składu próbek permeatu i nadawy prowadzona była techniką chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu SRI Instruments 8610C wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną Restek MTX (0,5 µm; 0,53 mm; 60 m). Próbki (0,6 µl) dozowane były manualnie za pomocą mikrostrzykawki Hamilton 700 series. Temperatura dozownika i detektora wynosiła odpowiednio 100°C i 200°C. W celu zapewnienia wysokiej czystości gazów (powietrza i wodoru) na przewodach doprowadzających zainstalowane zostały dodatkowe filtry Click-On Inline Super Clean.

Wpływ stężenia związków siarki na efektywność ich separacji zbadano w zakresie od 0,05 do 0,13% mas. Wpływ temperatury nadawy na proces separacji zbadano w zakresie od 30 do 50°C. W trakcie eksperymentów pozostałe parametry procesowe, tj. szybkość przepływu nadawy nad membraną oraz ciśnienie po stronie odbioru permeatu utrzymywane były na stałym poziomie.



Rys. 1. Instalacja laboratoryjna do perwaporacji próżniowej firmy Sulzer: A- termostat; B – zbiornik nadawy; C – pompa recyrkulacyjna; D – miejsce poboru próbek nadawy; E – moduł membranowy; F – próżniomierz, G – zawór przełączający; H – zbiornik z ciekłym azotem; I – zbiornik zabezpieczający; J – pompa próżniowa

#### 4.4. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Wydajność procesu perwaporacji została oceniona w oparciu o obliczone masowe strumienie permeatu, zarówno całkowite ( $J_m$ ), jak i cząstkowe ( $J_i$ ) [2, 3].

W celu oceny efektywności separacji związków siarki obliczono bezwymiarowy współczynnik separacji  $\beta$  [2].

Porównania efektywności i wydajności procesu separacji dokonano w oparciu o perwaporacyjny indeks separacji  $PSI$ ,  $kg/m^2h$ , który łącząc ze sobą strumień masowy oraz współczynnik separacji, pozwala na ogólną ewaluację pracy membrany [2, 4].

Siłą napędową transportu masy przez membranę w procesie perwaporacji jest gradient ciśnień cząstkowych komponentów po obu stronach membrany – równanie (1) [5] [6]:

$$j_i = \frac{P_i}{l} \Delta p_i \quad (1)$$

gdzie:

$j_i$  – strumień molowy  $i$ ,  $mol/m^2h$

$\Delta p_i$  – gradient ciśnień cząstkowych komponentów po obu stronach membrany,  $hPa$ .

Permeacja ( $P_i/l$ ) składnika  $i$  została obliczona w oparciu o równanie (2) [6] [7]:

$$\left(\frac{P_i}{l}\right) = \frac{j_i}{x_i \gamma_i p_i^f - y_i p_i^p} \quad (2)$$

gdzie:

$(P_i/l)$  – permeacja komponentu  $i$ ,  $mol/m^2hPa\cdot h$ ;

$x_i, y_i$  – ułamek molowy komponentu  $i$  odpowiednio w nadawie i permeacie, -;

$\gamma_i$  – współczynnik aktywności składnika  $i$ , -;

$p_i^f, p_i^p$  – prężność pary nasyconej składnika  $i$  w nadawie ( $f$ ) i permeacie ( $p$ ),  $hPa$ .

W celu wyznaczenia współczynników aktywności komponentów w mieszaninach dwuskładnikowych zastosowano metodę *UNIQUAC* [8, 9].

Prężność pary nasyconej komponentu  $i$  obliczono korzystając z równania Antoine'a [6].

Selektywność  $\alpha_{ij}$ , definiowaną jako stosunek permeacji komponentów  $i$  oraz  $j$  obliczono zgodnie z równaniem (3) [6, 10]:

$$\alpha_{ij} = \frac{\left(\frac{P_i}{l}\right)}{\left(\frac{P_j}{l}\right)} \quad (3)$$

Pozorną energię aktywacji, tj. minimalną energię potrzebną do zajścia transportu masy przez membranę, wyznaczono w oparciu o zmodyfikowane równanie Arrheniusa [11].

Zgodnie z teorią parametru rozpuszczalności Hansena, interakcje pomiędzy komponentem mieszaniny (S) a polimerem, z którego zbudowana jest membrana (P), mogą być wyrażone liczbowo poprzez obliczenie tzw. parametru odległości  $D_{S-P}$  ( $MPa^{0.5}$ ) zgodnie z równaniem (4) [12, 6]:

$$D_{S-P} = \sqrt{(\delta_{d,S} - \delta_{d,P})^2 + (\delta_{p,S} - \delta_{p,P})^2 + (\delta_{h,S} - \delta_{h,P})^2} \quad (4)$$

gdzie:

$D_{S-P}$  – parametr odległości,  $(MPa)^{0.5}$ ;

$\delta_h$  – składowa odnosząca się do interakcji poprzez wiązania wodorowe,  $(MPa)^{0.5}$ ;

$\delta_p$  – składowa odnosząca się oddziaływań polarnych,  $(MPa)^{0.5}$ ;

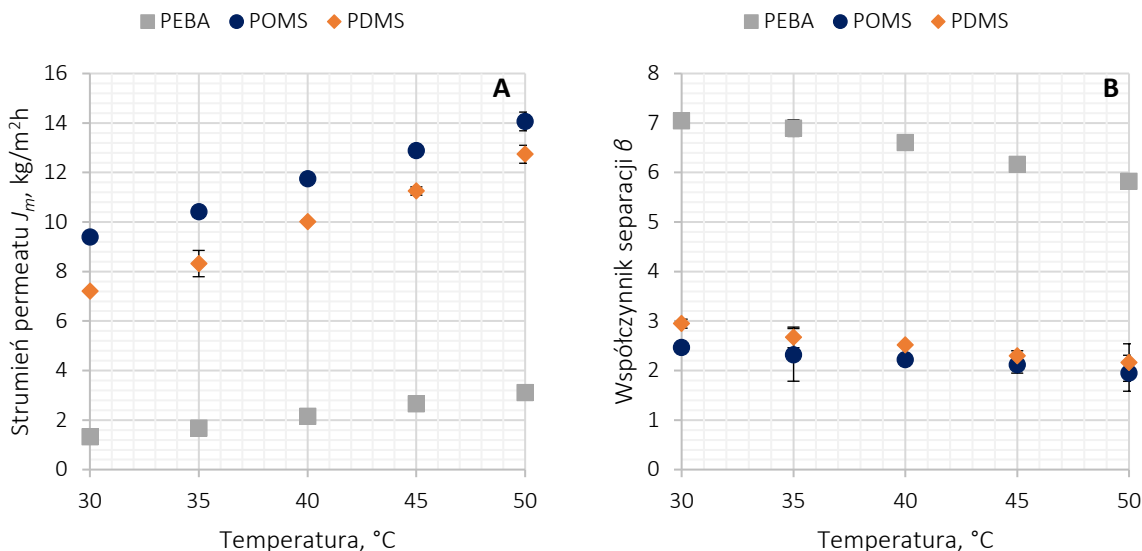
$\delta_d$  – składowa odnosząca się oddziaływań dyspersyjnych,  $(MPa)^{0.5}$ .

## 5. ZASTOSOWANIE MEMBRAN KOMERCYJNYCH

### 5.1. WPŁYW TEMPERATURY NADAWY NA EFEKTYWNOŚĆ SEPARACJI

Jak wykazały przeprowadzone eksperymenty, niezależnie od membrany, całkowity masowy strumień permeatu  $J_m$  (Rys. 2A) wzrastał wraz ze wzrostem temperatury nadawy. Jednocześnie, wraz ze zwiększaniem temperatury procesu obserwowano spadek wartości współczynnika separacji  $\beta$  (Rys. 2B).





Rys. 2. Wpływ temperatury na strumień masowy permeatu (A) oraz współczynnik separacji  $\beta$  (B) – stężenie tiofenu w nadawie równe 0,07% mas., ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa

Zaobserwowana zależność, tzw. *trade-off phenomena*, jest zjawiskiem typowym dla procesu perwaporacji niezależnie od rodzaju separowanej mieszaniny [13, 14, 15, 16]. Przy wzroście temperatury procesu obserwuje się jednoczesny wzrost wydajności procesu (zwiększenie strumienia permeatu) i obniżenie się jego efektywności (spadek wartości współczynnika separacji). Biorąc pod uwagę model rozpuszczania-dyfuzji [17, 2, 18, 19], powyższe zależności uważane są za konsekwencję dwóch jednocześnie występujących zjawisk. Po pierwsze, temperatura procesu wpływa na siłę napędową transportu masy przez membranę - wzrost temperatury nadawy skutkuje wyższymi cząstkowymi prężnościami par składników w górnej części membrany. Przekłada się to na większy gradient ciśnień cząstkowych a co za tym idzie – większą siłę napędową przenikania składników z uwagi na fakt, że podwyższenie temperatury nie wpływa znacząco na ciśnienie składników po stronie odbioru permeatu ze względu na panującą próżnię i ciągłą kondensację odbieranego permeatu. Po drugie, podwyższenie temperatury dodatkowo intensyfikuje zjawisko pęcznienia warstwy aktywnej membrany, które z jednej strony jest "naturalną" konsekwencją rozpuszczania się w niej składników nadawy, a z drugiej - może być odpowiedzialne za spadek współczynnika separacji tiofenu [16, 15].

$E_{app}$ , tj. minimalna energia wymagana do tego, aby mógł zajść transport masy przez membranę, wyznaczona została w oparciu o zmodyfikowaną zależność Arrheniusa. Ta eksperymentalnie określana wartość, którą można wyznaczyć z zależności  $\ln(J_m)$  versus  $1/T$ , podaje w ogólnym ujęciu informacje na temat podatności strumienia/przepuszczalności na zmiany temperatury procesu [11].

Niezależnie od rodzaju polimeru, wartości pozornej energii aktywacji  $E_{app}$  badanych związków układały się w następującej kolejności: *n*-oktan > tiofen.

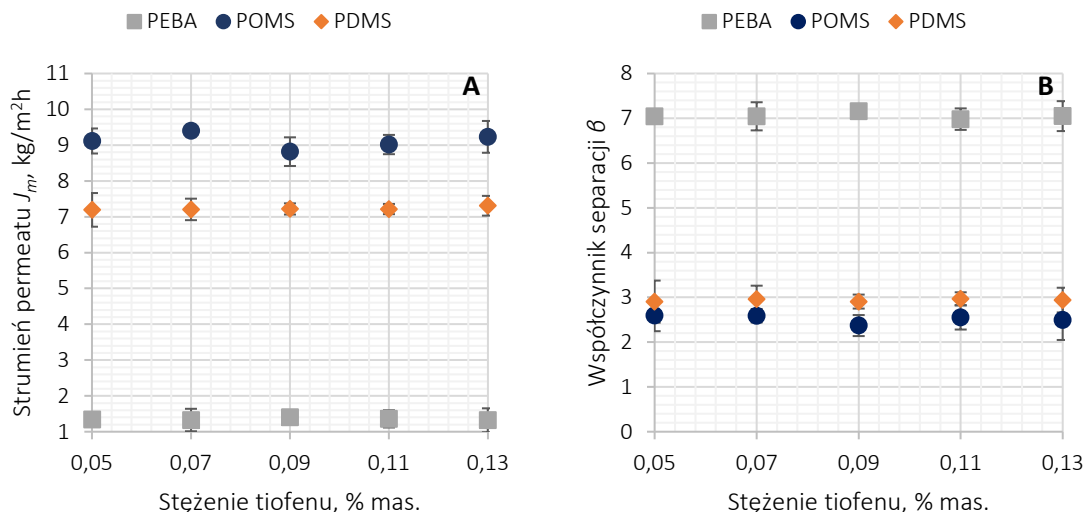
Niższe wartości  $E_{app}$  zarówno dla tiofenu, jak i *n*-oktanu, obliczone dla membrany POMS, w porównaniu z membranami PEBA i PDMS, mogły przyczynić się do uzyskania najwyższego strumienia masowego permeatu, a w konsekwencji – najwyższej wydajności uzyskiwanej w trakcie separacji na membranie z warstwą POMS. Membrana z poli(oktylometylosiloksanu) posiada w swej strukturze długi łańcuch oktylowy, który nadawał jej najbardziej hydrofobowe właściwości spośród trzech testowanych membran, co sprzyjało rozpuszczaniu się w niej niepolarnych składników. Z drugiej strony, najwyższa  $E_{app}$  obliczona dla membrany PEBA wynika najprawdopodobniej z obecności w strukturze poli(eter-blok-amidu) sztywnych bloków PA, które utrudniały sorpcję i hamowały typowe dla membran polimerowych zjawisko pęcznienia.

