

Optimalizace procesu regenerace tetramethylamoniumhydroxidu elektroforetickou metodou

The Optimization of Tetramethylammonium Hydroxide Recovery
Using the Electrophoretic Method

Bc. Vladislav Myška

Diplomová práce
2012

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Vladislav MYŠKA
Osobní číslo: A10849
Studijní program: N 3902 Inženýrská informatika
Studijní obor: Automatické řízení a informatika

Téma práce: Optimalizace procesu regenerace
tetrametylamoniumhydroxidu elektroforetickou
metodou

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární studii, týkající se recyklace tetrametylamoniumhydroxidu (TMAHu).
2. Navrhněte matematický model popisující regeneraci TMAHu.
3. Navrhněte postup regenerace TMAHu za použití elektroforézy v laboratorních podmínkách.
4. Navržený model ověřte experimentálně.
5. Dosažené výsledky zhodnoťte v závěru práce.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Elektroforéza. Biochemical Page [online]. 29.1.2004 [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: <http://biochemie.sweb.cz/x/metody/elektroforeza.htm>
2. ACQUAAH, George. Practical Protein Electrophoresis for Genetic Research. Oregon: Dioscorides Press, 1992. ISBN 093114622.
3. ANDREWS, Anthony T. Electrophoresis : Theory, Techniques, and Biochemical and Clinical Applications. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1993. ISBN 019854632.
4. HAMES, B.D. Gel Electrophoresis of Proteins : A Practical Approach. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. ISBN 019963075.
5. KRÁLOVÁ, Blanka a Pavel RAUCH. Bioanalytické metody. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995, 280 s. ISBN 80-708-0234-0.
6. PAZOUŘEK, Jiří. Moderní elektroforetické analytické metody. Brno, 2.6.2003.
7. PATEL, D. Gel Electrophoresis : Essential Data. Chichester: John Wiley, 1994. ISBN 978047194306.
8. STOKLÁSKOVÁ, Jana, Bc. Rafinace kyselých odpadních tuků a olejů transformací volných mastných kyselin na amidy a N-alkylamidy. Praha, 2011. Diplomová práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav organické technologie. Vedoucí práce Prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Dagmar Janáčková, CSc.

Ústav automatizace a řídicí techniky

Datum zadání diplomové práce:

24. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

6. června 2012

Ve Zlíně dne 24. února 2012


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan




prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Téma této práce bylo zaměřeno na zpětnou regeneraci TMAHu pomocí elektroforetické separační metody. V teoretické části je uveden stručný popis přípravy TMAHu, dále popis elektroforezních metod s důrazem na zónovou elektroforézu, způsob stanovení difuzního koeficientu transportu TMAHu membránou a používané iontoměničové membrány které jsou součástí elektroforézy.

V experimentální části byla provedena laboratorní měření transportu iontů TMAHu membránami na vytvořené aparatuře zónové elektroforézy v závislosti na změně napětí v rozsahu 5 až 30V. Z platného difuzního modelu a provedených kinetických měření byl vypočten transportní parametr a difuzní koeficient TMAHu membránou a byly stanoveny optimální podmínky regenerace.

Klíčová slova: elektroforéza, iontoměničové membrány, matematický model, příprava TMAHu, separace TMAHu, difuzní koeficient, zónová elektroforéza

ABSTRACT

The thesis is focused on the reverse reprocess of TMAH by means of electrophoretic separating method. The theoretical part deals with the incise description of TMAH preparation, further the description of electrophoretic methods with an emphasis on zone electrophoresis and also an assessment of diffusion transport coefficient of TMAH via membrane and ion-exchange membranes that participate in electrophoresis.

In the experimental part was carried out laboratory measurements ion transport membranes for TMAHu zone electrophoresis apparatus developed in response to a change in the voltage range of 5 to 30V. A valid model of diffusion and kinetic measurements were carried out by transport parameter and the calculated diffusion coefficient TMAHu membrane were determined and the optimal regeneration conditions

Keywords: electrophoresis, ion-exchange membranes, mathematical model, description of TMAH preparation, diffusion coefficient, zone electrophoresis

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucí doc. Ing. Dagmar Janáčové, CSc. za pomoc, ochotu a trpělivost při zpracování mé diplomové práce. Rovněž bych chtěl poděkovat ing. Aloisi Minaříkovi a laborantovi Karlu Klainovi za poskytnutou pomoc a rady při měření na laboratořích. V neposlední řadě chci poděkovat své rodině, kteří mi umožnili studovat na vysoké škole.

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 TETRAMETHYLAMONIUMHYDROXID	10
1.1 PŘÍPRAVA TETRAMETHYLAMONIUMHYDROXIDU.....	10
2 ELEKTROMIGRAČNÍ SEPARACE	12
2.1 ELEKTROMIGRAČNÍ SEPARAČNÍ METODY	12
2.2 MEMBRÁNY ELEKTROFORÉZNÍCH METOD	14
2.2.1 Základní vlastnosti iontoměničových membrán	15
2.2.2 Typy membránových modulů a jejich uspořádání	15
3 ZÓNOVÁ ELEKTROFORÉZA	16
3.1 PRINCIP ZÓNOVÉ ELEKTROFORÉZY	16
3.2 DIFUZE TMAHU MEMBRÁNOU	17
II PRAKTICKÁ ČÁST	20
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
4.1 POPIS PŘÍSTROJE A PRINCIP MĚŘENÍ.....	21
4.2 ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH DAT.....	22
4.3 VÝPOČET DIFUZNÍHO KOEFICIENTU	34
ZÁVĚR	37
CONCLUSION	38
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	39
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	41
SEZNAM OBRÁZKŮ	43
SEZNAM TABULEK	44

ÚVOD

Aktuálním tématem dnešní doby je hledání nových cest k novým alternativním zdrojům paliv, které mohou pomoci vyřešit problém závislosti na ropě. Celosvětová spotřeba ropných produktů je enormně vysoká a neustále roste, proto je potřeba hledat nové zdroje. Jednou ze zvládnutých alternativních technologií, které se dnes běžně používají, je příprava bionafty z rostlinných olejů. Hlavní výhodou takto připravené bionafty je výroba z obnovitelných zdrojů, a také to, že při spalování **nevzniká tolik škodlivých emisí a plynů**. Důvodem proč se takto vyrobená bionafta využívá tak málo je nedostatečná efektivnost, protože samotné pěstování zemědělských plodin vhodných pro výrobu rostlinných olejů je dosti časově a energeticky náročný proces, který vyžaduje velkou finanční podporu. Kdyby tato technologie nebyla státem dotována, tak je bionafta pro koncového zákazníka velmi drahá[1].

Další možnou alternativou jak připravit bionaftu je výroba z odpadních tuků a olejů nejen rostlinných ale i živočišných. Tato alternativa je výhodná v tom, že odpadní tuky nemají efektivní využití ani cenu, dokonce se za jejich zpracování platí. Návrhem nové alternativní technologie jejich zpracování lze dosáhnout výhodnějšího využití odpadních tuků a olejů a získání tak produktu, kterým je možno šetřit neobnovitelné přírodní zdroje ropy. Tato technologie je patentově chráněná, byla vyvinuta týmem vědců pod vedením pana prof. Karla Kolomazníka, DrSc. na Fakultě aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Dílčím problémem tohoto technologického procesu je řešit otázku separace žádané látky ze směsi, tj. zpětné regenerace tetramethylamoniumhydroxidu (TMAHu) pomocí elektroforézy, z provedené literární rešerše vyplývá, že výroba TMAHu se provádí elektroforetickou metodou, a tudíž je velmi nadějně, že regeneraci bude tímto způsobem možno provést. TMAH je velice drahá surovina, ale jejím opakovaným využitím lze dosáhnout celkových úspor výrobních nákladů, a tím i snížení konečné ceny bionafty pro spotřebitele. Světové zásoby ropy, dosud známých nalezišť a při zachování současného objemu těžby se odhadují na 42 let [1]. Proto význam i spotřeba bionafty neustále poroste. Výrobci jsou již dnes povinni přimíchávat malé množství bionafty do nafty vyrobené z ropy. S větším využitím bionafty vyrobené z odpadních tuků a olejů přispějeme k ochraně životního prostředí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TETRAMETHYLAMONIUMHYDROXID

TMAH je kvarterní amonná sůl s molekulovým vzorcem $C_4H_{13}NO$. Jedná se o čirou organickou sloučeninu, která je silně alkalická. Je mísitelná ve vodě a je k dispozici ve velmi vysoké čistotě 5 až 25% [14]. Detailní popis tetramethylamoniumhydroxidu je uveden v bezpečnostním listu [21].

