

DIFERENCIÁLNÍ PERMEAMETR URČENÝ K MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI PLYNŮ A PAR ORGANICKÝCH LÁTEK SKRZE PLOCHÉ POLYMERNÍ MEMBRÁNY

LADISLAV HENDRICH, VLADIMÍR HYNEK
a MILAN ŠÍPEK

Ústav fyzikální chemie, Fakulta chemicko-inženýrská,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
hendrich@centrum.cz

Došlo 1.11.04, přijato 19.1.05.

Klíčová slova: diferenciální permeametr, koeficient propustnosti, polymerní membrány

Úvod

Pro výběr vhodné polymerní membrány určené k separaci plynů nebo par je nezbytná znalost jejich transportních vlastností. Predikce transportních vlastností je komplikována anomáliemi v chování polymer – čistá látka nebo trojice polymer – složka 1 – složka 2, zejména pro směsi par při různém stupni sycení. Literárních údajů o těchto vlastnostech je stále nedostatek.

Proto byl zkonstruován nový diferenciální permeametr, který lépe vyhovuje pro stanovení koeficientů propustnosti nejen plynů, ale také nasycených i nenasyčených par a jejich směsí, a u kterého byly realizovány některé úpravy, umožňující měření v širším rozsahu propustností a řízení experimentu počítačem.

Při konstrukci přístroje bylo užito osvědčených prvků z dřívějšího uspořádání¹, zejména použití katarometru s termistorem, integrovaného do výstupního oddělení měřicí cely² a kohoutu V1 (obr. 1) do vstupního oddělení cely, obojí pro snížení deformace signálu vlivem parazitních časových konstant a dopravního zpoždění.

U diferenciální metody jsou páry látky prošlé skrze membránu odváděny nosným plynem s průtokem v k detektoru a pro hustotu difúzního toku látky vzhledem k nehybnému polymeru lze ve stacionárním stavu $J_s(t \rightarrow \infty)$ psát²:

$$J_s = \frac{v \cdot c_s}{A} \quad (1)$$

kde c_s je molární koncentrace dané látky ve stacionárním stavu a A je aktivní plocha membrány. Ve stacionárním

stavu je $J_s = \text{konst.}$, $A = \text{konst.}$ a z toho plyne, že součin $v \cdot c_s$ je rovněž konstantní. Protože platí, že signál čidla je přímo úměrný koncentraci měřené látky, pak ve stacionárním stavu

$$v \cdot u_s = \text{konst.} \quad (2)$$

kde u_s je maximální signál katarometrického čidla ve stacionárním stavu (dále jen *maximální signál*, obrázek 2).

Za předpokladu, že koncentrace látky (plynu nebo par) v membráně je lineární funkcí vnějšího rovnovážného tlaku, lze na základě 1. Fickova zákona při konstantním difúzním koeficientu vyjádřit hustotu difúzního toku J vztahem⁴

$$J = -P \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (3)$$

kde $(\partial p / \partial x)$ je gradient tlaku látky v membráně a P je koeficient propustnosti udávající množství látky prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času při jednotkovém gradientu tlaku. Integrací vztahu (3) za počátečních a okrajových podmínek $p = p_1$ při $x = 0$ a $p = p_2$ při $x = L$ v čase $t \geq 0$ získáme pro stacionární stav vztah:

$$P = \frac{J_s \cdot L}{(p_1 - p_2)} \quad (4)$$

kde p_1 a p_2 jsou stálé rovnovážné tlaky látky po obou stranách membrány ($p_1 > p_2$) a L je tloušťka membrány.

Za podmínek experimentu, kdy předpokládáme na jedné straně polymerní membrány stálou koncentraci měřené látky a na druhé straně při $x = L$ předpokládáme její koncentraci stále nulovou, je $p_2 = 0$. Při stanovení koeficientu propustnosti par je gradient tlaku dán parciálním tlakem par p_v v nosném plynu a ze vztahu (4) plyne, že

$$P = J_s \frac{L}{p_v} \quad (5)$$

Pro diferenciální metodu je hustota difúzního toku ve stacionárním stavu konstantní a dosazením rovnice (1) do rovnice (5) dostaneme

$$P = \frac{v \cdot c_s \cdot L}{A \cdot p_v} \quad (6)$$

Nalezení vztahu mezi koncentrací měřené látky c_s a signálem katarometrického čidla u_s je popsáno v kapitole Kalibrace přístroje.