Niższe, w porównaniu z *n*-oktanem, wartości  $E_{app}$  wyznaczone dla tiofenu mogą tłumaczyć obniżenie się współczynnika separacji  $\beta$  wraz ze wzrostem temperatury procesu z uwagi na zwiększanie się różnic pomiędzy strumieniami *n*-oktanu i tiofenu. Strumień cząstkowy *n*-oktanu był bardziej wrażliwy na wzrost temperatury w porównaniu ze strumieniem tiofenu stąd, pomimo iż w przypadku wszystkich membran obserwowano zwiększenie się strumieni obu składników, wzrost ten nie był aż tak intensywny dla tiofenu jak w przypadku węglowodoru.

#### **5.1.1. WPŁYW STĘŻENIA ZWIĄZKÓW SIARKOORGANICZNYCH NA EFEKTYWNOŚĆ ICH SEPARACJI**

Jak można zauważyć, zmiana stężenia związku siarkoorganicznego w badanym zakresie miała znikomy wpływ na wydajność procesu. Niezależnie od zawartości tiofenu w nadawie, strumień permeatu utrzymywał się na stałym poziomie (Rys. 3A). Stężenie tiofenu w mieszaninie nie miało również wpływu na wartość współczynnika separacji (Rys. 3B), a co za tym idzie – na efektywność jego usuwania.

Uzyskane zależności są zgodne z częścią wyników prezentowaną w literaturze przez innych badaczy [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Związek ten może wynikać z wąskiego zakresu stężenia tiofenu użytego w niniejszych badaniach i z faktu, że stężenie tiofenu w porównaniu ze stężeniem węglowodoru było bardzo niskie. Biorąc pod uwagę teorię rozpuszczania-dyfuzji, efekt separacji w procesie perwaporacji determinowany jest przez pierwsze dwa etapy, to jest sorpcję i dyfuzję składników mieszaniny przez membranę. Najprawdopodobniej stężenie związku siarki wykraczało poza zakres, w którym pęcznienie membrany spowodowane przez rozpuszczający się w niej tiofen przewyższa zjawisko pęcznienia wynikające z obecności w mieszaninie oktanu [26, 16].



Rys. 3. Wpływ stężenia tiofenu w nadawie na strumień masowy permeatu (A) oraz współczynnik separacji  $\beta$  (B) – temperatura równa 30°, ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa

Wstępne wyniki badań uzyskane przy rozdzielaniu mieszanin węglowodór/tiofen z użyciem membran opartych na PDMS [27] wydają się potwierdzać powyższe wyjaśnienie. Przy wzroście zawartości związków siarki w nadawie od 0,8% mas. do 1,6% mas., obserwowano wzrost całkowitego strumienia permeatu. Jednocześnie wzrost wydajności perwaporacji spowodował spadek współczynnika wzbogacania.

## 5.2. DOBÓR MATERIAŁU WARSTWY SEPARACYJNEJ

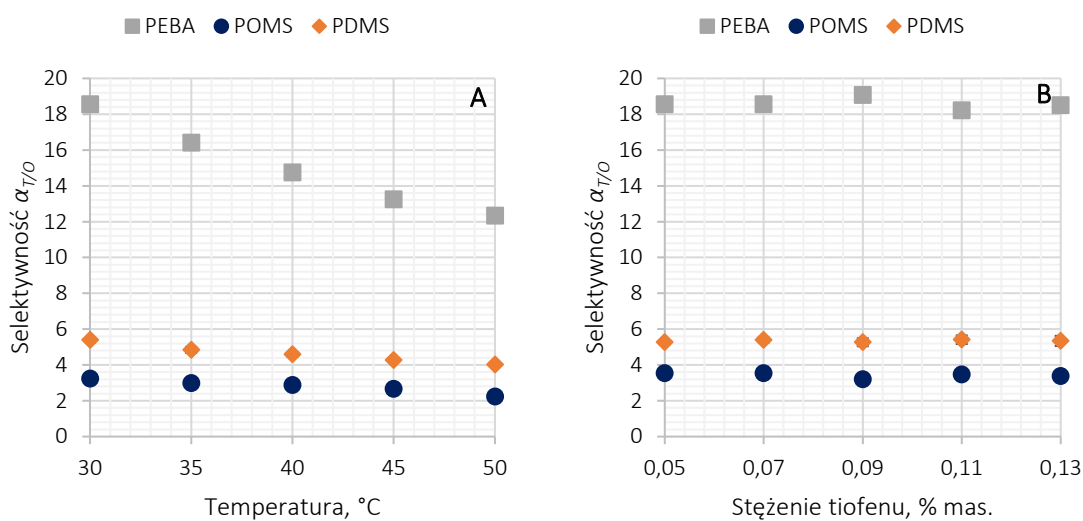
Zgodnie z teorią parametru rozpuszczalności Hansena ( $HSP$ ) [12] [26, 13, 16, 28], wzajemne oddziaływanie pomiędzy rozpuszczalnikiem ( $S$ ) a polimerem ( $P$ ) może być ilościowo oszacowane przez obliczenie parametru odległości  $D_{S-P}$  (MPa<sup>0.5</sup>) zgodnie z równaniem (4). Im niższa wartość  $D_{S-P}$ , tym silniejsze oddziaływanie między dwoma związkami, dla których był obliczany. Innymi słowy – składnik o najbardziej podobnym parametrze rozpuszczalności  $\delta$  (MPa<sup>0.5</sup>) do parametru rozpuszczalności  $\delta$  materiału warstwy selektywnej membrany powinien być preferencyjnie sorbowany przez membranę. Parametry rozpuszczalności Hansena dla badanych składników nadawy i wybranych membran oraz obliczone wartości parametru odległości  $D_{S-P}$  przedstawiono w Tabeli 2.

Porównując dane przedstawione w Tabeli 2 można zauważyć, że wartość  $D_{S-P}$  pomiędzy polimerem PEBA a  $n$ -oktanem jest wyższa w porównaniu z PDMS i POMS. Sugeruje to, że membrana PEBA powinna wykazywać wyższą selektywność i skuteczność rozdzielania mieszaniny  $n$ -oktan/tiofen. Z kolei membrany PDMS i POMS, z uwagi na wyższe powinowactwo do węglowodoru w porównaniu z PEBA, powinny pozwalać na separację z większą wydajnością, tzn. na uzyskanie wyższych strumieni masowych permeatu.

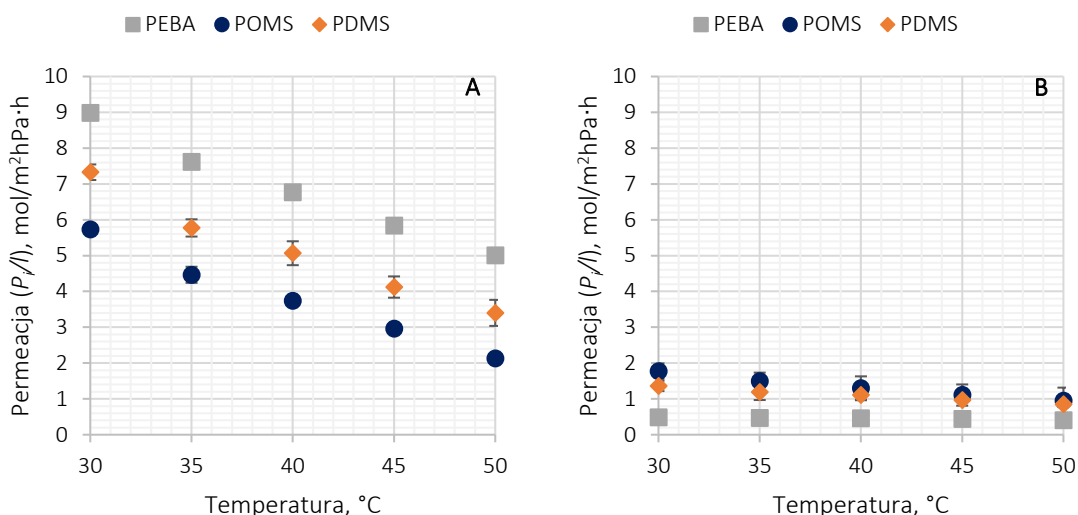
Tab. 2. Parametry rozpuszczalności Hansena dla składników nadawy i membran oraz obliczone parametry odległości  $D_{S-P}$

	$\delta_d,$ (MPa) <sup>0.5</sup>	$\delta_p,$ (MPa) <sup>0.5</sup>	$\delta_h,$ (MPa) <sup>0.5</sup>	$D_{S-P},$ (MPa) <sup>0.5</sup>		
				PEBA	PDMS	POMS
<i>n</i> -oktan	15,5	0,0	0,0	11,0	8,3	8,7
tiofen	14,4	12,4	7,5	8,0	10,9	6,9
poli(eter-blok-amid)	17,6 <sup>a</sup>	7,6	6,8	-	-	-
poli(dimetylosiloksan)	16,6	1,9	8,0	-	-	-
poli(oktylometylosiloksan)	14,8	5,6	6,5	-	-	-

<sup>a</sup>wartości wyznaczone dla polimeru PEBAX 2533 [29]



Rys. 4. Wpływ temperatury (A) oraz stężenia tiofenu (B) na selektywność  $\alpha_{T/O}$  badanych membran komercyjnych – stężenie tiofenu równe 0.07% mas., ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa

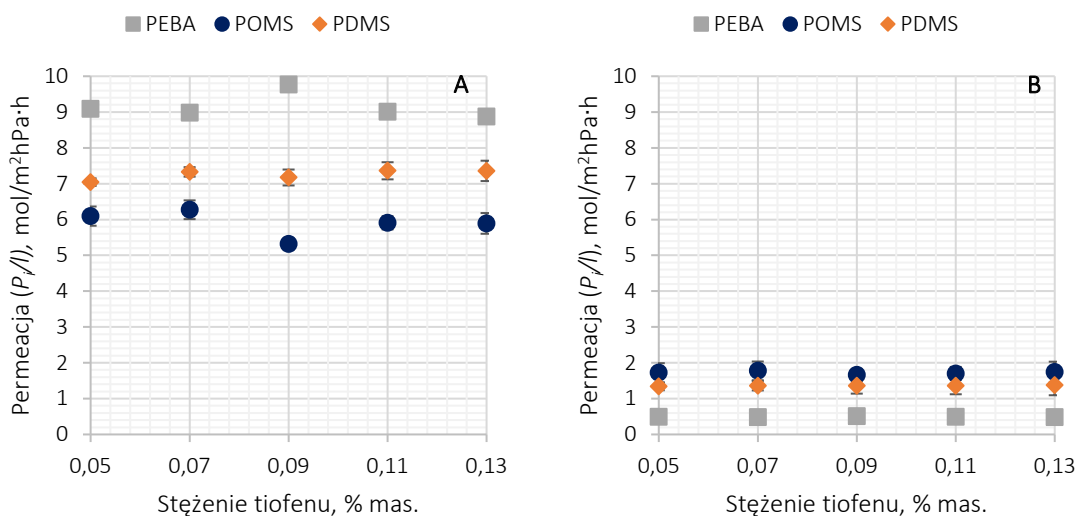


Rys. 5. Wpływ temperatury na permeację ( $P/l$ ) składników mieszaniny przez membrany komercyjne: A – tiofen, B – oktan; stężenie tiofenu równe 0,07% mas., ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa