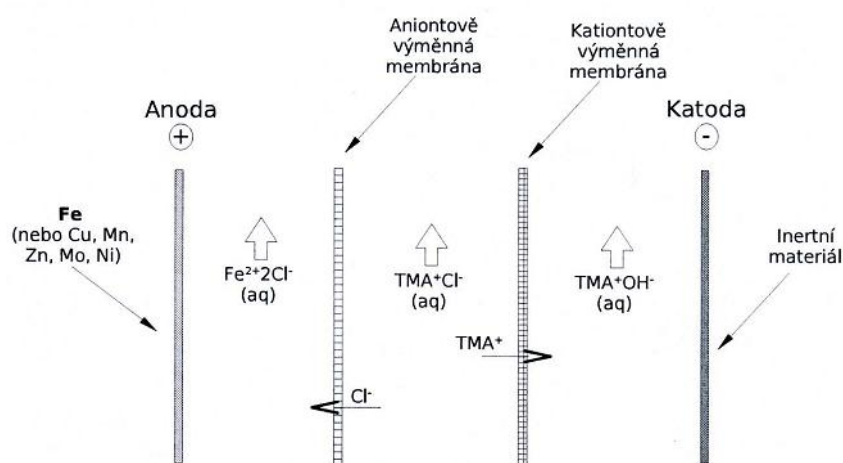
1.1 Příprava tetramethylamoniumhydroxidu

K přípravě TMAHu z kvarterních amoniových solí je nejprve zapotřebí převedení kvarterní amoniové soli na kvarterní amoniový hydroxid. Pro tuto úpravu se používají iontoměniče. Elektromigrační metoda využívá disociace molekul kvarterní amoniové soli na ionty, které jsou poté přitahovány elektrodami a odděleny iontoměničovými membránami. Tímto způsobem je možné připravit TMAH o vysoké čistotě jakou vyžaduje např. elektrotechnický průmysl pro anizotropní leptání křemíku [15]. Proces lze ilustrovat elektrolýzou roztoku tertamethyl amonium chloridu (TMACl) v elektrické cele. Cella je sestavena ze dvou oddílů – anodového a katodového, které jsou od sebe odděleny membránou propustnou pro kationty. Do anodového prostoru je dávkován roztok (vody) TMACl, do katodového prostoru voda. Působením elektrického proudu procházejí tertamethyl amoniové kationty do katodového prostoru přes membránu, zde dochází k jejich navázání s hydroxylovými anionty (vzniká TMAH), které vznikají rozkladem vody, na katodě se tedy vyvíjí vodík. Naproti tomu na anodě uvolňuje chlór procházející z TMACl [17,18,19,20].

Tento nejjednodušší postup má překážku v TMACl (i ostatních halidů - sloučenin, které obsahují halogeny tj. chlór, bróm, jód) překážku v právě uvolňovaném chlóru. Páry chlóru se ve vodním roztoku rozpouští a vznikají anionty kyseliny chlorné, jež mají silné oxidační účinky, což vede k e korozi elektrické cely a poškození drahých membrán, a to i v případě, že membrány jsou vyrobeny z fluorových polymerů. Navíc mají membrány omezenou schopnost separovat současně ionty i plyny, což snižuje čistotu výsledného TMAHu [15]. Bylo navrženo několik postupů, jak odstranit výše zmíněnou překážku. V zásadě se využívají dva přístupy: buď jsou anionty chlóru spotřebovány reakcí, nebo se jako výchozí substrát nepoužijí halidy, ale jiné kvarterní amoniové soli.

V nejjednodušším případě je katoda vyrobena ze zinku, železa, kadmia, olova či jejich slitin. Touto úpravou lze znatelně snížit obsah disociovaných chloridů ve výsledném

roztoku TMAHu. Autoři patentu [17] doporučují pro dosažení vyšší čistoty takto získaný TMAH znovu podrobit elektrolýze. Sofistikovanější přístup je popsán v patentu [19] anoda je vyrobena ze snadno oxidovatelného materiálu, který podléhá reakci s přichozími halidy anionty a takto je zabráněno vzniku iontů jednomocné kyseliny. V prostoru anody tedy cirkuluje roztok kovového halidu, který vzniká elektrolyticky. Autoři doporučují využít železnou anodu, jelikož halidy železa mohou být snadno a bezpečně separovány a skládkovány, železo je totiž netoxické. Bližší popis postupu přípravy TMAHu je v příloze [17, 18, 19, 20]. Uspořádání elektrolytické cely je zřejmé z obrázku.



Obr. 1: Uspořádání elektrolytické cely ve zdokonaleném procesu [15]

Jako vhodné kvarterní amoniové halidy jsou pro tento zdokonalený elektrolytický způsob doporučeny chloridy a bromidy. Pokud je navíc žádoucí, aby byla nízká koncentrace kovových kationtů ve vyrobeném TMAHu (kationty kovů mohou do katodového prostoru cely částečně přecházet i skrz membránu anodového prostoru), je doporučeno udržovat pH v katodovém prostoru nad 11. Lepší je hodnota nad 14. V takovém případě jsou kovové kationty vysráženy na povrchu iontově výměnné membrány. Přídavek TMAHu do katodového prostoru již před začátkem elektrolýzy navíc sníží odpor elektrické cely, který je jinak vysoký, vzhledem k nízké vodivosti čisté deionizované vody, jež je standardně používána při přípravě vysoce čistého TMAHu[15]. V ostatních celách je vhodné udržovat pH nad 5. V patentové literatuře bývají běžně uvedeny další technologické údaje doporučené autory pro hladký průběh procesu[15,17,18,19,20].

2 ELEKTROMIGRAČNÍ SEPARACE

Téma této diplomové práce je zaměřeno na separaci TMAHu, metoda které se pro separaci využívá je elektroforéza, v teoretické části jsou popsány jednotlivé separační metody, dále také iontoměničové membrány a bližší popis zónové elektroforézy.

Elektroforézní separace patří do skupiny elektromigračních separačních metod, které k separaci využívají pohybu nabitých částic ve stejnosměrném elektrickém poli. Elektrické pole se vytvoří vložení konstantního stejnosměrného elektrického napětí mezi elektrody. Vzhledem k tomu, že rychlost pohybu částic je závislá na velikosti náboje a velikosti molekuly, různě velké a různě nabitě molekuly se budou pohybovat odlišnou rychlostí [1]. V praxi znamená, že se zvyšujícím napětím poroste rychlost separace, ale také dochází k rychlejšímu zahřívání vzorku, což má negativní vliv na celou separaci. Rychlost separace je dále ovlivněna zvolenou elektroforézní metodou.

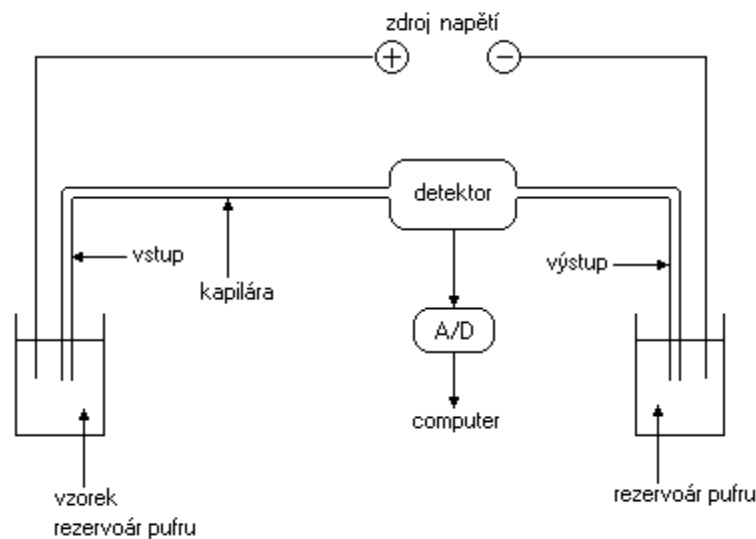
2.1 Elektromigrační separační metody

Jednou ze základních metod je elektroforéza s pohyblivým rozhraním neboli volná elektroforéza. Tato elektroforéza se provádí ve vodných tlumivých roztocích, kde částice putují směrem k elektrodě s opačnou polaritou rychlostmi, které jsou úměrné velikosti jejich náboje. Velikost náboje a použitý gradient napětí tedy určují rychlost migrace a vzájemnou separaci jednotlivých částic [1].

Účinnost separace při volné elektroforéze je limitována tepelnou difuzí a konvekčními proudy v kapalině, které vznikají vlivem tepla, jež se vyvíjí při průchodu elektrického proudu [5]. Proto se tato technika v praxi používá jen velmi zřídka.

Další separační metodou je kapilární elektroforéza, tato separační metoda je modifikací volné elektroforézy, která se provádí bez nosiče v tenké křemíkové kapiláře s vnitřním průměrem 25-75 μm a délkou 100-1000mm. Oba konce kapiláry jsou ponořeny do elektrodových nádobek naplněných stejně jako kapilára nosným elektrolytem. Do nich jsou ponořené platinové elektrody, které mají na katodovém konci elektrody umístěn detektor. V elektrickém poli kapiláry je vyvolán tok velkého množství kationtů směrem k záporné elektrodě, který sebou strhává veškerou kapalinu. Jedná se o tak zvaný elektroosmotický

tok, jeho velikost lze vyjádřit jako rychlost nebo mobilitu [5]. Zatím co rychlost je závislá na velikosti elektrického pole, mobilita je dána velikostí náboje, který je silně ovlivněn velikostí pH. Rozdíly v mobilitě při změnách pH mohou být až řádové. Kapilární elektroforéza může mít spoustu různých způsobů provedení. Ty nejběžnější a v praxi nejvíce využívané jsou kapilární zónová elektroforéza, kapilární gelová elektroforéza, izoelektrická fokusace a izotachoforéza. Na níže uvedeném obrázku můžeme vidět schéma kapilární elektroforézy.