Experimentální část

Popis přístroje

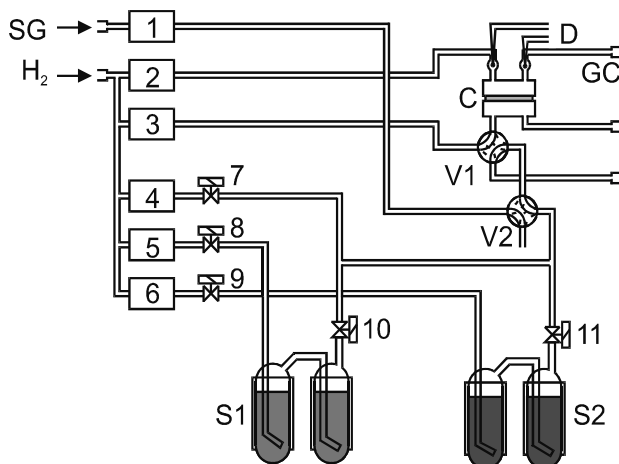
Blok měřicí cely

Blok měřicí cely byl konstruován⁵ ve spolupráci s firmou MIKROPUR s.r.o., kde byla cela také vyrobena.

Hlavním cílem při konstrukci nové měřicí cely bylo snížení vlivu parazitních rušivých vlivů na stabilitu signálu katarometrického čidla při zachování nízkých časových konstant a dopravních zpoždění. Proto bylo osvědčené pístové uspořádání² nahrazeno kompaktním nerezovým blokem, děleným v úrovni membrány na část vstupní, sdruženou s ventilem V1 (obrázek 1) a část výstupní, která obsahuje katarometrické čidlo indikující koncentraci permeátu v nosném plynu¹. Hlavním důvodem k těmto změnám bylo to, aby umístění obou termistorů, referenčního i měřicího, bylo dokonale shodné vzhledem k toku nosného plynu. Tím bylo dosaženo podstatného snížení změn výstupního signálu vlivem změn průtoku a teploty přicházejícího nosného plynu.

Detektorová část je opatřena termostatovacím pláštěm spojeným s vnějším okruhem kapalinového kryotermostatu. Membrána o průměru 45 mm je fixována na detektorové části tak, aby po vložení mohla být vizuálně kontrolována. Účinná plocha membrány, 10 cm², je určena vnitřním průměrem nerezového přídržného kroužku a jediným O-kroužkem je těsněna jedna strana membrány proti druhé i proti exteriéru. Ventil V1 je součástí měřicí cely z důvodu minimalizace dopravního zpoždění při výměně nosného plynu za měřený plyn. Je ovládán elektromotorem bez reverzace přes odpruženou ojnici. Toto řešení umožňuje dostatečně rychle měnit polohu kohoutu bez tlakových rázů a rušivých elektrických pulzů. Počítač komunikuje s elektromotorem pomocí dvou bitů digitálního výstupu a polohu ventilu V1 kontroluje pomocí dvou bitů digitálního vstupu, spojených s elektromechanickými (koncovými) spínači.

Blok měřicí cely je umístěn ve skříni rozdělené na dvě oddělení, která jsou termostatována na teploty o 1 až 4 °C vyšší než je teplota měřicí cely. V této skříni je umístěna i saturační jednotka a trubice, kudy jsou vedeny



Obr. 1. Schéma diferenciálního permeamtru; SG – měřený plyn, H₂ – nosný plyn (vodík), C – měřicí ceta, GC – plynový chromatograf, V1 a V2 – čtyřcestné ventily, S1 a S2 – saturátory, 1 až 6 – regulátory průtoku, 7 až 11 – elektromagnetické ventily, D – tepelně-vodivostní detektor

zejména nasycené páry, aby bylo vyloučeno riziko kondenzace par při nižších okolních teplotách.

Rozvod plynu, stabilizátory, saturátory

Jako nosný plyn je použit vodík, jehož vysoká tepelná vodivost je výhodná při použití katarometrického čidla. Vodík se přivádí do přístroje pod tlakem o 60–120 kPa vyšším, než je atmosférický tlak. Na vstupu se rozděluje do pěti větví (obr. 1).