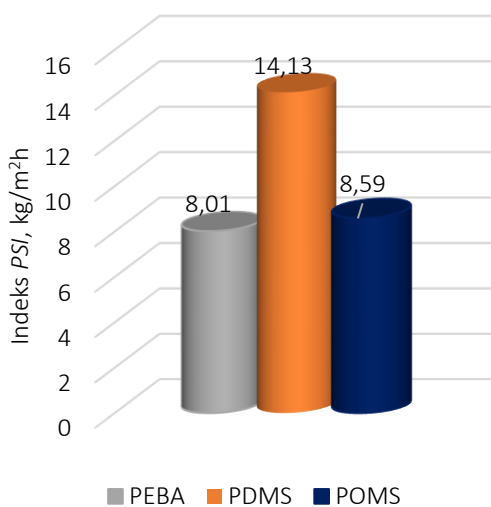
Wyniki doświadczalne uzyskane dla binarnej mieszaniny *n*-oktan/tiofen wykorzystano do obliczenia permeacji ( $P/l$ ) i selektywności  $\alpha_{T/O}$  w oparciu o równania (1) - (3) [7, 30, 6]. Widać wyraźnie, że wszystkie badane membrany były selektywne względem tiofenu ( $\alpha_{T/O} > 1$ ) w całym badanym zakresie temperatur i stężeń.

W przypadku mieszaniny *n*-oktan/tiofen stwierdzono, że wraz ze wzrastającą temperaturą mieszaniny, selektywność  $\alpha_{T/O}$  wszystkich membran ulegała obniżeniu (Rys. 4A). Ponadto, porównując zależność permeacji ( $P/l$ ) w funkcji temperatury nadawy (Rys. 5), można zauważyć, że permeacja ( $P/l$ ) składników mieszaniny przez membranę obniża się. Uzyskana zależność wskazuje na to, że wzrost transportu masy przez membranę wraz ze wzrostem temperatury wynika wyłącznie ze zwiększenia się siły napędowej, to znaczy wzrostu prężności par składników w górnej części membrany, a nie zmiany interakcji pomiędzy składnikami nadawy a membraną i intensyfikacją zjawiska sorpcji [7].

Analiza Rys. 4B i 6 prowadzi do wniosku, że wpływ składu nadawy na przenikanie składników jest niewielki, a uzyskana selektywność  $\alpha_{T/O}$  jest praktycznie stała w badanym zakresie stężeń. Należy również podkreślić, że membrana PEBA jest bardziej selektywna względem tiofenu niż PDMS czy POMS.



Rys. 6. Wpływ stężenia tiofenu w nadawie na permeację ( $P_i/l$ ) składników mieszaniny przez membrany komercyjne: A – tiofen, B – oktan; temperatura równa 30°C, ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa



Rys. 7. Wartości indeksu  $PSI$  dla badanych membran komercyjnych

Analizując wartości indeksu  $PSI$  (Rys. 7) obliczone dla wszystkich trzech membran można postawić wniosek, że efektywność separacji układała się w następującej kolejności:

$$\text{PEBA} < \text{POMS} < \text{PDMS}$$

a tiofen był najbardziej skutecznie separowany przy użyciu membrany PDMS. Pomimo tego, że membrana PEBA pozwoliła uzyskać wyższe wartości współczynnika  $\theta$ , separacja za pomocą membran PDMS pozwalała na uzyskanie wyższych strumieni masowych permeatu. Niemniej jednak, patrząc na równanie 16, można zauważyć, że strumień wnosi większy udział w wartość  $PSI$  i dlatego całkowita

sprawność była wyższa w przypadku membran PDMS pomimo niższego stężenia tiofenu w permeacie. W tym miejscu należy przede wszystkim pamiętać, że permeat składa się głównie z *n*-oktanu.

Głównymi kryteriami przy doborze membran komercyjnych do dalszych badań były właściwości transportowo-slektywne oraz stabilność w kontakcie z separowanym medium. Membrany PEBA charakteryzowały się najwyższą selektywnością wobec tiofenu. Jakkolwiek wydajność procesu w trakcie separacji z ich użyciem nie była najwyższa, biorąc pod uwagę fakt, że separacja pozwalała na najbardziej efektywne zatężenie tiofenu w małej objętości permeatu co, w przypadku integracji procesu perwaporacyjnego odświeżania z inną technologią pozwoli na ograniczenie objętości medium kierowanego do dalszego oczyszczania, podjęto decyzję o kontynuowaniu badań z ich wykorzystaniem. Drugą z membran, co do której podjęto decyzję o dalszych badaniach, jest membrana PDMS. Membrana z warstwą separacyjną z poli(oktylometylosiloksanu), abstrahując od jej najniższej selektywności, cechowała się małą integralnością strukturalną i stabilnością w kontakcie z separowaną mieszaniną. Z uwagi na występowanie zjawiska pęcznienia, które w przypadku membrany POMS było prawdopodobnie najbardziej intensywne z uwagi na jej bardzo hydrofobowy charakter, warstwa separacyjna i suport, na którym była naniesiona, nie były podatne na pęcznienie w podobnym stopniu, a na powierzchni ich styku mogło dochodzić do powstania naprężeń, w wyniku których kompozytowa struktura membrany ulegała zniszczeniu [14, 15].

### 5.3. EFEKTYWNOŚĆ SEPARACJI RÓŻNYCH ZWIĄZKÓW SIARKOORGANICZNYCH

#### 5.3.1. SEPARACJA BINARNYCH MIESZANIN *N*-OKTAN/ZWIĄZEK ORGANICZNY SIARKI

Porównując dane przedstawione w Tab. 3, można zauważyć, że wartość  $D_{S-P}$  obliczona dla PEBA i *n*-oktanu jest większa w porównaniu z parametrem odległości obliczonym dla układu PDMS-oktan. Sugeruje to, że membrana PEBA powinna wykazywać wyższą selektywność i skuteczność separacji, ponieważ poli(dimetylosiloksan) posiada większe powinowactwo względem węglowodoru niż wybranych związków siarkoorganicznych. Raczej małe różnice w  $D_{S-P}$  obliczane dla związków siarkoorganicznych sugerują, że można je usunąć z taką samą efektywnością.

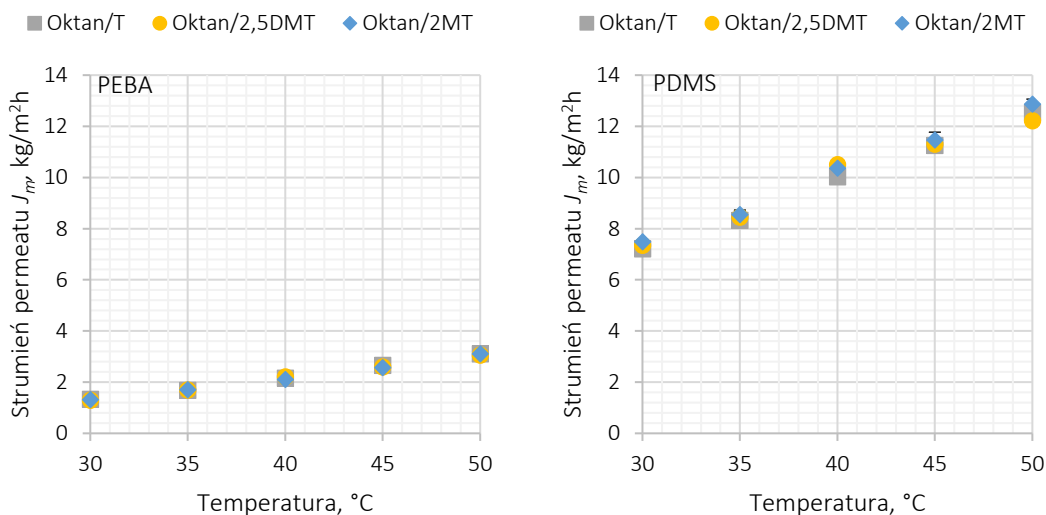
Tab. 3. Parametry rozpuszczalności Hansena dla wybranych związków siarkoorganicznych oraz membran i parametr odległości  $D_{S-P}$

	$\delta_d$ , (MPa) <sup>0.5</sup>	$\delta_p$ , (MPa) <sup>0.5</sup>	$\delta_h$ , (MPa) <sup>0.5</sup>	$D_{S-P}$ , (MPa) <sup>0.5</sup>	
				PEBA <sup>a</sup>	PDMS
<i>n</i> -oktan	15,5	0,0	0,0	11,0	8,3
tiofen	14,4	12,4	7,5	8,0	10,9
2-metylotiofen	15,1	12,1	2,6	7,9	11,7
2,5-dimetylotiofen	16,3	10,3	0,8	7,1	11,1

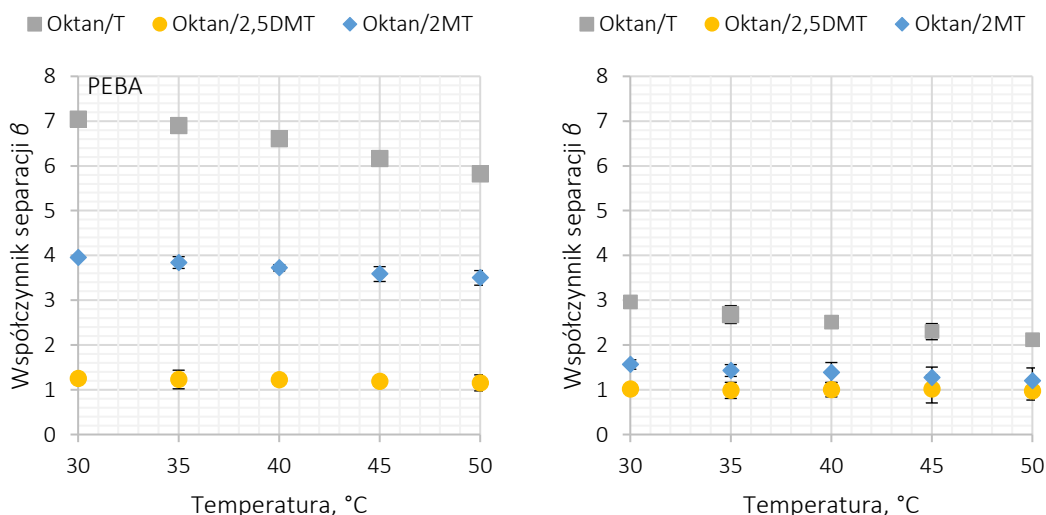
poli(eter-blok-amid)	17,6	7,6	6,8	-	-
poli(dimetylosiloksan)	16,6	1,9	8,0	-	-

<sup>a</sup>wartości wyznaczone dla polimeru PEBAX 2533 [29]

Wraz ze wzrostem temperatury nadawy obserwowano wzrost całkowitego strumienia permeatu dla badanych membran PEBA i PDMS (Rys. 8). Jednocześnie współczynniki separacji 2-metylotiofenu oraz 2,5-dimetylotiofenu obniżały się (Rys. 9).