Obr. 2: Schéma kapilární elektroforézy [2]

V této práci byla využita elektroforézní metoda typu elektroforéza na nosičích neboli Zónová elektroforéza, tuto metodu je možno použít pro analytické i preparativní účely. Provádí se na nosičích, které jsou uspořádány do sloupce nebo rozprostřeny na ploše. K preparativním účelům se nejčastěji používá uspořádání nosiče do sloupce pak se jedná o sloupcové elektroforéze, zatímco pro analytické účely je v současné době běžnější uspořádání plošné [5]. Nosiče používané při elektroforéze musí být hydrofilní, nerozpustné ve vodě a měly by mít co nejmenší adsorpční schopnosti. Elektroforéza se může provádět v různých prostředích. Jedním z nejstarších prostředí pro elektroforézní separaci byl papír, vzorek se přímo nanáší na plochu papíru, která leží na chladicí desce, a jehož konce jsou ponořeny do elektrolytových rezervoárů, do nichž jsou ponořené také konce elektrod. Nevýhodou papírové elektroforézy je fakt, že póry papíru nejsou uživatelem přímo kontrolovatelné a tudíž tato technika není příliš citlivá ani reprodukovatelná [6].

Nejvyužívanější prostředím pro elektroforézu je gel, a to zejména agarosový gel, škrobový gel a pravděpodobně nejčastěji gel polyakrylamidový. Elektroforéza se provádí, ve speciálních aparátech, v nichž se nosič se vzorkem k separaci umístí mezi dvě elektrody, kterými prochází elektrický proud. Hlavní výhodou gelů oproti volnému roztoku, je že konveční pohyb kapaliny v důsledku tepla přirozeně uvolňovaného průchodem elektrického proudu může separaci narušit [6]. Na tomto obrázku můžeme vidět příklad zónové elektroforézy.



Obr. 3: Schéma zónové elektroforézy [2]

2.2 Membrány elektroforézních metod

Iontoměničové nebo také ionexy jsou tuhé anorganické nebo polymerní látky, které se vyznačují vlastnostmi umožňující své pohyblivé ionty nahradit jinými. V dnešní době se nejvíce užívá ionexů na bázi polymerů, proto jsou iontoměničové membrány dostupné ve tvaru fólií, popřípadě jsou iontová zrna vhodně zabudována do nosného plastu. Přičemž hlavním cílem není klasická výměna iontů, ale kontrolovaný selektivní transport [10]. Podle povahy ionizovaných skupin je dělíme na katexové, které obsahují vázané anionové skupiny a dovolují volný průchod pouze kladně nabitým částicím. Anexové, které obsahují kationové vázané skupiny a umožňují volný průchod pouze záporně nabitým částicím. A bipolární membrány, která se skládá z anexové a katexové vrstvy. Tyto membrány dále dělíme na homogenní, která se skládají pouze z polyelektrolytu, případně chemicky vázaného na neionizovanou strukturu polymerů, a heterogenní, kde jsou zrna polyelektrolytu zabudována do membrány z neionizovaného polymeru. V elektrochemickém chování se tyto dvě skupiny výrazně neliší [11]. Základní charakteristické vlastnosti, které ovlivňují chování iontoměničových membrán.

2.2.1 Základní vlastnosti iontoměničových membrán

Jednou z vlastností je botnavost, při které dochází vlivem osmotického tlaku k nárůstu objemu vniknutím rozpouštědla do membrány. Vlivem změny objemu dochází rovněž k disociaci iontů a funkčních skupin v membráně. Další vlastností je iontová vodivost (elektrický odpor membrány) významně ovlivňuje celkovou účinnost daného procesu. Závisí na okolním roztoku, teplotě, stupni zbotnání. Významnou vlastností je stanovení difuze jedná se o samovolný přenos hmoty s místa s vyšší koncentrací molekul do oblasti s nižší koncentrací vlivem tepelného pohybu, má statickou podstatu a udává prostupnost membrány pro danou částici v bezproudém stavu [13].

2.2.2 Typy membránových modulů a jejich uspořádání

Membrány mají v dnešní době široké uplatnění, a proto existuje spousta modulů s různým uspořádáním. Jedním z nich je komorový modul, který se skládá z hlavní komory, ve které je umístěna polopropustná membrána. Přes tuto membránu prochází žádaná látka (permeát). Dalším z využívaných modulů je trubkový (tubulární) modul. Tento modul funguje stejně jako komorový modul, ale na rozdíl od komorového je jeho membrána umístěna na obvodu stěny trubky. V neposlední řadě se také používá spirálový modul a modul s dutými vlákny. Pro tyto membránové moduly se používá sériové nebo paralelní řazení. Sériové řazení má hlavní výhodu ve zlepšení dělící schopnosti jednotky. Paralelní řazení má výhodu ve zvýšení výkonnosti soustavy. Další možností je využít kombinovaného řazení, které využívá výhod obou metod. Na níže uvedeném obrázku můžeme vidět příklad trubkového membránového modulu.



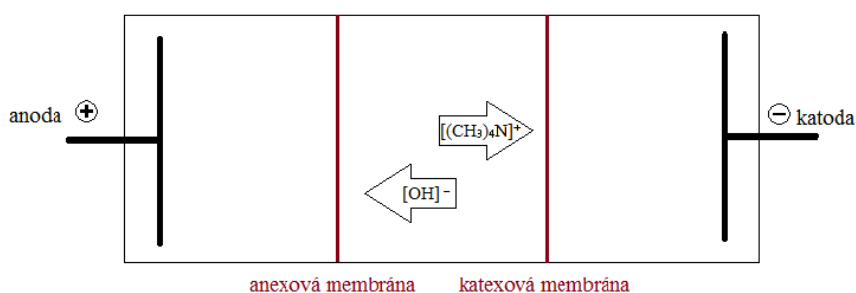
Obr. 4: Trubkový membránový modul[12]

3 ZÓNOVÁ ELEKTROFORÉZA

Z nastudované literární studie[15] vyplývá že TMAH se připravuje elektroforézní metodou a z toho důvodu by pro separaci TMAHu byla nejvhodnější zónová elektroforéza. Tuto metodu lze využít pro analytické i preparativní účely. Elektroforéza byla provedena ve vodném prostředí se sloupcově uspořádanými nosiči, jedná se tedy o sloupcovou elektroforézu.

3.1 Princip zónové elektroforézy

Aparatura je složena ze tří samostatných komor anodové katodové a střední komory. Tyto komory jsou od sebe odděleny propustnými membránami pro kationty a anionty. Do střední komory je dán roztok a do katodové a anodové komory je dána voda. Roztok je sloučenina 1% TMAHu a destilované vody. Působením stejnosměrného elektrického napětí na roztok TMAHu jehož molekulový vzorec je ve tvaru $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ [\text{OH}]^-$ dojde k průchodu tetramethyl amoniových kationtů $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ ke katodě přes katexovou membránu a $[\text{OH}]^-$ anionty k anodě přes anexovou membránu tím dojde k odloučení TMAHu od roztoku. Na níže uvedeném obrázku je zjednodušeně znázorněné schéma zónové elektroforézy.



Obr. 5: Schéma zónové elektroforézy

3.2 Difuze TMAHu membránou

Difuzní děj je transport složky v prostředí elektrického pole. Intenzita transportu je dána difuzním koeficientem a jeho velikost je ovlivněna velikostí napětí. Procesy při kterých se separují složky ve směsích transportem přes fázové rozhraní se označují jako difuzní separační procesy, a tento transport se nazývá sdílení hmoty. Mezi operace založené na sdílení hmoty patří membránová separace, tyto separace se využívají tam, kde by se fáze navzájem spontánně mísily. Transport jejich složky přes membránu má difuzní charakter např. elektroforéza, dialýza [13] atd. Transport TMAHu lze popsat difuzním matematickým modelem. Pod pojmem difuzní je uvažován takový matematický model, u kterého předpokládáme, že transport separované složky uvnitř pevné fáze se dá popsat difuzní rovnicí, jejíž řešení je koncentrační pole uvnitř pevné fáze a časová závislost odseparované složky v okolní kapalině. Transport TMAHu skrz membránu lze popsat následujícím matematickým vztahem [16].

$$D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad \langle \mathbf{c}, t \rangle \quad t > 0, \quad 0 \leq x \leq b \quad (2.21)$$

Rovnice (2.21) popisuje jednorozměrné koncentrační pole separované složky v TMAHu, skrz membránu.

$$c \langle \mathbf{c}, t \rangle = \varepsilon \cdot c_0 \langle \mathbf{c} \rangle \quad (2.23)$$

Rovnici (2.23) je podmínka dokonalého míchání

$$-DS \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \langle \mathbf{c}, t \rangle = V_0 \cdot \frac{\partial c_0}{\partial t} \quad (2.24)$$

Rovnice (2.24) je bilanční, podle které je rychlost transportu TMAHu složky na povrchu membrány rovna akumulaci této složky v lázni.

$$c \langle \mathbf{c}, 0 \rangle = c_p \quad (2.25)$$

Rovnice (2.25) znamená, že na začátku separace je konstantní rozdělení TMAHu v tuhé fázi.

$$c_0 \langle \mathbf{c} \rangle = 0 \quad (2.26)$$

Rovnice (2.26) popisuje, že pro zónovou separaci je použita čistá voda.