Průtok vodíku ve všech větvích je stabilizován elektronickými stabilizátory 306 KA/RA firmy THEVIA s.r.o. Z výstupu prvního stabilizátoru je vodík veden do detektorového oddělení měřicí cely, z druhého do kohoutu V1, odkud při jeho klidové poloze proudí do vstupní části měřicí cely, při poloze „experiment“ do přímého výstupu. Dále je vodík veden do saturační jednotky. Měřený plyn je do kohoutu V1 veden rovněž přes elektronický stabilizátor průtoku. Všechny plyny přiváděné do bloku měřicí cely jsou termostatovány kapalinou z vnějšího okruhu kryotermostatu. Aby se zabránilo vzniku tlakového rozdílu na membráně, jsou výstupy plynů z cely a z kohoutu V1 vedeny krátkými trubicemi do společné vyrovnávací nádržky, odkud jsou odsávány. Všechny přívody plynů před měřicí celou, kde je tlak byt' jen nepatrně vyšší než atmosférický, jsou kovové (nerezová ocel nebo měď).

Pro měření propustnosti par je třeba nasytit nosný plyn (vodík) parami na požadovaný stupeň sycení. Místo dvou jednostupňových saturátorů řazených za sebou u staršího permeamtru² bylo použito jednoho dvoustupňového nebo třístupňového saturátoru⁶. Jeden saturátor se může naplnit přibližně 50 cm³ kapaliny. Objemy parních prostorů saturátorů musí být voleny tak, aby nedocházelo ke strhávání kapek, výška každého stupně saturátoru musí být alespoň 3 cm, saturátory byly úspěšně odzkoušeny pro průtoky od 5 do 100 cm³ min⁻¹. Saturátory jsou vybaveny termostatovacími plášti a zapojeny do vnějšího okruhu kryotermostatu, stejně jako měřicí ceta.

Saturační jednotka má tři větve. Dvě obsahují saturátory a třetí slouží k přimíchávání čistého vodíku k vodíku nasycenému parami a tímto způsobem se na výstupu saturační jednotky vytvářejí páry o daném stupni sycení. Dvě saturační větve slouží k tomu, aby mohly být měněny měřené páry bez demontáže saturátorů a k přípravě binárních směsí par (nasycených i nenasyčených)^{7,8}.

Elektronická část přístroje

Elektronické obvody pro napájení a zesílení výstupu katarometrického Wheatstoneova mostu byly s nepatrnými úpravami převzaty z předcházejícího přístroje². Termistory (firmy BETATHERM) použitelné do 150 °C jsou zapojeny v sousedních větvích Wheatstoneova mostu, jehož napájecí proud je stabilizován tak, aby byl udržován konstantní součet celkového proudu mostu a proudu referenčním termistorem. Tento způsob stabilizace potlačuje zpětný vliv změn odporu a tím pak i proudu měřicího termistoru na referenční termistor a zlepšuje stabilitu výstupního signálu, čímž se zrychluje odezva katarometru. Wheatstoneův most se vyvažuje potenciometrem, jehož začátek

a konec jsou zapojeny každý do jedné větve mostu a jezdec je přes snímací odpor celkového proudu mostu připojen k záporné větvi napájecího zdroje. To umožňuje vyvážit most nastavením proudů (teplot) v obou větvích mostu podle minima změny výstupního signálu vyvolané změnou napájecího proudu mostu. Nulové napětí na výstupu zesilovače se pak nastaví nezávisle na rovnováze mostu přičtením napětí v neinvertující větvi diferenčního zesilovače.

Komunikace permeamtru s počítačem, programové vybavení

Pro komunikaci počítače s analogovými a digitálními vstupy a výstupy permeamtru slouží univerzální měřicí karta PCA 1408AS firmy TEDIA spol. s r. o. Z karty jsou využívány 14-bitový A/D převodník s osmi vstupy s programovaným zesílením, dva 12-bitové D/A převodníky s rozsahem 0 až +5 V, 2 bity digitálního vstupu a 7 bitů digitálního výstupu.

Frekvence vzorkování je nastavitelná až do 3 kHz pro každý z 8 měřicích kanálů. Základní rozsah A/D převodníku je ± 5 V, zesílení vstupů je opět programovatelné samostatně pro každý kanál, je možno zvolit zesílení 0,5x, 1x, 2x, 4x, 5x, 8x, 16x, 50x. Možnosti měnit zesílení je využíváno jen u výstupu katarometru, protože jeho výstupní napětí se může měnit ve velkém rozsahu.