Rys. 8. Wpływ temperatury na strumień masowy permeatu przez membrany komercyjne – stężenie tiofenu w nadawie równe 0,07% mas., ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa; T – tiofen; 2MT – 2-metylotiofen; 2,5DMT – 2,5-dimetylotiofen



Rys. 9. Wpływ temperatury na współczynnik separacji  $\beta$  – stężenie tiofenów w nadawie równe 0,07% mas., ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa; T – tiofen; 2MT – 2-metylotiofen; 2,5DMT – 2,5-dimetylotiofen



Wartości  $E_{app}$  dla wszystkich komponentów były niższe w przypadku membrany z poli(dimetylosiloksanu) w porównaniu z membraną PEBA, co może być wyjaśnieniem wyższych strumieni masowych permeatu uzyskiwanych w trakcie separacji na membranie z PDMS. Niezależnie od rodzaju polimeru, wartości  $E_{app}$  badanych związków układały się w następującej kolejności:

**$n$ -oktan > 2,5-dimetylotiofen > 2-metylotiofen > tiofen.**

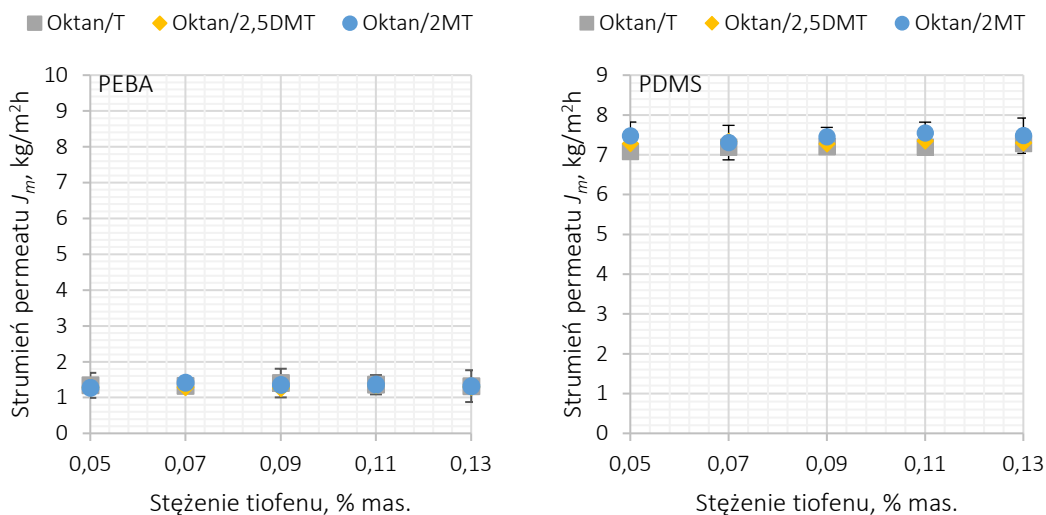
W przypadku obu membran obserwowano zróżnicowanie wartości  $E_{app}$  wyznaczonych dla poszczególnych związków siarki, które wynikały niewątpliwie z różnic w strukturze cząsteczki i związanych z tym różnicach we właściwościach fizyko-chemicznych.

Wartość pozornej energii aktywacji dla tiofenu, niższa w porównaniu z tymi wyznaczonymi dla 2-metylotiofenu i 2,5-dimetylotiofenu, mogą być przyczyną najwyższego strumienia cząstkowego związku siarki w przypadku mieszaniny  $n$ -oktan/tiofen, ponieważ jego transport przez membranę wymagał mniej energii [16, 11]. Może to wyjaśniać najwyższą efektywność separacji uzyskaną w przypadku rozdziału mieszaniny modelowej zawierając tiofen jako przedstawiciela związku siarki. Ponadto najniższa  $E_{app}$  wyznaczona dla tiofenu wyjaśnia najwyższy spadek wartości współczynników separacji  $\beta$  wraz ze wzrostem temperatury nadawy (Rys. 9), która została zaobserwowana dla obu membran.

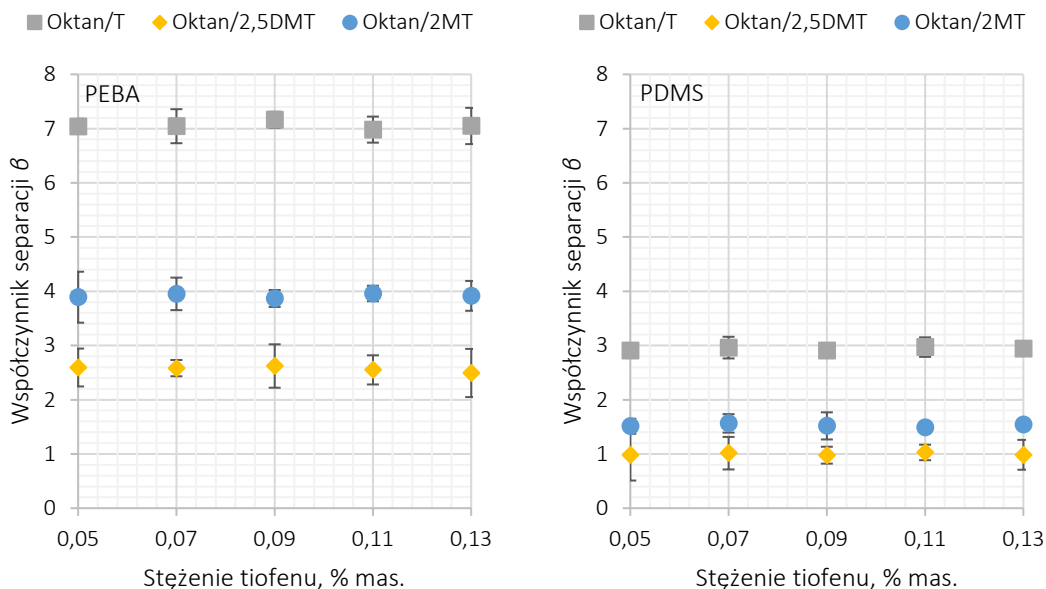
Wyniki dotyczące usuwania 2,5-dimetylotiofenu z  $n$ -oktanu wykazały, że obok parametru rozpuszczalności będącego miarą powinowactwa danego składnika do membrany, na efektywność separacji w bardzo dużym stopniu wpływa także struktura separowanego składnika i jego właściwości fizyko-chemiczne.

Pomimo niewielkich różnic w wartościach parametru odległości  $D_{S-P}$ , świadczących o zbliżonym powinowactwie wszystkich badanych tiofenów do testowanych membran, każdorazowo energia aktywacji dla 2,5-dimetylotiofenu była wyższa w porównaniu z  $E_{app}$  dla tiofenu i 2-metylotiofenu i porównywalna z energią aktywacji transportu  $n$ -oktanu. Zjawisko to można wytłumaczyć biorąc pod uwagę właściwości fizyko-chemiczne przedstawione w Tab. 1 - 2,5-dimetylotiofen i  $n$ -oktan mają podobne prężności par i zbliżone temperatury wrzenia. Z uwagi na fakt, że dla  $n$ -oktanu uzyskano najwyższą energię aktywacji, jego strumień był bardziej wrażliwy na zmiany temperatury w porównaniu ze strumieniami cząstkowymi tiofenu i 2-metylotiofenu [16, 11]. Współczynnik separacji  $\beta$  ulegał w przypadku tych mieszanin obniżeniu (Rys. 10) ze względu na zmianę stosunku strumienia cząstkowego  $n$ -oktanu do strumienia cząstkowego związków siarkoorganicznych [16, 28]. W przypadku 2,5-dimetylotiofenu obserwowany wpływ temperatury na wartość współczynnika separacji był nieznaczny ze względu na podobne wartości  $E_{app}$  transportu 2,5DMT i  $n$ -oktanu przez membrany i zbliżoną „wrażliwość” ich strumieni na zmiany temperatury procesu. Podobne zależności były obserwowane przez inne Ośrodki Badawcze [20, 21, 22, 23, 31].

Zmiana stężenia 2-metylotiofenu i 2,5-dimetylotiofenu, w badanym zakresie nie wpływała na strumień permeatu przez badane membrany PEBA i PDMS (Rys. 10) podobnie jak w przypadku tiofenu. Ponadto, wartości współczynnika separacji  $\beta$  dla obu metylowych pochodnych tiofenu utrzymywały się na praktycznie stałym poziomie (Rys. 11) nie zależnie od stężenia związku siarki w rozdzielanej mieszaninie.



Rys. 10. Wpływ stężenia związków siarkoorganicznych w nadawie na strumień masy permeatu przez membrany komercyjne – temperatura równa 30°C, ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa; T – tiofen; 2MT – 2-metylotiofen; 2,5DMT – 2,5-dimetylotiofen



Rys. 11. Wpływ stężenia związków siarkoorganicznych w nadawie na współczynnik separacji  $\beta$  – temperatura równa 30°C, ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa; T – tiofen; 2MT – 2-metylotiofen; 2,5DMT – 2,5-dimetylotiofen

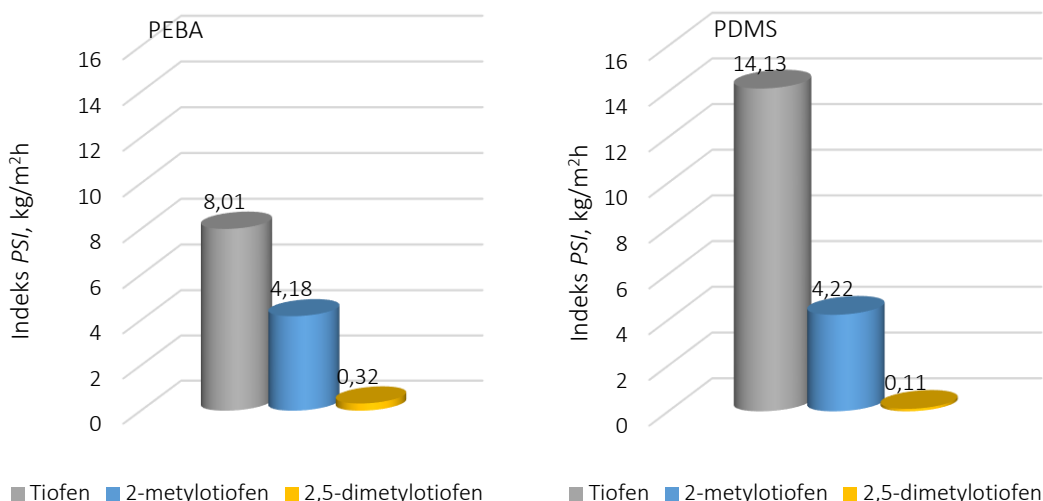
Podobnie jak w przypadku mieszaniny *n*-oktan/tiofen, zjawisko pęcznienia membrany związane było przede wszystkim z obecnością w mieszaninie węglowodoru, a zmiana stężenia związku siarki, niezależnie od jego struktury, nie wpływała w znaczący sposób na całkowity strumień permeatu [26, 13, 16].

Wyniki doświadczalne wykazały, że zarówno membrana PEBA, jak i membrana PDMS, wykazywały najwyższą efektywność w przypadku separacji tiofenu. Wartości współczynników separacji dla badanych mieszanin osiągały najwyższe wartości w trakcie rozdziału mieszaniny *n*-oktan/tiofen i wzrastały w następującej kolejności:

**2,5-dimetylotiofen < 2-metylotiofen < tiofen,**

podczas gdy w przypadku membrany PDMS, w trakcie separacji 2,5-dimetlotiofenu, współczynnik separacji  $\beta$  zbliżony był do jedności (Rys. 11).