Pro jednodušší řešení rovnice byly zavedeny bezrozměrné veličiny.

$$C = \frac{c}{c_p} \quad C_0 = \frac{c_0}{c_p} \quad F_0 = \frac{Dt}{b^2} \quad x = \frac{x}{b} \quad Na_0 = \frac{V_0}{V} \quad (2.27)$$

Aplikace bezrozměrných veličin C , C_0 , F_0 , x , Na_0 do rovnice (2.21) vede matematický model separace v bezrozměrném stavu.

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(x, F_0) = \frac{\partial c}{\partial F_0}(x, F_0) \quad 0 \leq x \leq 1 \quad F_0 > 0 \quad (2.28)$$

Standardním řešením lze určit bezrozměrnou koncentraci TMAHu v katodové komoře.

$$C_0(F_0) = \frac{1}{Na_0 + \varepsilon} - \frac{2 \cdot Na_0}{\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-F_0 \cdot q_n^2}}{\varepsilon + Na_0 + \frac{Na_0^2 \cdot q_n^2}{\varepsilon}} \quad (2.29)$$

c_0 - koncentrace složky v extrakční lázni, c – koncentrace nevázané složky v tuhé fázi, x – souřadnice, D – efektivní difuzní koeficient vymývané složky v tuhé fázi, b – poloviční tloušťka membrány, ε – poróznost membrány, S – plocha membrány, V_0 – objem okolí

Stanovení difuzního koeficientu:

Pro výpočet difuzního koeficientu bylo potřeba stanovit hodnoty: námokové číslo Na .

$$Na = \frac{V}{V_s} \quad (2.30)$$

Parametr α je dán vztahem:

$$\alpha = \frac{Na}{\varepsilon} \quad (2.31)$$

Pro určení transportního parametru λ jsem vycházel z Crankova vztahu (2.32)

$$\frac{m(t)}{m_{\infty}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1+\alpha}{\alpha} \cdot \sqrt{\lambda} \cdot \sqrt{t} \quad (2.32)$$

Úpravou rovnice (2.32) jsem dostal vztah (2.33).

$$\lambda = \left(\frac{k \cdot \sqrt{\pi} \cdot \alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \right)^2 \quad (2.33)$$

Transportní parametr λ byl následně dosazen s hodnotou poloviční tloušťky membrány b do vztahu (2.34) pomocí něhož byl určen difuzní koeficient.

$$D = \lambda \cdot b^2 \quad (2.34)$$

V – objem separované komory, V_s – objem 100% TMAHu, Na – námokové číslo, α – parametr extrakce, ε – pórovitost membrány, k – souřadnice, λ – transportní parametr, b – poloviční tloušťka membrány, D – difuzní koeficient

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části je hlavním cílem získání čistého pomocí separace TMAHu, který jsem vložil do zónové elektroforézy jako roztok destilované vody a TMAHu, a stanovit hodnotu difuzního koeficientu, který charakterizuje transport TMAHu skrz membránu ke katodě. Aby bylo možné určit difuzní koeficient, tak jsem nejprve provedl sérii laboratorních kinetických měření na vytvořené aparatuře zónové elektroforézy a získal tak hodnoty koncentrací TMAHu v závislosti na čase pro vhodně zvolená napětí v rozsahu 5 až 30V. Tyto hodnoty jsem dosadil do vztahu pro výpočet transportního parametru (2.32) ze kterého bylo možné vypočítat difuzní koeficient (2.33) a určit závislost difuzního koeficientu TMAHu na velikosti napětí. Hlavním úkolem je ověřit funkčnost aparatury a maximalizovat výtěžnost separace.

4.1 Popis přístroje a princip měření

Pro měření koncentrace jsem vytvořil aparaturu, která simulovala zónovou elektroforézu a na které jsem schopen měřit difuzní tok kationtů TMAHu ke katodě. Aparaturu jsem navrhnul po dohodě s vedoucí tak, že do vhodně zvolené komerční krabičky jsem umístil katexovou a anexovou membránu, a tím vznikly tři samostatné komory. Tyto komory musely být dokonale utěsněny, aby mezi nimi nedošlo k samovolnému průniku roztoku. Následně jsem do krajních komor umístil uhlíkové elektrody, do komory s katexovou membránou jsem umístil katodu, a do komory s anexovou membránou jsem umístil anodu. Elektrody jsem připojil ke generátoru stejnosměrného napětí v rozsahu 5 až 30V.



Obr. 6: Vytvořená aparatura pro měření zónové elektroforézy

4.2 Zpracování naměřených dat

Před začátkem samotného měření jsem připravil 500 ml roztoku 1% TMAHu. Tento roztok jsem připravil smícháním 25%tního TMAHu s destilovanou vodou. Jednoduchým výpočtem pomocí trojčlenky získáme vztah (2.21), díky kterému jsem určil objem 25% TMAHu v 1% roztoku TMAHu.

$$\frac{500}{x} = \frac{0,25}{0,01} \quad (4.21)$$

$$0,25 \cdot x = 5 \quad \Rightarrow x = 20ml \quad (4.22)$$

Z vztahu (4.22) plyne, že smícháním 20ml 25%tního TMAHu a 480ml destilované vody jsem obdržel 500ml 1%tního TMAHu. Připravený roztok jsem opatrně nalil do prostřední komory aparatury a do krajních komor jsem nalil vodu, poté jsem aparaturu odstavil na 24 hodin, abych zjistil těsnost aparatury. Následující den jsem provedl měření hodnot pH v jednotlivých komorách pomocí pH papírku a z měření jsem určil, že je pH stejné jako na počátku. Tak jsem ověřil, že aparatura těsní a mohu provést potřebná měření.



Obr. 7: Měřicí aparatura s digitálním pH metrem ELTECA CPH52

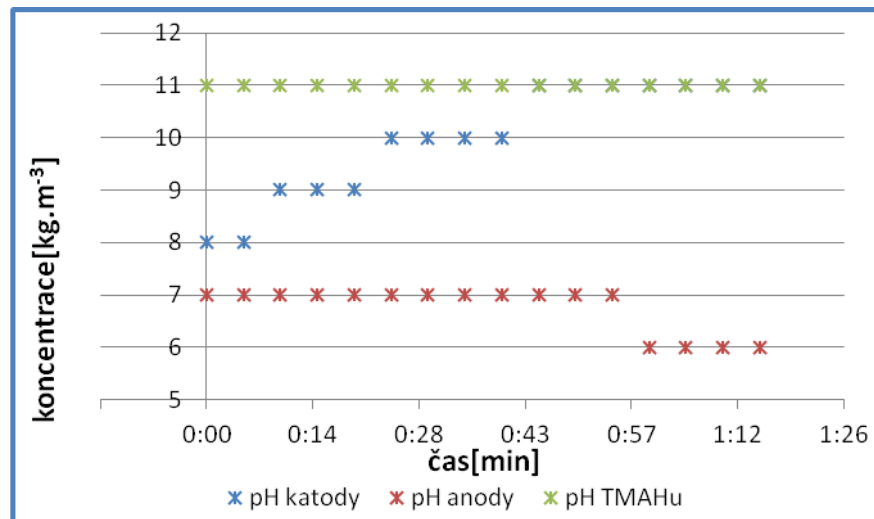
Měření 1.

V měření číslo 1. jsem testoval funkčnost celé aparatury, měření proběhlo pouze orientačně a koncentraci jsem měřil lakmusovými pH papírky, ze kterých jsem určoval hodnotu pH podle stupně zbarvení. Takto určené hodnoty pH jsou dosti nepřesné a slouží pouze k orientačním účelům a otestování celé aparatury.

Tabulka 1: Orientační měření pH během prováděné elektroforézy TMAHu

čas [min]	pH [katoda]	pH [anoda]	pH [TMAHu]	U [V]	I [mA]
0:00	8	7	11	14	15
0:05	8	7	11	13	15
0:10	9	7	11	12	15
0:15	9	7	11	10	15
0:20	9	7	11	9	14
0:25	10	7	11	9	14
0:30	10	7	11	8	14
0:35	10	7	11	8	12
0:40	10	7	11	8	12
0:45	11	7	11	8	12
0:50	11	7	11	8	12
0:55	11	7	11	8	12
1:00	11	6	11	8	11
1:05	11	6	11	7	11
1:10	11	6	11	7	11
1:15	11	6	11	7	11

Z tabulky 1 je patrné, že vstupní napětí jsem nastavil na 20V a proud 20mA a měření probíhalo po dobu 1 hodiny a 15minut, hodnota pH byla měřena každých 5minut. Z tabulky je dále patrné, že generátor měl kolísavý průběh napětí a proudu, což bylo možné pozorovat v každém z měření, tato vlastnost neměla vliv na výsledky měření. Na obrázku 8 je znázorněn průběh koncentrací. Na katodě tato koncentrace roste (skoková změna je způsobena nepřesným měřením lakmusovými papírky) a na anodě klesá. Po 50 minutách se klesání projeví na zbarvení lakmusového papírku.