Při experimentu jsou počítačem sledovány tyto analogové vstupy – průtok vodíku detektorem, průtok vodíku dolní částí cely (pro nastavení nulové linie), průtok měřeného plynu, průtok vodíku prvním saturátorem, průtok vodíku pro získávání nenasycených par, průtok vodíku druhým saturátorem, teplota měřicí cely, výstup katarometrického detektoru. Zároveň jsou počítačem nastavovány hodnoty následujících analogových výstupů – průtok vodíku pro snížení sytění par a průtok vodíku saturátorem (prvním nebo druhým).

Podle hodnoty digitálních vstupů počítač kontroluje polohu páky ventilu V1 a digitální výstupy slouží k ovládání nastavení polohy páky ventilu V1, řízení saturátorů počítačem, otevření prvního nebo druhého saturátoru a otevření vodíku pro přípravu nenasycených par.

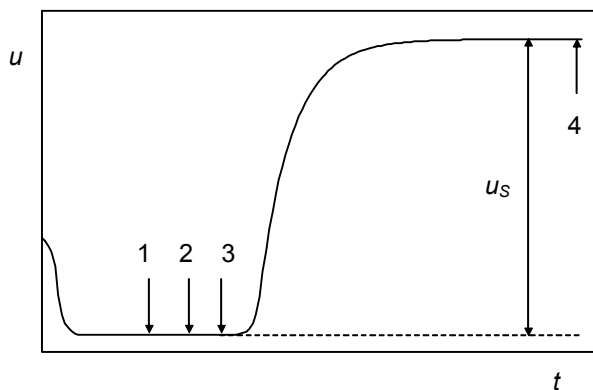
Řídicí program byl vytvořen v programu LabVIEW™ 5.0 firmy National Instruments™. Úkolem programového vybavení je pravidelné sledování parametrů, které mají rozhodující vliv na výsledek měření a zápis některých z nich do souborů pro pozdější matematické zpracování. Další část programového vybavení slouží k automatickému řízení experimentu.

Nejdůležitější proměnnou veličinou je signál katarometrického čidla. Tento signál je sledován ve dvou režimech: „nulová linie“ a „experiment“ (obr. 2). Řídicí program lze schématicky rozdělit takto:

- Páka kohoutu V1 se nastaví do polohy „nulová linie“, průtok vodíku přes saturátory se uzavře. Sledujeme průběh nulové linie a hodnoty ostatních parametrů pokusu. Kritériem stability signálu při „nulové linii“ je dostatečný časový interval od začátku měření

a dostatečně malý rozdíl průměrů signálů porovnávaných v určeném časovém intervalu, dále pak stabilita teploty a průtoků plynů.

- Jakmile jsou hodnoty parametrů v požadovaných mezích a „nulová linie“ je dostatečně stabilní, dojde k otevření některých elektromagnetických ventilů tak, aby vodík protékal těmi saturátory, jejichž páry chceme měřit.
- Po ustálení průtoků a vytlačení vzduchu ze saturátorů počítač spustí pokus, tj. nastaví kohout V1 do polohy „experiment“. Při pokusu zaznamenáváme čas, signál, teplotu, průtok vodíku detektorem a průtok měřených par. Během pokusu je možno měnit periodu vzorkování všech analogových vstupů, jejich zesílení, názvy souborů, do kterých se запиší data, kritéria pro stabilitu nulové linie i počet měření s daným vzorkovým plynem (párou).
- Jakmile se dosáhlo ustáleného stavu (kritéria jsou stejná jako pro „nulovou linii“), program se vrací zpět k prvnímu bodu, naměřená data se zpracují a uloží. Pokud nejsou nastaveny údaje pro další pokus, pak program v tomto místě končí. Jednotlivé fáze měření jsou vidět na obr. 2.