Podobnie jak w przypadku jej aplikacji jako wstępnego kryterium doboru membrany, także w przypadku prognozowania efektywności separacji poszczególnych składników teorię parametru rozpuszczalności Hansena ma pewne ograniczenia. Z jednej strony, jak wspomniano na początku rozdziału, można zauważyć, że wartość  $D_{S-P}$  obliczona dla PEBA i *n*-oktanu jest większa w porównaniu z parametrem odległości obliczonym dla układu PDMS-oktan, w związku z czym membrana PEBA powinna wykazywać wyższą selektywność i skuteczność separacji, ponieważ poli(dimetylosiloksan) posiada większe powinowactwo względem węglowodoru niż wybranych trzech przedstawicieli związków siarkoorganicznych. W tym miejscu teoria *HSP* pokrywa się z danymi doświadczalnymi. Z drugiej strony, raczej małe różnice w  $D_{S-P}$  obliczone dla tiofenów i polimerów sugerują, że można je usunąć z taką samą wydajnością. Fakt, że wyniki doświadczalne nie zgadzają się w tym przypadku z teorią Hansena sugeruje, że inne czynniki, takie jak dyfuzja przez membranę, odgrywały dużą rolę podczas separacji. Im bardziej rozgałęziona była struktura związku siarki, tj. im więcej podstawników metylowych posiadał on w cząsteczce, tym bardziej utrudniona była jego dyfuzja, co wpływało na niższy strumień cząstkowy i wyższe energie aktywacji jego transportu. Co więcej, jak wspomniano wcześniej, rodzaj związku siarkoorganicznego nie miał wpływu na strumień cząstkowy *n*-oktanu, co sugeruje, że oddziaływanie węglowódor-polimer również w przypadku membrany PEBA było dominujące pomimo najwyższej wartości parametru odległości  $D_{S-P}$ .



Rys. 12. Wartości indeksu *PSI* dla separacji wybranych pojedynczych związków siarkoorganicznych przy użyciu komercyjnych membran PEBA i PDMS

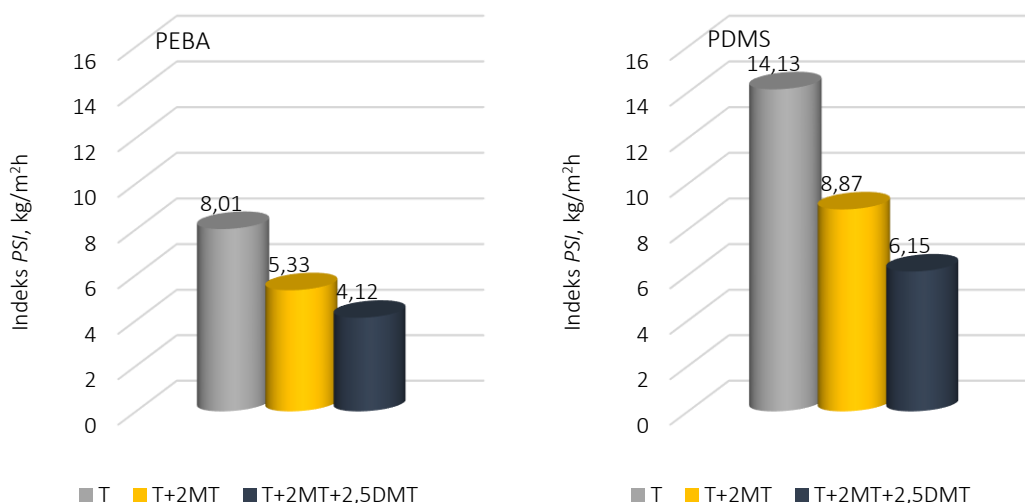
Biorąc pod uwagę wartości perwaporacyjnego indeksu separacji *PSI* (Rys. 12) widać, że po pierwsze tiofen był usuwany z najwyższą efektywnością, a po drugie - był bardziej skutecznie separowany przy użyciu membrany PDMS. Pomimo faktu, że membrana PEBA pozwoliła na uzyskanie wyższych wartości współczynnika separacji  $\beta$ , zastosowanie membrany z warstwą aktywną z PDMS skutkowało wyższym strumieniem masowym permeatu, który w większym stopniu wpływa na wartości indeksu *PSI*. Pozostałe tiofeny, 2-metylotiofen oraz 2,5-dimetylotiofen, były usuwane z mieszaniny binarnej z podobną efektywnością w przypadku obu membran.

### 5.3.2. SEPARACJA MIESZANIN WIELOSKŁADNIKOWYCH

W celu zbadania efektywności współusuwania różnych związków siarkoorganicznych z modelowej benzyny, przeprowadzono separację mieszanin trójskładnikowych *n*-oktan/tiofen/2-metylotiofen (stosunek stężenia tiofen:2-metylotiofen równy 1:1) oraz czteroskładnikowych *n*-oktan/tiofen/2-metylotiofen/2,5-dimetylotiofen (stosunek stężenia tiofen:2-metylotiofen:2,5-dimetylotiofen równy 1:1:1).

Wzrost liczby związków siarki w nadawie z jednego składnika do trzech nie miał wpływu na strumień całkowity permeatu. Wyniki te są w zgodzie z rezultatami uzyskiwanymi dla mieszanin dwuskładnikowych *n*-oktan/związek siarkoorganiczny – niezależnie od struktury tiofenu czy też jego zawartości w separowanej mieszaninie o wielkości strumienia w przypadku obu membran decydowały interakcje pomiędzy polimerem warstwy aktywnej a *n*-oktanem stanowiącym główny składnik modelowej mieszaniny.

Zróżnicowanie form występowania siarki w modelowych mieszaninach miało natomiast wpływ na sumaryczny współczynnik ich separacji, a w konsekwencji – na ogólną efektywność ich usuwania z mieszanin trój- i czteroskładnikowych (Rys. 13). Współczynnik separacji  $\beta$  obniżał się w miarę dodawania do mieszaniny związku siarkoorganicznego o coraz bardziej rozgałęzionej strukturze i był on najniższy w przypadku mieszaniny zawierającej wszystkie trzy rozpatrywane tiofeny. Tendencja spadkowa współczynnika separacji  $\beta$  w przypadku mieszanin wieloskładnikowych odpowiada tendencji zaobserwowanej w trakcie separacji mieszanin binarnych.

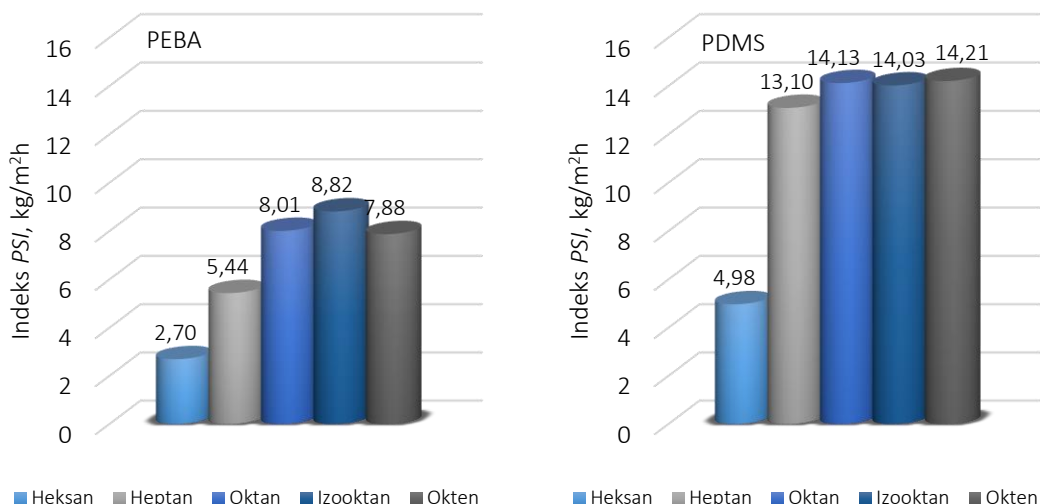


Rys. 13. Efektywność separacji związków siarkoorganicznych z wykorzystaniem badanych membran komercyjnych w zależności od liczby składników w nadawie; temp. 30°C, ciśnienie 100 Pa, stężenie związków siarki – 0,07% mas. (T – tiofen; 2MT – 2-metylotiofen; 2,5DMT – 2,5-dimetylotiofen)

#### 5.4. WPŁYW RÓŻNYCH WĘGLOWODORÓW NA EFEKTYWNOŚĆ SEPARACJI

##### 5.4.1. SEPARACJA BINARNYCH MIESZANIN WĘGLOWODÓR/TIOFEN

Analizując wartości indeksu *PSI* (Rys. 14), obliczone dla wszystkich separowanych mieszanin i obu membran można zauważyć, że niezależnie od rodzaju węglowodoru, separacja tiofenu z użyciem membrany PDMS była bardziej wydajna. Biorąc pod uwagę fakt, że strumień wnosi większy udział w wartości indeksu *PSI*, można wyciągnąć wniosek, że membrana PDMS pozwalała na znacznie większy transport masy, a co za tym idzie – że niezależnie od struktury, badane węglowodory cechowały się większym powinowactwem do poli(dimetylosiloksanu) niż poli(eter-blok-amidu).



Rys. 14. Wartości indeksu  $PSI$  dla separacji wybranych binarnych mieszanin węglowódor/tiofen przy użyciu komercyjnych membran PEBA i PDMS

Typowy dla perwaporacji efekt *trade-off* obserwowano niezależnie od rodzaju węglowodoru - wzrost temperatury nadawy powodował każdorazowo wzrost całkowitego strumienia permeatu, przy jednoczesnym spadku współczynnika separacji  $\beta$ .

Energie aktywacji były niższe dla wszystkich składników w przypadku membrany PDMS w porównaniu z membraną PEBA, co potwierdza wysunięty w oparciu o indeks  $PSI$  wniosek, że membrana PDMS charakteryzowała się większym powinowactwem do typowo występujących w benzynie składników.

Porównując wartości pozornej energii aktywacji wyznaczone dla tiofenu z wartościami  $E_{app}$  obliczonymi dla węglowodorów można stwierdzić, że wybrane membrany były selektywne wobec tiofenu, ponieważ jego transport przez membrany każdorazowo wymagał mniej energii [16, 11, 32].

Wyniki dotyczące usuwania tiofenu z mieszanin binarnych *n*-alkan/tiofen wykazały, że długość łańcucha węglowodorowego ma istotny wpływ na transport konkretnego związku przez membranę. W przypadku obu membran  $E_{app}$  wzrastała w następującej kolejności:

$$n\text{-heksan} < n\text{-heptan} < n\text{-oktan}.$$

Jak można zauważyć, im dłuższy łańcuch węglowodoru, tym więcej energii wymagał jego transport przez membranę. W przypadku membrany PDMS wartość współczynnika separacji  $\beta$  dla mieszaniny *n*-heksan/tiofen była praktycznie stała niezależnie od temperatury nadawy, co można wytłumaczyć zbliżonymi wartościami  $E_{app}$  i podobną „wrażliwością” strumienia tiofenu i *n*-heksanu na zmiany temperatury.

W przypadku mieszanin *n*-alkan/tiofen zaobserwowano efekt sprzęgania pomiędzy strumieniami węglowodorów i związku siarki – cząstkowe strumienie tiofenu, jak również wartości

pozornej energii aktywacji transportu tiofenu w trakcie separacji mieszanin binarnych zawierających różne *n*-alkany różniły się od siebie i wzrastały w następującej kolejności:

$$n\text{-oktan} < n\text{-heptan} < n\text{-heksan}.$$

Alkan o mniejszej liczbie atomów węgla w cząsteczce łatwiej dyfundował do nieporowatej warstwy separacyjnej zmniejszając różnicę pomiędzy wartościami energii aktywacji tiofenu i alkanu [16] [26] [28].