Obr. 8: Orientační měření průběhu koncentrace TMAHu pro napětí 20V

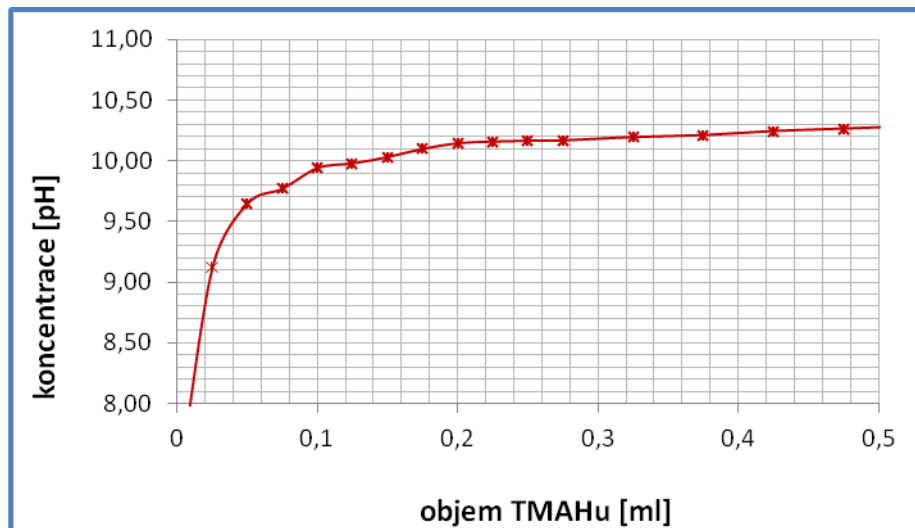
Měření 2.

V měření číslo 2 jsem měřil závislost koncentrace TMAHu na objemu. Do prostřední komory aparatury jsem nalil destilovanou vodu o objemu 72 ml a postupně přidával roztok 1% TMAHu po 0,025 až 0,1 ml a měřil hodnoty koncentrace, které jsem následně zprůměroval. Na obrázku 9 je znázorněna kalibrační křivka, pomocí které jsem určil výslednou koncentraci, tj. koncentraci naměřenou elektroforézou jsem porovnal s kalibrační křivkou. Měření pH jsem prováděl ve třech místech komory (pH1, pH2, pH3) a výslednou hodnotu jsem určil jako jejich průměr.

Tabulka 2: Měření závislosti koncentrace 1% TMAHu na objemu

objem 1%TMAHu [ml]	pH 1	pH 2	pH 3	průměrné pH
0	7,23	7,33	7,25	7,27
0,025	9,14	9,11	9,12	9,12
0,05	9,64	9,67	9,63	9,65
0,075	9,79	9,78	9,74	9,77
0,1	9,92	9,94	9,96	9,94
0,125	9,98	9,97	9,98	9,98
0,15	10	10,07	10,02	10,03
0,175	10,12	10,08	10,09	10,10
0,2	10,15	10,14	10,14	10,14
0,225	10,16	10,15	10,16	10,16
0,25	10,16	10,17	10,16	10,16
0,275	10,17	10,17	10,16	10,17
0,325	10,19	10,19	10,2	10,19
0,375	10,21	10,21	10,21	10,21
0,425	10,25	10,24	10,24	10,24
0,475	10,26	10,26	10,27	10,26
0,525	10,28	10,29	10,28	10,28
0,575	10,28	10,29	10,3	10,29
0,625	10,3	10,31	10,3	10,30
0,675	10,31	10,31	10,31	10,31
0,725	10,33	10,31	10,33	10,32
0,775	10,34	10,34	10,34	10,34
0,825	10,34	10,35	10,35	10,35
0,875	10,35	10,36	10,36	10,36
0,925	10,37	10,36	10,37	10,37
1,025	10,37	10,37	10,37	10,37
1,125	10,39	10,38	10,39	10,39
1,225	10,4	10,39	10,4	10,40
1,325	10,4	10,4	10,41	10,40
1,425	10,4	10,4	10,4	10,40
1,525	10,41	10,4	10,41	10,41
1,625	10,42	10,41	10,42	10,42
1,725	10,44	10,42	10,42	10,43

Z tabulky 2 vyplývá, že je TMAH silně zásaditá látka, protože při přimíchání 0,025ml 1% TMAHu do střední komory s objemem 72ml se koncentrace skokově změní z hodnoty 7,27 na hodnotu 9,12 což lze názorně vidět na obrázku 9 a také lze pozorovat, že dochází k rychlému náběhu pH do hodnoty cca. 10,2 a poté dochází k postupnému ustalování.



Obr. 9: Kalibrační křivka koncentrace TMAHu

Měření 3.

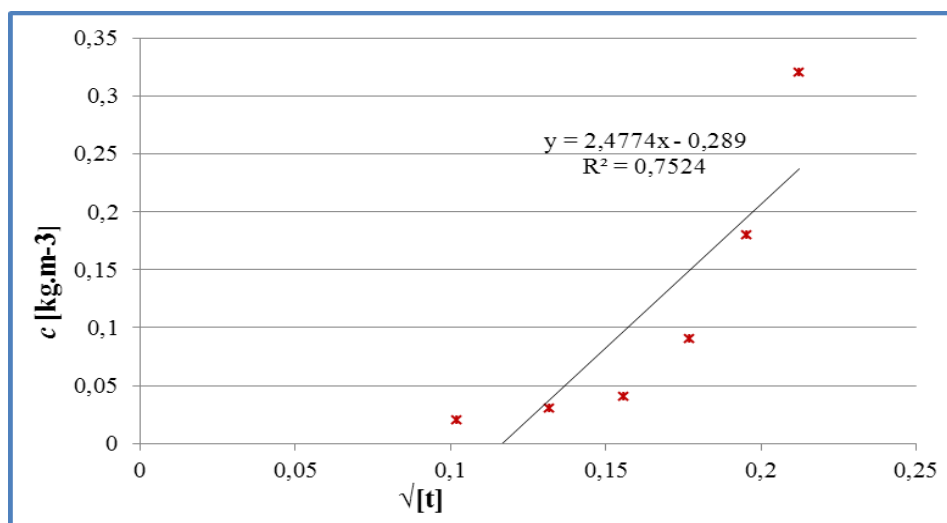
Jak už z předchozího orientačního měření číslo 1 vyplývá TMAH při elektroforéze ochotně přecházel membránou a tudíž bylo zapotřebí zpřesnit měření. Toho jsem dosáhl použitím digitálního pHmetru ELTECA CPH52, který mi umožnil měření hodnot pH s větší přesností.

Před začátkem měření bylo nejprve zapotřebí provést kalibraci pHmetru. Tuto kalibraci jsem provedl pomocí dvou pufrů, jehož hodnoty pH odpovídaly 7. a 10. Pufr s hodnotou pH 10 byl stanoven jako výchozí referenční a pufr s hodnotou pH 7 sloužil pro ověření kalibrace. Při měření digitálním pHmetrem bylo nutné vyjmout elektrody z aparatury, protože napětí mezi nimi významně ovlivňovalo digitální pHmetr. Dále jsem vyzoroval, že koncentrace pH nebyla ve všech místech komory stejná u uhlíkové elektrody byla vyšší, a proto jsem roztok v komoře před měřením promíchal, aby bylo měření co nejpřesnější.

Tabulka 3: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 5V

odmocnina z času	pH [katoda]	c TMAHu [kg·m ⁻³]	pH [anoda]	pH [TMAHu]	U [V]	I [mA]
0	8,3	0,018	7	11	5	2
0,0589256	9,1	0,02	7	11	5	2
0,1020621	9,1	0,02	7	11	5	2
0,1317616	9,2	0,03	7	11	5	2
0,1559024	9,6	0,04	7	11	5	2
0,1767767	9,9	0,09	7	11	5	2
0,195434	10,1	0,18	7	11	5	2
0,2124591	10,2	0,32	7	11	5	2
0,2357023	10,4	1,12	6	11	5	2
0,2568506	10,4	1,12	6	11	5	2
0,2763854	10,8	-	6	11	5	2
0,2946278	10,8	-	6	11	5	2
0,3118048	10,9	-	6	11	5	2
0,3280837	10,9	-	6	11	5	2

Z tabulky 3 je zřejmé že jsem měřil při vstupním napětí 5V a vstupním proudem 2mA po dobu 2 hodin a 35minut. Měření probíhalo každých 10minut. Na obrázku 10 je vidět průběh koncentrace TMAHu u katody v závislosti na odmocnině z času, a také je stanovena rovnice regrese pomocí aproximace.



Obr. 10: Průběh koncentrace TMAHu pro napětí 5V a proudem 2mA

Měření 4.