Obr. 2. Závislost signálu na čase u diferenciální metody; 1 – ustálená nulová linie, 2 – nastavení průtoků přes saturátory, 3 – nastavení páky ventilu V1 do polohy „experiment“, 4 – přestavení ventilu V1 do polohy „nulová linie“, u_s – maximální signál katarometrického detektoru v ustáleném stavu (dále jen „maximální signál“)

Testování přístroje a kalibrace

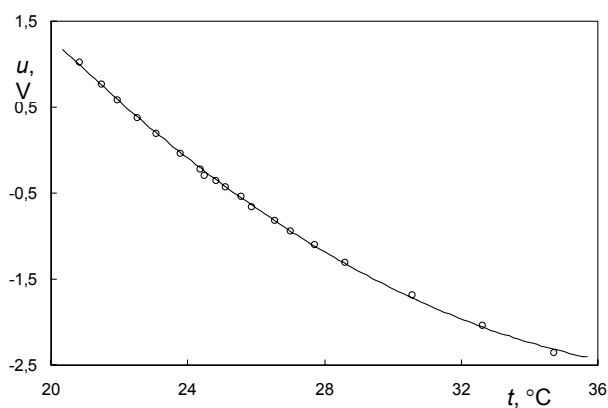
Aby permeametr poskytoval spolehlivé výsledky, je třeba otestovat vliv několika nejdůležitějších parazitních dějů na stabilitu signálu a hodnotu u_s . Z rušivých dějů, které mohou mít rozhodující vliv na stabilitu signálu, byly testovány:

- teplota měřicí cely
- průtok nosného plynu (vodíku) detektorem
- teplota vzduchu v okolí katarometrického detektoru
- teplota vzduchu v okolí vstupního kohoutu V1.

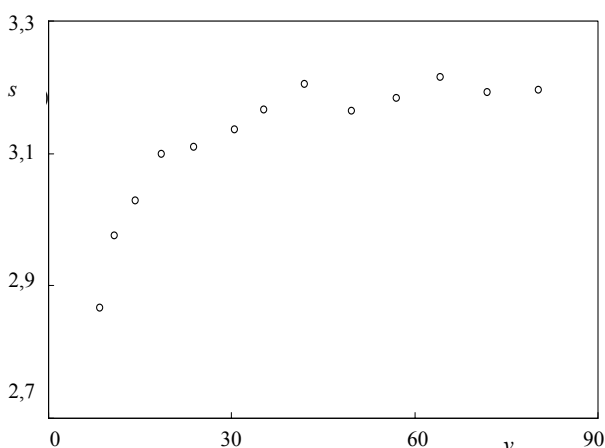
Hodnota u_S může záviset na použitém průtoku nosného plynu katarometrickým detektorem, proto se ověřuje, zda v daných podmínkách, v souladu s rovnicí (2), zůstává konstantní součin maximálního signálu a průtoku vodíku detektorem.

Testování vlivu teploty měřicí cely

Při měření nulové linie byl sledován signál katarometrického detektoru a signál převodníku teploty (čidlem teploty je tenkovrstvý platinový odporový teploměr Pt1000) a porovnáván s teplotou vodní lázně termostatu. Průtok vodíku na obou stranách membrány byl $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Se zvyšující se teplotou klesá signál katarometrického čidla. Ustálení nulové linie při změně teploty o $0,5 \text{ K}$ trvá asi 15 min. Při zvýšení teploty o $0,003 \text{ K}$ klesne hodnota signálu katarometrického čidla zhruba o 1 mV .



Obr. 3. Závislost signálu katarometrického čidla na teplotě vodního termostatu



Obr. 4. Závislost součinu průtoku vodíku detektorem s ($\text{mV cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a maximálního signálu na průtoku vodíku detektorem v ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

Testování vlivu průtoku vodíku detektorem na hodnotu maximálního signálu

Vliv změny průtoku vodíku v rozmezí od 5 do $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ na stabilitu nulové linie byl zanedbatelný, přibližně $-0,2 \text{ mV min cm}^{-3}$. Vliv změny průtoku vodíku na druhé straně membrány byl neměřitelně malý.

Zvyšováním průtoku vodíku detektorovým oddělením cely se zředí permeát a maximální signál musí klesat. V ideálním případě, podle rovnice (2), by mělo platit, že součin maximálního signálu a průtoku vodíku detektorem je konstantní. Odchylky od ideálního stavu mohou být způsobeny na vstupní straně membrány tím, že není udržena dostatečná koncentrace měřeného plynu (stupeň nasycení vodíku měřenou parou) a na výstupní straně tím, že koncentrace permeátu není nulová. Z naměřených dat je vidět, že průtok měřeného plynu (páry) i průtok vodíku detektorem budou muset být alespoň $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Menší průtoky se mohou použít u málo propustných membrán, aby se dosáhlo většího maximálního signálu.