Zaobserwowano również zróżnicowanie wartości energii aktywacji oraz współczynnika separacji  $\beta$  wraz z rozgałęzieniem struktury cząsteczki węglowodoru oraz rodzajem membrany. W przypadku membrany PEBA wartości  $E_{app}$  węglowodorów  $C_8$  uległy zmianie w następującej kolejności:

$$n\text{-oktan} > \text{izooktan} > \text{okten},$$

podczas gdy w przypadku membrany PDMS, zmieniały się one w kolejności:

$$n\text{-oktan} > \text{okten} > \text{izooktan}.$$

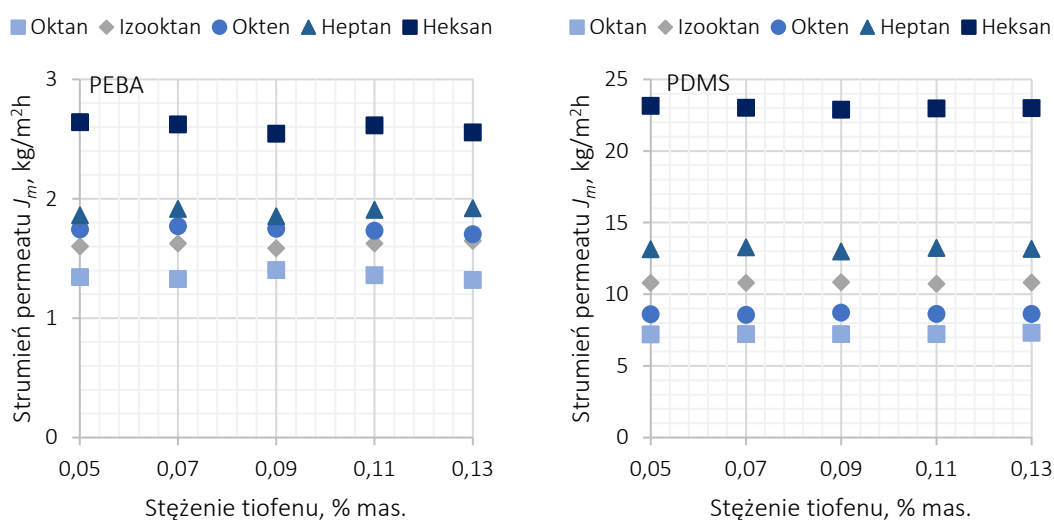
Jak można zauważyć, badane membrany wykazywały różne właściwości transportowe w kontakcie z wybranymi węglowodorami  $C_8$ , co potwierdza, że węglowodory wykazują różne interakcje z różnymi polimerami i ich wpływ powinien być każdorazowo badany osobno bez uogólniania i przyjmowania wyników przedstawionych w literaturze dotyczącej podobnych zagadnień [33].

Tab. 4. Parametry rozpuszczalności Hansena dla wybranych węglowodorów oraz membran i parametr odległości  $D_{S-P}$

	$\delta_d,$ (MPa) <sup>0.5</sup>	$\delta_p,$ (MPa) <sup>0.5</sup>	$\delta_h,$ (MPa) <sup>0.5</sup>	$D_{S-P},$ (MPa) <sup>0.5</sup>	
				PEBA <sup>a</sup>	PDMS
<i>n</i> -heksan	14,9	0,0	0,0	10,5	8,2
<i>n</i> -heptan	15,3	0,0	0,0	10,5	8,3
<i>n</i> -oktan	15,5	0,0	0,0	11,0	8,3
<i>n</i> -okten	15,3	1,0	2,4	8,3	5,7
izooktan	14,2	0,0	0,0	7,9	8,4
tiofen	16,3	10,3	0,8	7,1	11,1
poli(eter-blok-amid)	17,6	7,6	6,8	-	-
poli(dimetylosiloksan)	16,6	1,9	8,0	-	-

Można zauważyć, że wartość  $D_{S-P}$  obliczona dla PEBA i węglowodorów (Tab. 4) są wyższe w porównaniu z parametrami odległości obliczonymi dla układów PDMS-węglowodorów, w związku z czym membrana PEBA powinna wykazywać wyższą selektywność i skuteczność separacji, ponieważ poli(dimetylosiloksan) posiada większe powinowactwo względem węglowodorów niż tiofenu. W tym miejscu teoria *HSP* pokrywa się z obliczonymi w oparciu o dane doświadczalnie wartościami indeksu *PSI*,

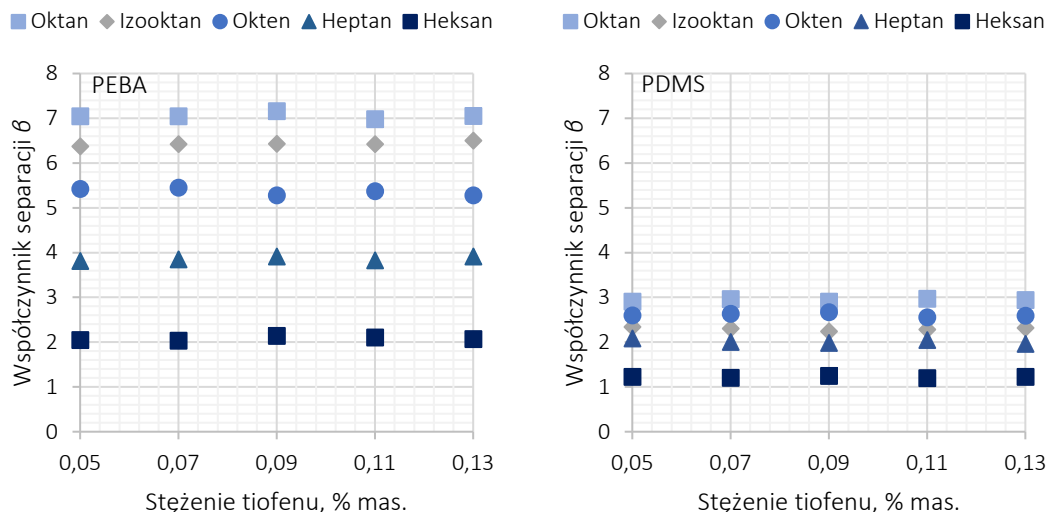
współczynnika separacji  $\beta$  oraz strumieniami permeatu  $J_m$ . Z drugiej strony, raczej małe różnice w  $D_{S-P}$  obliczone dla  $n$ -alkanów, sugerują, że mieszaniny te można separować z porównywalną efektywnością. Fakt, że wyniki doświadczalne nie zgadzają się w tym miejscu z teorią Hansena sugeruje, że inne czynniki, takie jak dyfuzja przez membranę, odgrywały dużą rolę podczas separacji. Im krótszy łańcuch  $n$ -alkanu tym łatwiejsza była jego dyfuzja, co wpływało na wyższy masowy strumień cząstkowy i niższe energie aktywacji jego transportu. Jak wspomniano wcześniej, typ  $n$ -alkanu miał wpływ na transport tiofenu, co sugeruje, że interakcje węglowodór-polimer były dominującymi w przypadku badanych membran PEBA i PDMS.



Rys. 15. Wpływ stężenia tiofenu w nadawie na strumień masowy permeatu – temperatura równa 30°C, ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa

Zmiana stężenia tiofenu w badanym zakresie nie wpływała na strumień permeatu przez badane membrany PEBA i PDMS (Rys. 15) oraz na wartość współczynnika separacji  $\beta$  (Rys. 16) w przypadku żadnego z badanych węglowodorów. Można wysunąć wniosek, że efektywność separacji była determinowana przez interakcje polimer-węglowodór, w związku z czym zmiana stężenia związku siarki nie wpływała w znaczący sposób na całkowity strumień permeatu niezależnie od struktury badanego węglowodoru.



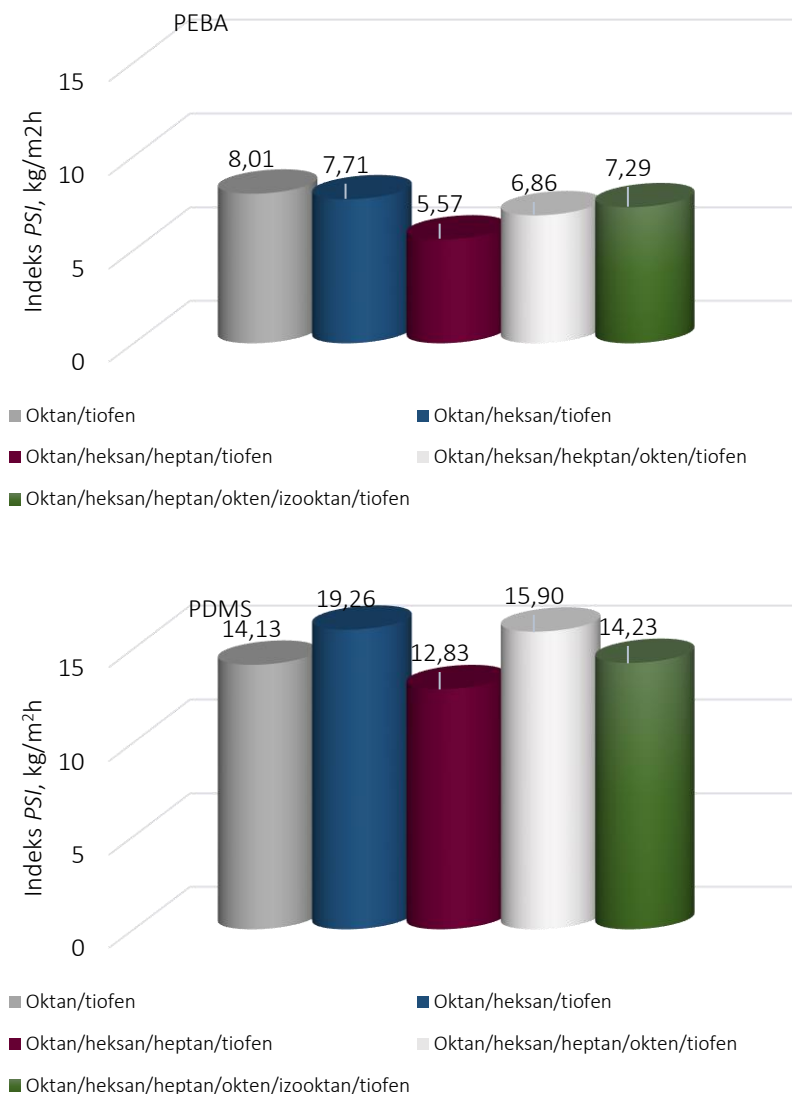


Rys. 16. Wpływ stężenia tiofenu w nadawie na współczynnik separacji  $\beta$  – temperatura równa 30°C, ciśnienie po stronie permeatu równe 100 Pa

#### 5.4.2. SEPARACJA MIESZANIN WIELOSKŁADNIKOWYCH

W celu symulacji procesu odsiarczania rzeczywistej benzyny, przeprowadzono separację mieszanin trójskładnikowych *n*-oktan/*n*-heksan/tiofen (stosunek zawartości *n*-oktan:*n*-heksan równy 1:1), czteroskładnikowych *n*-oktan/*n*-heksan/*n*-heptan/tiofen (stosunek zawartości *n*-oktan:*n*-heksan:*n*-heptan równy 1:1:1), pięcioskładnikowych *n*-oktan/*n*-heksan/*n*-heptan/okten/tiofen (stosunek zawartości *n*-oktan:*n*-heksan:*n*-heptan:okten równy 1:1:1:1) oraz sześćskładnikowych *n*-oktan/*n*-heksan/*n*-heptan/okten/izooktan/tiofen (stosunek zawartości *n*-oktan:*n*-heksan:*n*-heptan:okten:izooktan równy 1:1:1:1:1). Eksperyment ten pozwolił na zweryfikowanie występowania zjawiska sprzęgania się strumieni separowanych składników i jego wpływu na efektywność odsiarczania w procesie perwaporacji.