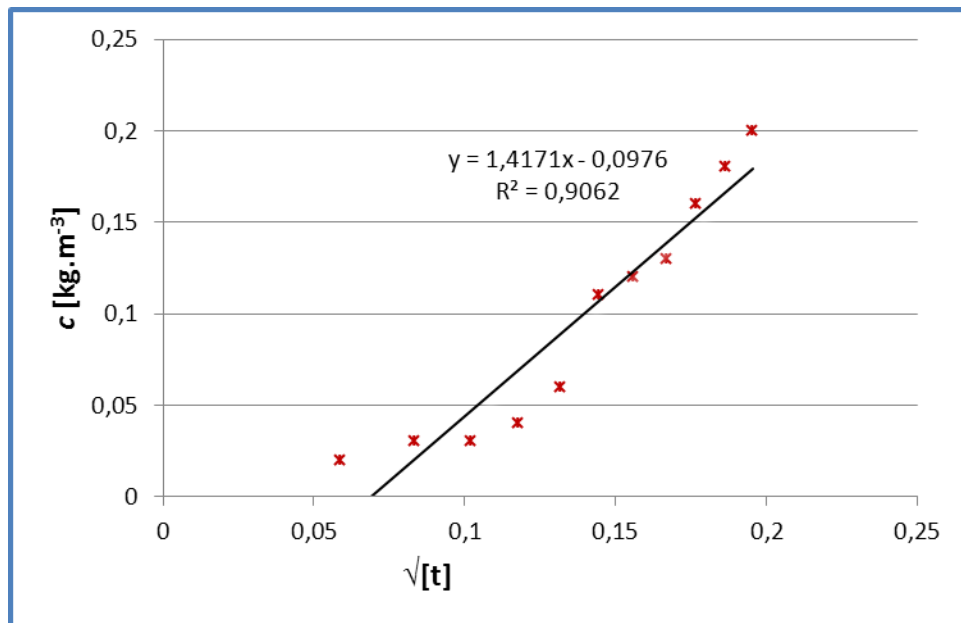
V měření č. 4 jsem měřil průběh koncentrací. Aby bylo dosaženo co nejpřesnějších výsledků tak jsem zvolil vstupní napětí 5V a proud 5mA. Měření probíhalo po dobu 4.

hodin a průběh koncentrace jsem měřil každých 5. minut. Na obrázku 11 je patrné, že docházelo k postupnému snižování nárůstu koncentrace na katodě ale také ke snížení hodnoty pH na anodě

Tabulka 4: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 5V

odmocnina z času	pH [katoda]	c TMAHu [kg·m ⁻³]	pH [anoda]	pH [TMAHu]	U [V]	I [mA]
0	8,78	0,02	7	11	5	2
0,058926	8,95	0,02	7	11	5	2
0,083333	9,31	0,03	7	11	5	2
0,102062	9,43	0,03	7	11	5	2
0,117851	9,52	0,04	7	11	5	2
0,131762	9,71	0,06	7	11	5	2
0,144338	9,93	0,11	7	11	5	2
0,155902	9,95	0,12	7	11	5	2
0,166667	10	0,13	7	11	5	2
0,176777	10,05	0,16	7	11	5	2
0,186339	10,1	0,18	7	11	5	2
0,195434	10,15	0,2	7	11	5	2
0,204124	10,2	0,32	7	11	5	2
0,212459	10,35	0,78	7	11	5	2
0,25	10,45	1,12	7	11	5	2
0,256851	10,51	-	6	11	5	2
0,263523	10,4	-	6	11	5	2
0,270031	10,45	-	6	11	5	2
0,276385	10,72	-	6	11	5	2
0,282597	10,68	-	6	11	5	2
0,288675	10,91	-	6	11	5	2
0,294628	10,89	-	6	11	5	3
0,300463	10,87	-	6	11	5	3
0,306186	10,85	-	6	11	5	3
0,311805	10,94	-	6	11	5	3
0,317324	11,05	-	6	11	5	3
0,322749	11,02	-	6	11	5	3
0,333333	11,2	-	6	11	5	3
0,343592	11,25	-	6	11	5	3
0,353553	11,32	-	6	11	5	3
0,363242	11,35	-	6	11	5	3
0,372678	11,45	-	6	11	5	3
0,381881	11,53	-	6	11	5	3
0,390868	11,46	-	6	11	5	3
0,399653	11,41	-	6	11	5	3
0,408248	11,5	-	6	11	5	3

Na obrázku 11 je průběh koncentrace TMAHu u katody v závislosti na odmocnině z času, a také je stanovena rovnice lineární regrese.



Obr. 11: Průběh koncentrace TMAHu pro napětí 5V a proudu 5mA.

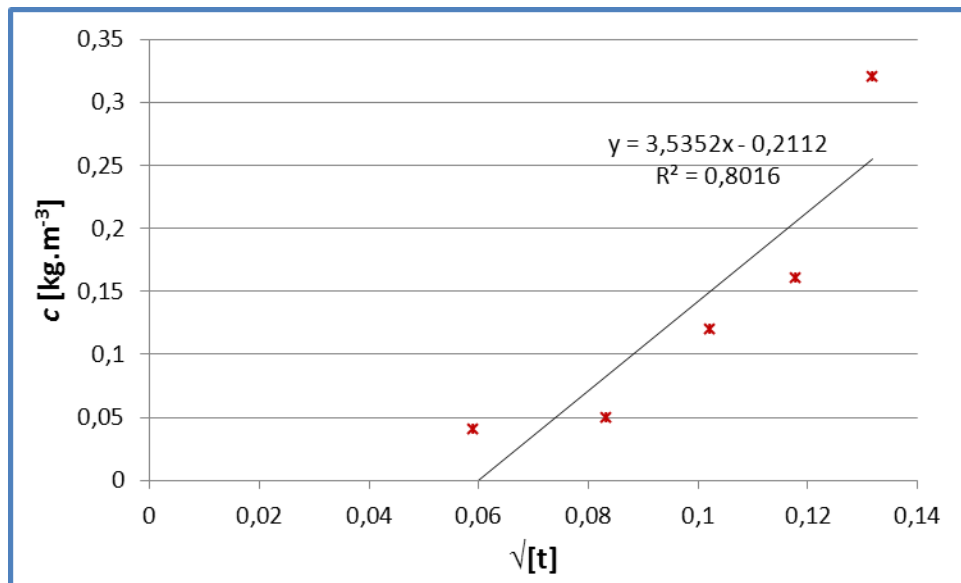
Měření 5.

V měření č. 5 jsem se zaměřil na měření úbytku koncentrace TMAHu, a také byla měřena koncentrace v katodové a anodové komoře.

Tabulka 5: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 7V

odmocnina z času	pH [katoda]	c TMAHu [kg·m ⁻³]	pH [anoda]	pH [TMAHu]	U [V]	I [mA]
0	8,65	0,02	7,9	10,9	7	5
0,058926	9,62	0,04	7,65	10,9	7	5
0,083333	9,73	0,05	7,35	10,9	7	5
0,102062	9,97	0,12	7,35	10,8	7	5
0,117851	10,06	0,16	7,21	10,87	7	5
0,131762	10,21	0,32	7,18	10,86	8	5
0,144338	10,43	1,14	7,15	10,84	8	5
0,155902	10,53	-	7,13	10,84	8	5
0,166667	10,76	-	6,9	10,84	8	5
0,176777	10,84	-	6,6	10,84	8	5
0,186339	11,1	-	6,55	10,84	7	5
0,195434	11,28	-	6,51	10,84	7	5
0,204124	11,35	-	6,47	10,84	7	5
0,212459	11,4	-	6,45	10,84	7	5
0,235702	11,5	-	6,23	10,84	7	5
0,256851	11,73	-	6,18	10,83	7	5
0,276385	11,8	-	5,84	10,83	7	5
0,294628	11,85	-	5,47	10,81	7	5
0,311805	11,84	-	5,05	10,81	7	5
0,328084	11,94	-	4,4	10,81	6	5
0,343592	11,97	-	4,07	10,8	6	5
0,35843	12,02	-	3,87	10,79	6	5
0,372678	12,04	-	3,75	10,78	6	5
0,386401	12,06	-	3,77	10,78	6	5
0,395285	12,09	-	3,74	10,78	6	5

Z tabulky 5. je možné vypořadovat, že hodnota pH na katodě narůstala i přes dosažení maximální hodnoty pH v TMAHu a začala se ustalovat až při hodnotě pH 12. Tento nárůst je způsoben přesunem všech iontů z celé aparatury tzn. nejen z TMAHu ale i z anodové komory. Dále je z tabulky patrné, že v průběhu měření došlo ke snížení pH v TMAHu o cca. 0,1 během 3hodin a 45minut, při vstupním napětí 10V a vstupním proudu 10mA. Měření jsem prováděl každých 5 minut.