Testování vlivu teploty vzduchu v okolí detektoru a v okolí vstupního kohoutu V1

Teploty vzduchu stabilizované pomocí vzdušných termostátů v okolí katarometrického detektoru a v okolí vstupního kohoutu V1 byly nastavovány v rozsahu 26°C až 29°C . Teplota bloku měřicí cely byla 25°C a průtoky vodíku i měřeného plynu $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Za těchto experimentálních podmínek a v tomto rozsahu teplot nebyl vliv změny teplot na signál katarometrického čidla měřitelný. Okolí bloku měřicí cely musí být termostatováno na vyšší teplotu než blok měřicí cely, aby se zabránilo kondenzaci par měřených látek, což hrozí zvláště u nasycených par.

Kalibrace přístroje

Kalibrace přístroje znamená najít vztah mezi signálem katarometrického čidla permeamtru a koncentrací měřené látky v proudu vodíku vystupujícího z cely.

Nejdříve byl kalibrován chromatograf a zjištěn vztah mezi látkovým množstvím měřené látky n a plochou píku chromatogramu A_p :

$$n = k_{CH} \cdot A_p \quad (7)$$

Páry měřených látek byly do chromatografu dávkovány pomocí šesticestného ventilu se smyčkou o objemu 1 cm^3 .

Poté byla nalezena závislost mezi maximálním signálem permeamtru a plochou píku na chromatogramu. Spojením těchto dvou předchozích kalibrací byl získán vztah mezi koncentrací měřeného plynu na výstupu z cely a maximálním signálem.

$$c_S = k_{per} \cdot u_S \quad (8)$$

Výsledky a diskuse

Při odvozování vztahů pro výpočet koeficientu propustnosti jsme při přechodu od rovnice (4) k rovnici (5)

předpokládali, že gradient tlaku je dán parciálním tlakem par nebo plynu p_V v nosném plynu. Jinak řečeno jsme předpokládali, že měřený plyn membránou prochází tak málo, že jeho koncentrace je stejná na vstupu do cely jako na jejím výstupu. V detektorové části cely jsme předpokládali, že membrána je stále ve styku s čistým vodíkem a z cely odchází prakticky čistý vodík. V tomto případě pak platí, že se změnou průtoku vodíku detektorem zůstává konstantní součin průtoku vodíku detektorem a maximálního signálu (2). Nenulový signál na detektoru znamená, že z horní části cely neodchází čistý vodík. Pokud vyjdeme ze stavové rovnice ideálního plynu, pak pro tlak měřené látky při $x = L$ dostáváme

$$p_2 = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = c \cdot R \cdot T \quad (9)$$

Dosazením za c z rovnice (8) dostaneme rovnici pro výpočet parciálního tlaku měřené látky v nosném plynu na výstupu z cely

$$p_2 = u_S \cdot k_{per} \cdot R \cdot T \quad (10)$$

Na následujícím grafu však je vidět, že průtok nosného plynu může značně ovlivnit naměřené koeficienty propustnosti, zvláště při měření propustnosti látky s malou tenzí skrze membránu s vysokou propustností. Proto nemůžeme považovat střední koncentraci látky na straně permeátu (výstupu do detektoru) za nulovou. Protože membrána nepředstavuje v ustáleném stavu zádrž měřených par, musí být o stejnou hodnotu (p_2) zmenšena koncentrace retentátu, pokud je průtok stejný na obou stranách membrány. Rozdíl tlaku, který je hnací silou permeace, je pak

$$p_{kor} = p_V - p_2 \cdot f \quad (11)$$

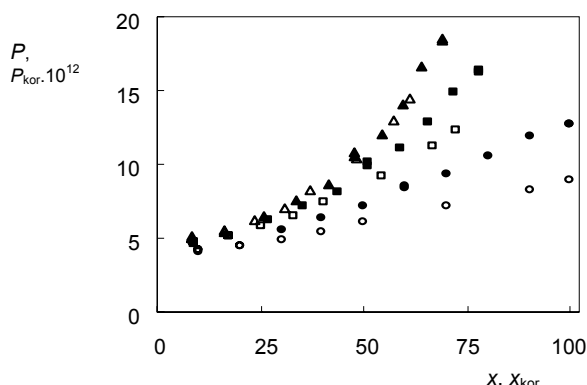
kde faktor f se může pohybovat v rozmezí od nuly do dvou a jeho velikost závisí na experimentálním uspořádání. Přesnou velikost tohoto faktoru můžeme stanovit ze závislosti koeficientu propustnosti na průtoku vodíku detektorem. Jeho vliv na koeficienty propustnosti je také ukázán v následujícím grafu. Spojením rovnic (11), (10) a $p_V = x_i \cdot p_i^\ominus$ dostaneme