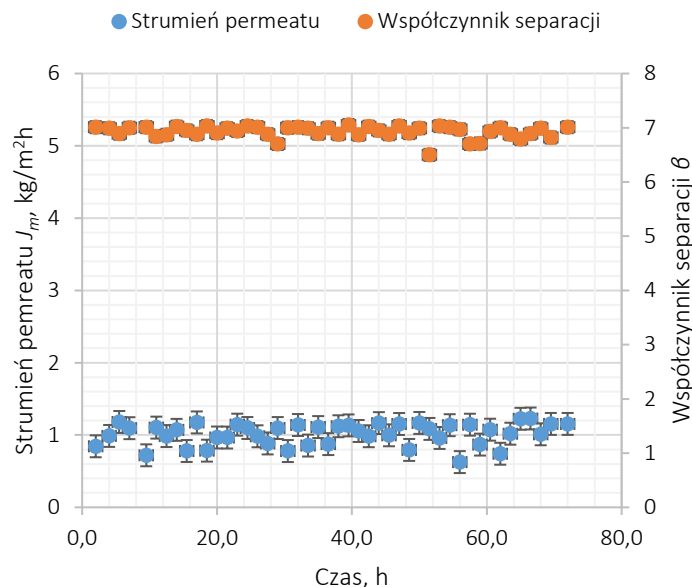
Wzrost liczby węglowodorów w nadawie z jednego składnika do pięciu miał istotny wpływ na strumień całkowity permeatu  $J_m$  oraz współczynnik separacji  $\beta$ . Wyniki te są w zgodzie z rezultatami uzyskiwanymi dla mieszanin dwuskładnikowych węglowódor/tiofen – w zależności od struktury węglowodoru, jego właściwości fizyko-chemicznych oraz powinowactwa względem warstwy separacyjnej badanych membran komercyjnych, wartości indeksu *PSI* przyjmowały zróżnicowane wartości (Rys. 17).



Rys. 17. Efektywność separacji tiofenu z mieszanin modelowych z wykorzystaniem badanych membran komercyjnych w zależności od liczby składników w nadawie; temp. 30°C, ciśnienie 100 Pa, stężenie związków siarki – 0,07% mas.

### 5.5. STABILNOŚĆ MEMBRAN

W celu określenia stabilności właściwości selektywnych i transportowych membran, proces perwaporacji prowadzony był przez 72h. Aby utrzymać stały skład i objętość nadawy w trakcie procesu, odebrany permeat po rozmrożeniu oraz pobraniu próbki do analizy zwracany był do zbiornika nadawy.



Rys. 18. Stabilność właściwości transportowych i separacyjnych membrany PEBA w kontakcie z modelową mieszaniną *n*-oktan/tiofen; temp. 30°C, ciśnienie 100 Pa, stężenie tiofenu – 0,07% mas.

Badanie stabilności membran PEBA wykazało, że w kontakcie z modelową mieszaniną *n*-oktan/tiofen, właściwości separacyjne i transportowe (Rys. 18) nie ulegają pogorszeniu wraz z czasem trwania separacji. Przez 72 h zarówno strumień masowy permeatu  $J_m$ , jak i odpowiadający mu współczynnik separacji  $\beta$  utrzymywały się na stałym poziomie z uwagi na fakt, że poli(eter-*b*-amid) cechuje się bardzo wysoką odpornością na działanie różnego rodzaju związków chemicznych, w tym znajdujących się w separowanej mieszaninie węglowodorów alifatycznych [34]. Podobne rezultaty uzyskali Yu i in. [35], którzy badali stabilność membran wykonanych z poli(eter-*b*-amidu) w kontakcie z mieszaniną modelową *n*-oktan/tiofen. Przygotowane przez nich membrany charakteryzowały się stabilnymi właściwościami transportowymi i separacyjnymi przez 7 dni ciągłej pracy.

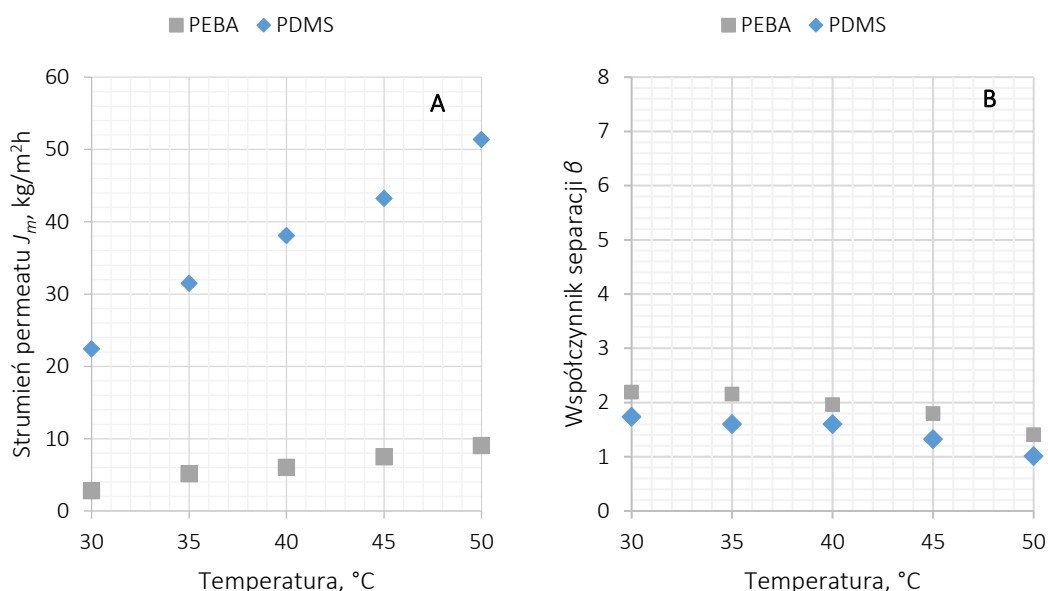
Warto również zaznaczyć, że większość procesów realizowanych z wykorzystaniem membrany z warstwą aktywną z poli(eter-*b*-amidu) przeprowadzona została na jednym kawałku membrany co świadczy o bardzo dużej odporności warstwy selektywnej narażonej na działanie mieszanin organicznych.

## 5.6. ODSIARCZANIE BENZYNY RZECZYWISTEJ

Wyniki badań uzyskane podczas eksperymentów prowadzonych z wykorzystaniem mieszanin modelowych zweryfikowano poprzez zastosowanie procesu perwaporacyjnego odsiarczania benzyny rzeczywistej prowadzonego na membranach PEBA i PDMS. Benzyna została przekazana do badań przez jedną z Rafinerii. W celu określenia stopnia separacji związków siarki obecnych w mieszaninie rzeczywistej, zarówno w nadawie, jak i w permeacie oznaczano zawartość siarki elementarnej, przy czym

oznaczenia te były przeprowadzone w laboratorium zewnętrznym posiadającym odpowiednie uprawnienia oraz sprzęt.

Dane eksperymentalne wykazały, że warstwa selektywna membrany ma bardzo istotny wpływ na separację związków siarkoorganicznych z benzyny rzeczywistej (Rys. 19). Różnice w budowie polimerów membranotwórczych skutkowały zróżnicowaną efektywnością procesu odsiarczania.



Rys. 19. Wpływ temperatury nadawy na strumień permeatu  $J_m$  benzyny rzeczywistej (A) oraz współczynnik separacji  $\beta$  (B); ciśnienie 100 Pa, stężenie siarki – 0,09% mas.

Perwaporacja na membranie PDMS cechowała się znacznie wyższą wydajnością niż proces prowadzony na membranie PEBA. Poli(eter-*b*-amid), zawierający w swej strukturze sztywne krystaliczne segmenty amidowe, był mniej podatny na zjawisko pęcznienia niż PDMS, w związku z czym w trakcie separacji na membranie PEBA uzyskiwano niższy strumień masowy permeatu (Rys. 19A).

W przypadku obu membran, zgodnie z wynikami uzyskiwanymi dla roztworów modelowych, wzrost temperatury procesu powodował wzrost wydajności przy jednoczesnym spadku wartości współczynnika separacji – występowanie zjawiska *trade-off*. Z drugiej strony w przypadku separacji związków siarki z badanej benzyny rzeczywistej uzyskane wartości współczynnika separacji  $\beta$  dla membrany PEBA znacznie odbiegały od wartości uzyskiwanych w trakcie separacji mieszanin modelowych. Może to wynikać z zawartości w benzynie rzeczywistej związków aromatycznych (10% mas.), których wpływ nie został opisany w przypadku rozdziału mieszanin modelowych.

## 6. ZASTOSOWANIE MEMBRAN WYTWORZONYCH SAMODZIELNIE

Membrany zostały przygotowane techniką inwersji faz przez odparowanie rozpuszczalnika. Do wytworzenia membran poli(dimetylosiloksanowych) wykorzystano dostępny komercyjnie

dwuskładnikowy ciekły ELASTOSIL LR 6240 A/B wymieszany zgodnie z zaleceniami producenta w stosunku A:B równym 9:1. Do przygotowania membran z poli(eter-b-amidu) wykorzystano stałe polimery PEBAX 2533 oraz PEBAX 5533, które charakteryzują się różnym stosunkiem bloków polieterowych do bloków poliamidowych. PEBAX 2533, zbudowany w przeważającej części z bloków PE, cechuje się łatwością w obróbce nawet w temperaturze pokojowej. Z kolei PEBAX 5533, zawierający więcej bloków PA, wymaga wysokiej temperatury zarówno na etapie przygotowywania roztworu membranotwórczego, jak i na etapie wylewania membrany, co bardzo utrudniało przeprowadzenie procesu wytwarzania w sposób powtarzalny. Obniżenie się temperatury roztworu skutkowało krystalizacją polimeru w roztworze i jego niehomogenicznością. W związku z powyższym zrezygnowano z wytwarzania membran z czystego polimeru PEBAX 5533. Był on natomiast wykorzystywany w mieszaninie z polimerem PEBAX 2533 w stosunku procentowym 70:30, odpowiednio PEBAX 2533/PEBAX5533. Średnia grubość przygotowanych membran homogenicznych PEBAX 2533, PEBAX 2533/5533 oraz PDMS wynosiły odpowiednio 33,2, 32,6 oraz 59,1  $\mu\text{m}$ .

Podobnie jak w przypadku aplikacji membran komercyjnych, również w trakcie badań z wykorzystaniem przygotowanych membran homogenicznych zaobserwowano zjawisko *trade-off*.