Obr. 12: Průběh koncentrace TMAHu pro napětí 10V a proudu 10mA

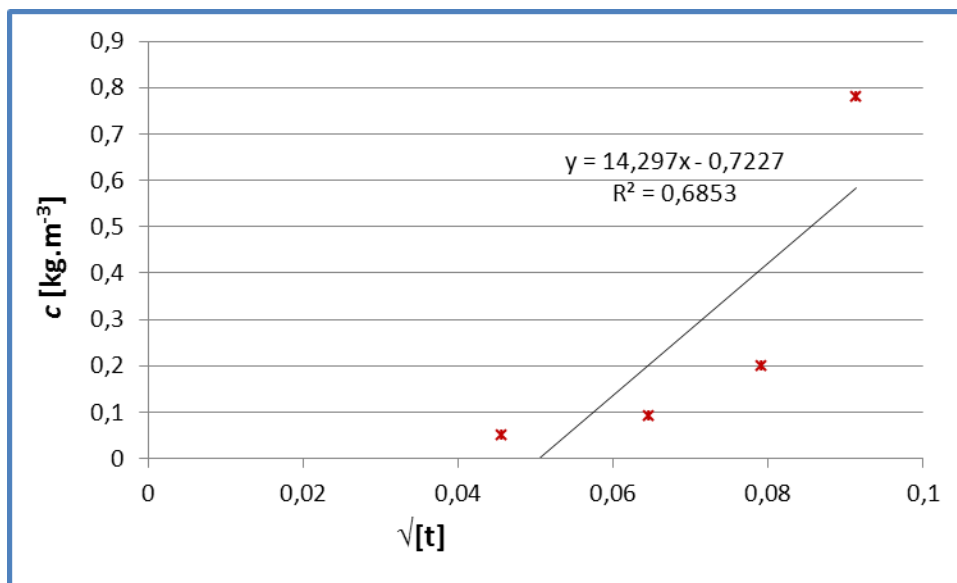
Měření 6.

V tomto měření jsem měřil úbytek koncentrace TMAHu při zvýšeném napětí. Nejprve jsem připravil roztok 1% TMAHu, podle objemového poměru určeného z výpočtu (4.21). Připravený roztok měl zvýšenou koncentraci na hodnotu 13,23 tato zvýšená koncentrace je způsobena rozdílným pH destilované vody oproti prvnímu roztoku. V měření jsem zvýšil napětí i proud protože v nastudované literatuře jsem zjistil, že se zvyšujícím se napětí roste rychlost separace TMAHu ale také teplota. Při zahřátí na teplotu vyšší jak 40°C dochází k odpařování etanolu, který vzniká při výrobě TMAHu a je jeho součástí.

Tabulka 6: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 16V

odmocnina z času	pH [katoda]	c TMAHu [kg·m ⁻³]	pH [anoda]	U [V]	I [mA]
0	8,92	0,02	8,5	16	12
0,045644	9,67	0,05	8,05	16	12
0,06455	9,92	0,09	7,43	16	12
0,079057	10,13	0,2	7,1	16	12
0,091287	10,34	0,78	6,74	16	12
0,102062	10,68	-	6,25	16	12
0,144338	11,55	-	5,67	18	12
0,176777	11,73	-	4,77	18	10
0,204124	12,02	-	3,55	18	11
0,228218	12	-	3,7	18	11
0,25	12,07	-	3,35	18	12
0,270031	12,22	-	3,48	17	12
0,288675	12,22	-	3,36	16	12
0,306186	12,36	-	2,87	16	12
0,322749	12,44	-	2,83	17	12
0,338502	12,46	-	2,31	17	12
0,353553	12,46	-	2,22	18	12
0,36799	12,47	-	2,15	18	12
0,381881	12,53	-	2,18	18	12
0,395285	12,55	-	2,2	18	12
0,408248	12,55	-	2,15	18	12

Hodnota vstupního napětí a proudu byla zvolena 18V a 12mA. Měření jsem prováděl každých 15 minut po dobu 4. hodin. Z tabulky 6. je patrné, že došlo ke snížení koncentrace TMAHu o cca. 0,37. Teplotu jsem měřil kapilárním rtuťovým teploměrem, který jsem ponořil do separační komory u katody. Zvýšené napětí nemělo vliv na teplotu, která se udržovala po celou dobu měření na hodnotě 25°C.



Obr. 13: Průběh koncentrace TMAHu pro napětí 18V a proudu 12mA

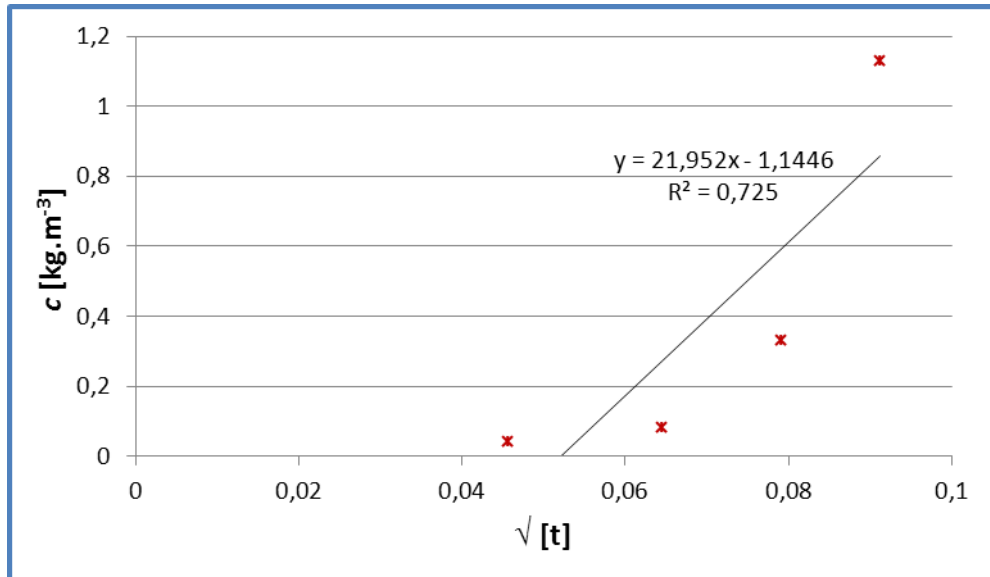
Měření 7.

V tomto měření jsem měřil stejně jako v předchozím měření úbytek koncentrace TMAHu při zvýšeném napětí

Tabulka 7: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 30V

odmocnina z času	pH [katoda]	c TMAHu [kg·m ⁻³]	pH [anoda]	pH [TMAHu]	U [V]	I [mA]
0	8,13	0,01	7,6	10,66	30	30
0,045644	9,54	0,04	7,21	10,66	30	30
0,06455	9,86	0,08	6,72	10,66	30	30
0,079057	10,2	0,33	6,13	10,64	30	30
0,091287	10,4	1,13	5,7	10,63	30	26
0,102062	11,01	-	5,4	10,63	30	26
0,144338	11,61	-	3,25	10,61	30	26
0,176777	11,97	-	3,15	10,61	30	26
0,204124	12,3	-	3,07	10,6	30	18
0,228218	12,33	-	3,06	10,59	30	17
0,25	12,38	-	2,97	10,58	30	15
0,270031	12,43	-	2,92	10,56	30	13
0,288675	12,4	-	2,92	10,56	30	13
0,306186	12,53	-	2,88	10,55	30	12
0,322749	12,41	-	2,88	10,54	30	12
0,338502	12,46	-	2,84	10,52	30	11
0,353553	12,49	-	2,87	10,52	30	12
0,36799	12,47	-	2,82	10,51	30	12
0,381881	12,5	-	2,81	10,5	30	12
0,395285	12,52	-	2,8	10,49	30	12
0,408248	12,58	-	2,8	10,48	30	12

Z tabulky 7. je patrné že jsem zvýšil napětí i proud na hodnoty 30V a 30mA a měření jsem prováděl každých 15 minut po dobu 4 hodin. Během této doby došlo k poklesu koncentrace v TMAHu o cca 0,2 a teplota se držela na hodnotě 25°C.



Obr. 14: Průběh koncentrace pro napětí 30V a proudu 30mA

4.3 Výpočet difuzního koeficientu

Po dosazení hodnot do rovnice námokového čísla (2.30) jsem obdržel:

$$Na = \frac{0,000059}{0,00000072} = 81,94 \quad (3.30)$$

Dosazením hodnot do rovnice (2.31) jsem získal výslednou hodnotu parametru:

$$\alpha = \frac{81,94444}{0,2} = 409,72 \quad (3.31)$$

Z naměřených průběhů grafů jsem v programu MS Excel provedl lineární regresi závislosti poměrné hmotnosti na odmocnině z času a získal směrnici k , kterou dosadíme do vztahu pro výpočet transportního parametru λ .

Tabulka 8: Hodnoty směrnice k , pro zvolená napětí

číslo měření	U [V]	směrnice k
1	5	2,48
2	5	1,41
3	7	3,54
4	16	14,29
5	30	21,95

Výpočet transportního parametru λ jsem provedl ze vztahu (2.32):

$$\lambda = \left(\frac{k * \sqrt{\pi} * \alpha}{2 * (1 + \alpha)} \right)^2 \quad (3.33)$$

Vypočtené hodnoty transportního parametru λ jsou uvedeny v tabulce 9.