$$x_{kor} = x_i - \frac{u_S \cdot k_{per} \cdot R \cdot T \cdot f}{p_i^\ominus} \quad (12)$$

a vztah (6) přejde na

$$P_{kor} = \frac{v \cdot u_S \cdot k_{per} \cdot L}{A \cdot x_{kor} \cdot p_i^\ominus} \quad (13)$$

Např. při měření koeficientu propustnosti par toluenu s parciálním tlakem toluenu rovným 50 % tenze par toluenu skrze polyether-blok-polyamidovou membránu a při průtoku vodíku detektorem 50 ml min⁻¹ je na výstupu z cely koncentrace par toluenu přibližně 13 % tenze par



Obr. 5. Závislost koeficientu propustnosti toluenu P (P_{kor}) (mol/m s Pa) na stupni syčení par toluenu x (x_{kor}) (%) pro polyether-blok-polyamidovou membránu, pro průtoky vodíku detektorem 50 cm³ min⁻¹ a 90 cm³ min⁻¹ a pro různě velkou korekci dle rovnice (13); $\circ$ $v = 50$ ml min⁻¹ a $f = 0$, $\square$ $v = 50$ ml min⁻¹ a $f = 1$, Δ $v = 50$ ml min⁻¹ a $f = 1,4$, $\bullet$ $v = 90$ ml min⁻¹ a $f = 0$, $\blacksquare$ $v = 90$ ml min⁻¹ a $f = 1$, $\blacktriangle$ $v = 90$ ml min⁻¹ a $f = 1,4$

toluenu. A to je hodnota, kterou už nejde zanedbat proti koncentraci par vstupujících do cely a proto budou nutné relativně velké korekce. Na obr. 5 je ukázán vliv korekce dle rovnice (13). Pro $f = 0$ není použito žádné korekce. Při korekci $f = 1$ snižujeme hnací sílu (rozdíl parciálních tlaků par mezi jednou a druhou stranou membrány) právě o koncentraci par toluenu na výstupu z horní části cely. Pro $f = 1$ jsou vypočtené koeficienty propustnosti méně závislé na průtoku nosného plynu, ale ještě stále nejsou na tomto průtoku nezávislé. Proto jsou v grafu body pro $f = 1,4$, kdy vypočtené koeficienty propustnosti na průtoku nosného plynu nezávislejší.

Při odhadu chyby měření se vycházelo z rovnice (6). Relativní chyba koeficientu propustnosti je rovna součtu následujících relativních chyb:

- Průtoku vodíku detektorem – Absolutní chyba v průtoku vodíku detektorem je asi 0,2 cm³ min⁻¹, což znamená relativní chybu 2,0 % až 0,2 % pro průtoky vodíku detektorem 10 cm³ min⁻¹ až 90 cm³ min⁻¹.
- Maximálního signálu – Tady je absolutní chyba přibližně 2 mV, což znamená relativní chybu 10 % až 0,04 % pro maximální signály 20 mV až 5 V.
- Konstanty k_{per} – Relativní chyby kalibračních konstant dosahují hodnot do 20 %.
- Tloušťky membrány – Vzorky membrán nemají po celé ploše stejnou tloušťku a relativní chyba v tloušťce membrány je 2 %.
- Stupně syčení par – Největších chyb se dopouštíme u nízkých syčení par organických látek, relativní chyby stupně syčení par se pohybují v rozmezí 5 % až 0,5 %.
- Plochy membrány a tenze par čistých látek – Tyto chyby jsou v porovnání s předcházejícími zanedbatelné a dále nebudou uvažovány.