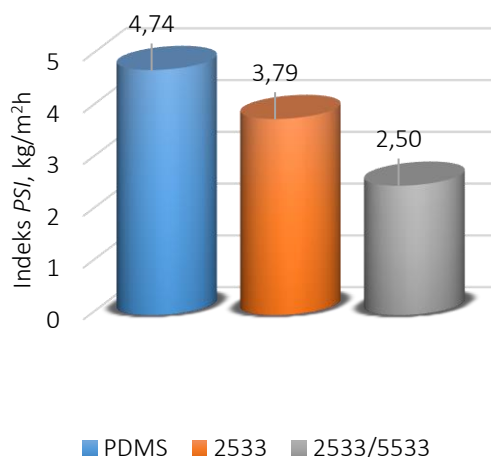
Niższe wartości  $E_{app}$  zarówno dla tiofenu, jak i *n*-oktanu, obliczone dla membrany PDMS w porównaniu z membranami PEBA 2533 oraz PEBA 2533/5533 mogą być przyczyną najwyższego strumienia masowego permeatu a co za tym idzie – najwyższej wydajności uzyskiwanej w trakcie separacji na homogenicznej membranie PDMS z uwagi na fakt, że transport masy przez membranę PDMS wymagał najniższej energii [11]. Z drugiej strony, najwyższa  $E_{app}$  obliczona dla membrany PEBA 2533/5533 w stosunku do membrany PEBA 2533 wynika najprawdopodobniej z obecności w strukturze PEBAXu 5533 większej ilości sztywnych bloków PA.

Również w przypadku membran homogenicznych, zmiana stężenia siarki w badanym zakresie miała znikomy wpływ na wydajność i efektywność procesu. Niezależnie od zawartości tiofenu w nadawie, strumień permeatu oraz współczynnik separacji utrzymywały się na stałym poziomie.

Analizując wartości indeksu *PSI* (Rys. 20) obliczonego dla badanych membran homogenicznych można zauważyć, że efektywność separacji układała się w następującej kolejności:

**PDMS < PEBA 2533 < PEBA 2533/5533**

a membrana z PDMS pozwalała na najbardziej efektywną separację tiofenu z modelowej benzyny. Tak, jak w przypadku membran komercyjnych, pomimo tego, że obie badane membrany PEBA pozwoliły uzyskać wyższe wartości współczynnika  $\beta$ , separacja za pomocą membran PDMS pozwalała na uzyskanie wyższej masowej wydajności nawet pomimo faktu, że przygotowane membrany PDMS charakteryzowały się praktycznie dwukrotnie większą grubością.



Rys. 20. Wartości indeksu *PSI* dla przygotowanych membran homogenicznych

## 7. PODSUMOWANIE

- Wykazano, że membrany komercyjne dostępne w równym stopniu dla wszystkich ośrodków badawczych pozwalają na separację o efektywność porównywalnej z membranami wytwarzanymi samodzielnie przez ośrodki badawcze na potrzeby własnych badań nawet bez stosowania modyfikacji polimerów bądź dodatku wypełniaczy mających poprawić ich właściwości transportowe i selektywność;
- W przypadku separacji mieszanin organiczno-organicznych, efektywność separacji wybranego składnika zależy w dużej mierze nie tylko od jego indywidualnych właściwości fizyko-chemicznych, ale również od właściwości komponentu, który znajduje się w mieszaninie w nadmiarze (węglowodór) z czego wynika, że w przypadku tego typu aplikacji, przy doborze membrany, należy kierować się składem mieszaniny a nie tylko rodzajem usuwanego związku jak to ma miejsce w przypadku zastosowania perwaporacji do usuwania lotnych związków organicznych z roztworów wodnych;
- Wraz ze wzrostem temperatury w przypadku badanych membran zaobserwowano wzrost całkowitego masowego strumienia permeatu przy jednoczesnym obniżeniu się współczynnika separacji  $\beta$ .
- Eksperymenty wykazały, iż w badanym zakresie stężenie tiofenów w separowanych mieszaninach nie miało wpływu na efektywność procesu.
- Przeprowadzone badania dowiodły, że testowane membrany wykazywały różne właściwości transportowe w kontakcie z wybranymi węglowodorami, co potwierdza, że węglowodory wykazują różne interakcje z różnymi polimerami i ich wpływ powinien być każdorazowo badany

osobno bez uogólniania i przyjmowania wyników przedstawionych w literaturze dotyczącej podobnych zagadnień;

- Porównanie wartości indeksu *PSI* wskazuje, że proces przebiega najbardziej efektywnie na membranie z PDMS pomimo niższej wartości współczynnika separacji.
- Zastosowanie membran z polimeru PEBA pozwala na wyższe załężenie permeatu, przy czym strumień masowy jest zdecydowanie niższy w porównaniu z membranami z warstwą aktywną z PDMS.
- Badanie stabilności membran PEBA wykazało, że w kontakcie z modelową mieszaniną *n*-oktan/tiofen, właściwości separacyjne i transportowe nie ulegają pogorszeniu wraz z czasem trwania separacji. Zarówno strumień masowy permeatu, jak i odpowiadający mu współczynnik separacji  $\beta$  utrzymywały się na stałym poziomie.
- Różnice w budowie polimerów skutkowały zróżnicowaną efektywnością procesu odsiarczania rzeczywistej benzyny;
- Wyniki badań uzyskane dla samodzielnie wytworzonych membran homogenicznych typu PDMS i PEBA były porównywalne z wynikami otrzymanymi podczas badań z membranami komercyjnymi opartych o te samo polimery, co pokazuje, że membrany wytworzone w warunkach laboratoryjnych mogą zostać z powodzeniem stosowane do celów badawczych. Niemniej jednak, z uwagi na gorszą wydajność procesu, ich komercyjne zastosowanie jest ekonomicznie nieuzasadnione.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] *Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC.*
- [2] A. Basile, A. Figoli i M. Khayet, *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2015.
- [3] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [4] B. Van der Bruggen i P. Luis, „Pervaporation,” w *Progress in separation and filtration*, E. Tarleton, Red., Academic Press, 2014, pp. 101-153.
- [5] Y. Ong, G. Shi, N. Le, Y. Tang, J. Zuo, S. Nunes i T. Chung, „Recent membrane development for pervaporation processes,” *Progress in Polymer Science*, tom 57, pp. 1-31, 2016.
- [6] A. Kujawska, K. Knozowska, J. Kujawa i W. Kujawski, „Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes,” *Separation and Purification Technology*, tom 159, pp. 68-80, 2016.
- [7] R. Baker, J. Wijmans i Y. Huang, „Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data,” *Journal of Membrane Science*, tom 348, pp. 346-352, 2010.
- [8] R. Santiago, G. Santos i M. Aznar, „UNIQUAC correlation of liquid–liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT–PCM approach,” *Fluid Phase Equilibria*, tom 278, pp. 54-61, 2009.

- [9] J. Prausnitz, R. Lichtenthaler i E. Gomes de Azevedo, „Fugacities in Liquid Mixtures: Excess Functions,” w *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, New Jersey, Prentice Hall PTR, 1999, pp. 287-293.
- [10] P. Luis i B. Van der Bruggen, „The driving force as key element to evaluate the pervaporation performance of multicomponent mixtures,” *Separation and Purification Technology*, tom 148, pp. 94-102, 2015.
- [11] X. Feng i R. Huang, „Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes,” *Journal of Membrane Science*, tom 118, pp. 127-131, 1996.
- [12] C. Hansen, Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook, Second Edition red., CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [13] D. Mitra, „Desulfurization of gasoline by pervaporation,” *Separation & Purification Reviews*, tom 41(2), pp. 91-125, 2012.
- [14] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar i M. Ramakrishna, „Separation of organic–organic mixtures by pervaporation — a review,” *Journal of Membrane Science*, tom 241, pp. 1-21, 2004.
- [15] P. Shao i R. Huang, „Polymeric membrane pervaporation,” *Journal of Membrane Science*, tom 287, pp. 162-179, 2007.
- [16] H. Mortaheb, F. Ghaemmaghami i B. Mokhtarani, „A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation,” *Chemical Engineering Research and Design*, tom 90, pp. 409-432, 2012.
- [17] W. Kujawski, „Perwaporacja,” w *Membrany i membranowe techniki rozdziału*, A. Narębska, Red., Toruń, Wydawnictwo UMK, 1997, pp. 187-227.
- [18] J. Wijmans i R. Baker, „The solution-diffusion model: a review,” *Journal of Membrane Science*, tom 107, pp. 1-21, 1995.
- [19] J. Huang, J. Li, X. Zhan i C. Chen, „A modified solution-diffusion model and its application in the pervaporation separation of alkane/thiophenes mixtures with PDMS membrane,” *Journal of Applied Polymer Science*, tom 110, pp. 3140-3148, 2008.
- [20] C. Zhao, J. Li, R. Qi, J. Chen i Z. Luan, „Pervaporation separation of n-heptane/sulfur species mixtures with polydimethylsiloxane membranes,” *Separation and Purification Technology*, tom 63, pp. 220-225, 2008.
- [21] R. Qi, C. Zhao, J. Li, Y. Wang i S. Zhu, „Removal of thiophenes from n-octane/thiophene mixtures by pervaporation,” *Journal of Membrane Science*, tom 269, pp. 94-100, 2006.
- [22] R. Qi, Y. Wang, J. Chen, J. Li i S. Zhu, „Pervaporative desulfurization of model gasoline with Ag<sub>2</sub>O-filled PDMS membranes,” *Separation and Purification Technology*, tom 57, pp. 170-175, 2007.
- [23] R. Qi, Y. Wang, J. Chen, J. Li i S. Zhu, „Removing thiophenes from n-octane using PDMS–AgY zeolite mixed matrix membranes,” *Journal of Membrane Science*, tom 295, pp. 114-120, 2007.
- [24] Z. Yang, W. Zhang, J. Li i J. Chen, „Polyphosphazene membrane for desulfurization: Selecting poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] for pervaporative removal of thiophene,” *Separation and Purification Technology*, tom 93, pp. 15-24, 2012.
- [25] M. Jain, D. Attarde i S. Gupta, „Removal of thiophene from n-heptane/thiophene mixtures by spiral wound pervaporation module: Modelling, validation and influence of operating conditions,” *Journal of Membrane Science*, tom 490, pp. 328-345, 2015.
- [26] A. Fihri, R. Mahfouz, A. Shahrani, I. Taie i G. Alabedi, „Pervaporative desulfurization of gasoline: A review,” *Chemical Engineering and Processing*, tom 107, pp. 94-105, 2016.
- [27] K. Rychlewska i K. Konieczny, „Pervaporative desulfurization of gasoline-separation of hydrocarbon/thiophene mixtures using polydimethylsiloxane (PDMS)-based membranes,” *Desalination and water treatment*, tom 53, pp. 1246-1254, 2015.
- [28] L. Lin, Y. Zhang i Y. Kong, „Recent advances in sulfur removal from gasoline by pervaporation,” *Fuel*, tom 88, pp. 1799-1809, 2009.
- [29] S. Heitmann, V. Krüger, D. Welz i P. Lutze, „Experimental Investigation of Pervaporation Membranes for Biobutanol Separation,” *Journal of Membrane and Separation Technology*, tom 2, pp. 245-262, 2013.



- [30] J. Wijmans, „Letter to the Editor,” *Journal of Membrane Science*, tom 220, p. 1–3, 2003.
- [31] Z. Yang, Z. Wang, J. Li i J. Chen, „Polyphosphazene membranes with phenoxyyls for enhanced desulfurization,” *RSC Advances*, tom 2, pp. 11432-11437, 2012.
- [32] R. Qi, Y. Wang, J. Li, C. Zhao i S. Zhu, „Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane,” *Journal of Membrane Science*, tom 280, pp. 545-552, 2006.
- [33] M. Jain, D. Attarde i S. Gupta, „Influence of hydrocarbon species on the removal of thiophene from FCC gasoline by using a spiral wound pervaporation module,” *Journal of Membrane Science*, tom 507, pp. 43-54, 2016.
- [34] Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes, tom 1, Weinheim: Wiley-VCH , 2016.
- [35] S. Yu, Z. Jiang, S. Yang, H. Ding, B. Zhou i G. K. , „Highly swelling resistant membranes for model gasoline desulfurization,” *Journal of Membrane Science*, tom 514, pp. 440-449, 2016.