Závěr

- Provedené testy přístroje a naměřené výsledky ukazují:
- U nového permeamtru se podařilo snížit vlivy teploty a průtoku nosného plynu na stabilitu signálu katarometru.
 - Výhoda řízení permeamtru počítačem spočívá v možnosti předprogramování experimentů. Měření je produktivnější a látky v saturátorech vydrží déle bez doplnění.
 - Je patrné, že pro dosažení stavu, kdy hodnoty koeficientu propustnosti nezávisí na průtoku vodíku detektorem, je nutné použít korekci gradientu tlaku.
 - Průtoky je možno měnit v rozsahu od $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (při menších průtocích je velká relativní chyba průtoku) do $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (maximální průtok regulátorem).
 - Zesílení signálu je možné volit tak, že rozsah A/D převodníku je $\pm 0,1 \text{ V}$ až $\pm 10 \text{ V}$ (rozlišení vždy 14 bitů). Zmenšení průtoku vodíku detektorem vede ke zvýšení maximálního signálu, což umožňuje měřit i málo propustné membrány.
 - Měření lze provádět při 10°C až 50°C .
 - Mohou být měřeny membrány o celkové tloušťce $30 \mu\text{m}$ (slabší membrány se příliš prohýbají) až 1 mm (maximální tloušťka membrány vyplývající z konstrukce cely).
 - Stupeň nasycení vodíku organickými parami se pohybuje v rozmezí 10% (nastavení menších stupňů nasycení je velmi nepřesné) až 90% (riziko kondenzace par).
 - Naměřené koeficienty propustnosti dosahují hodnot zhruba $10^{-11} \text{ mol m}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ až $10^{-15} \text{ mol m}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 104030388 a MSM 6046137307.

Seznam symbolů

A	plocha membrány, $A=10 \text{ cm}^2$, m^2
A_P	plocha píku na chromatogramu, V s
c, c_S	látková koncentrace, látková koncentrace ve stac. stavu, mol m^{-3}
f	koeficient z rovnice (11), 1
J	hustota molárního difúzního toku látky, $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
J_S	hustota molárního difúzního toku látky ve stacionárním stavu, $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
k_{CH}	konstanta z rovnice (7), $\text{mol V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{per}	konstanta z rovnice (8), $\text{mol m}^{-3} \text{ V}^{-1}$
L	tloušťka membrány, m
n	látkové množství, mol
P	koeficient propustnosti, $\text{mol m}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$
p	tlak, Pa
p_{kor}	rozdíl tlaku po korekci zodpovědný za permeaci, Pa

p_1, p_2	tlaky měřené látky na horní a dolní straně membrány, Pa
P_{kor}	korigovaný koeficient propustnosti, $\text{mol m}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$
p^θ	parciální tlak par při teplotě saturátoru, Pa
p_V	parciální tlak par nebo plynu, Pa
R	univerzální plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
s	součin průtoku vodíku detektorem a maximálního signálu, $\text{V m}^3 \text{ s}^{-1}$
t	čas, s
T	teplota (saturátorů a cely), K
u	napěťový signál, V
u_S	napěťový signál ve stacionárním stavu, V
v	průtok vodíku detektorem (horní částí cely), $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
V	objem detektorové části cely, m^3
x	prostorová souřadnice, m
x_i	stupeň nasycení nosného plynu měřenou látkou i , 1
x_{kor}	stupeň nasycení nosného plynu měřenou látkou i po korekci, 1

LITERATURA

1. Yasuda H., Rosengren K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 2839 (1970).
2. Hynek V., Šípek M.: *Chem. Listy* 90, 938 (1996).
3. Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford 1975.
4. Crank J., Park G. S.: *Diffusion in Polymers*. Academic Press, London 1968.
5. Hendrich L., Hynek V.: *Konference Termodynamika 2001, Mlýn Brejlov u Týnce nad Sázavou, 13.–14. září 2001*, Sborník příspěvků, CD-ROM (bez editora). VŠCHT Praha, 2001.
6. Hovorka Š., Dohnal V.: *J. Chem. Eng. Data* 42, 924 (1997).
7. Bohatá K.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2001.
8. Friess K., Šípek M., Hynek V., Sysel P., Šindelář V.: *Ropa, uhlie, plyn a petrochemia* 42, 37 (2000).

L. Hendrich, V. Hynek, and M. Šípek (*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Differential Measurement of Permeability of Gases and Organic Vapors through Flat Polymer Membranes**

A new type of differential measurement of permeability was described. The influence of temperature changes and flow rates on the accuracy of permeability measurement were tested and the device was calibrated by gas chromatography. The dependence of measured permeability coefficients on the flow rate of a carrier gas was investigated and a correction for elimination of the flow rate effect was proposed.