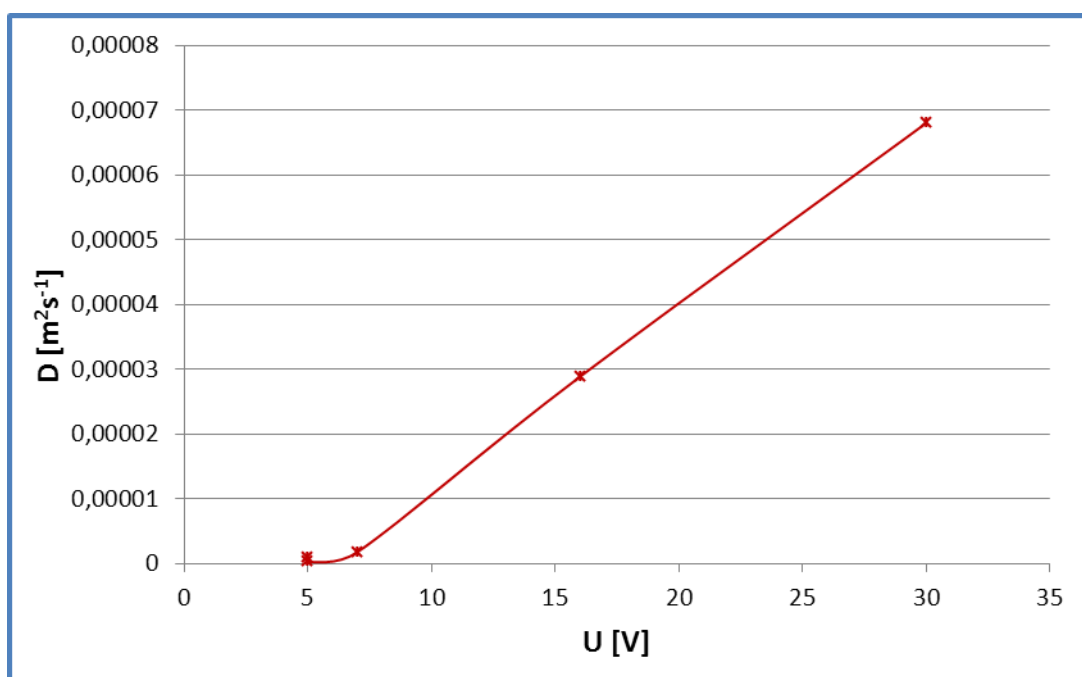
Tabulka 9: Hodnoty transportního parametru λ pro zvolená napětí

číslo měření	U [V]	λ [s]
1	5	4,79
2	5	1,57
3	7	9,77
4	16	159,75
5	30	376,63

Vypočtené parametry λ a poloviční hodnotu tloušťku membrány b jsem dosadil do rovnice (2.33) a stanovil tak hodnoty difuzních koeficientů, které jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10: Výsledky difuzního koeficientu pro zvolená napětí

číslo měření	U [V]	D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
1	5	8,66E-07
2	5	2,83E-07
3	7	1,76E-06
4	16	2,88E-05
5	30	6,8E-05



Obr. 15: Průběh závislosti napětí na difuzním koeficientu

Z obrázku 15. je patrné, že hodnoty difuzního koeficientu jsou přímo závislé na velikosti napětí, a s rostoucím napětím se lineárně zvětšuje hodnota difuzního koeficientu.

ZÁVĚR

V této diplomové práci jsem se zabýval možností separace tetramethylamoniumhydroxidu. Nejprve jsem provedl rozsáhlou literární studii zabývající se touto problematikou, ve kterých jsem se seznámil s elektroforetickými metodami, protože jednou z metod jak se TMAH připravuje elektroforéza. Tudíž jsem zpětnou regeneraci provedl vhodně zvolenou elektroforetickou metodou. Bližším popisem této metody jsem se zabýval v literární části, kde jsou uvedeny metody elektroforézních separací, prostředí ve kterých probíhají, a také membrány, které se používají. Na základě získaných znalostí jsem usoudil, že nejvhodnější uspořádání elektroforetického měření je zónová elektroforéza.

Aby bylo možné zjistit míru separace, bylo potřeba stanovit hodnotu difuzního koeficientu TMAHu, který vypovídá o schopnosti kationtů tetramethylamoniumhydroxidu přecházet membránou ke katodě. Tento transport TMAHu lze popsat difuzním matematickým modelem, jenž vychází z Fickových zákonů. Jehož řešením lze určit koncentraci kationtů TMAHu v okolní kapalině u katody.

Veškeré poznatky jsem využil v experimentální části práce, kde jsem provedl série laboratorních měření na vytvořené aparatuře zónové elektroforézy s hlavním cílem naměřit průběh přestupu TMAHu přes membránu ke katodě. Měření byla prováděna opakovaně pro napětí v rozsahu 5 až 30 V a po dobu 4 hodin s periodou vzorkování 5 až 15 minut.

Výsledné naměřené průběhy jsem porovnal s kalibrační křivkou a určil koncentraci. Koncentrační průběhy byly v počáteční fázi lineární, a tudíž bylo možné provést aproximaci přímkou a stanovit rovnici lineární regrese. Ze které jsem určil hodnotu směrnice k (Tabulka 7.), kterou jsem následně využil pro výpočet transportního toku (Tabulka 8.) a určil tak hodnotu difuzního koeficientu (Tabulka 9.). Z naměřených a vypočtených hodnot lze s určitostí říci, že se hodnota difuzního koeficientu blíží k lineárnímu průběhu hlavně při vyšších napětích, což je patrné na obrázku 14.

Vyřešením tohoto dílčího technologického problému při výrobě bionafty z odpadních tuků a olejů jsem získal důležité poznatky, které budou dále využity pro experimentální měření.

CONCLUSION

The diploma thesis deals with the separation options of tetrametylamoniumhydroxid. Firstly, I have familiarized myself with the electrophoretic method as a result of extensive literary study on this issue as one method TMAH is being produced is electrophoresis. Therefore, I carried out the reverse reprocess properly by means of chosen electrophoretic method. The literary part refers predominantly to the closer description of the method. There are mentioned methods of electrophoretic separations, ambient where they are in process and also membranes which are used. Based on received pieces of information which I have found out, the separation method called zone electrophoresis seems to be the most suitable.

In order to detect the degree of separation, I had to determine the diffusion coefficient which says about the cations' ability of tetrametylamoniumhydroxid to cross the membrane to the cathode. This transport of TMAH can be described by the mathematic model which can be described by Fick's principles. Its solution is also the change in concentration in ambient liquid at the cathode.

All pieces of knowledge have been used in experimental part of the work where I carried out the series of laboratory measuring on created apparatus of zone electrophoresis with the main objective to measure the transfer process of THAH through membrane to cathode. Measurements were carried out repeatedly for the voltage in the range of 5 to 30 V for 4 hours with the sampling period of 5-15 minutes.

The resulting measured progresses were compared to calibration curve and I determined the concentration.

Concentration progresses were linear in the initial phase; hence it was possible to carry out the estimation by means of line and to determine the linear regression equation. Based on it, the tangent k (table 7) has been determined and afterwards used for the transport flow calculation (table 8) for determination of diffusion coefficient (table 9).

It might be said from the measured and calculated data that the diffusion coefficient is close to linear progress mainly at higher voltage which is seen in the picture number 14.

Due to solving this part technological issue connected to biodiesel from waste fats and oils, I received important findings which will further be used for experimental measuring.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Ropa* - *Wikipedie* [online]. 2012 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Ropa>
- [2] Elektroforéza. *Biochemical Page* [online]. 29.1.2004 [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: <http://biochemie.sweb.cz/x/metody/elektroforeza.htm>
- [3] ACQUAAH, George. *Practical Protein Electrophoresis for Genetic Research*. Oregon: Dioscorides Press, 1992. ISBN 093114622.
- [4] ANDREWS, Anthony T. *Electrophoresis : Theory, Techniques, and Biochemical and Clinical Applications*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1993. ISBN 019854632.
- [5] HAMES, B.D. *Gel Electrophoresis of Proteins : A Practical Approach*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. ISBN 019963075.
- [6] KRÁLOVÁ, Blanka a Pavel RAUCH. *Bioanalytické metody*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995, 280 s. ISBN 80-708-0234-0.
- [7] PAZOUREK, Jiří. *Moderní elektroforetické analytické metody*. Brno, 2.6.2003.
- [8] PATEL, D. *Gel Electrophoresis : Essential Data*. Chichester: John Wiley, 1994. ISBN 978047194306.
- [9] STOKLÁSKOVÁ, Jana, Bc. *Rafinace kyselých odpadních tuků a olejů transformací volných mastných kyselin na amidy a N-alkylamidy*. Praha, 2011. Diplomová práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav organické technologie. Vedoucí práce Prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.
- [10] CHLADIL, Ladislav. *Iontoměničové membrány pro palivové články* [online]. Brno, 2008 [cit. 2012-03-22]. Dostupné z: www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id. Bakalářská práce. VUT BRno. Vedoucí práce Peter Barath.
- [11] BATAHT, Peter. *PALIVOVÉ ČLÁNKY H2-O2 S ANEXOVOU A BIPOLÁRNÍ MEMBRÁNOU* [online]. Brno, 2007 [cit. 2012-03-22]. Dostupné z: www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id. Doktorská práce. VUT Brno. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.

- [12] Elektromembránové procesy. *VŠCHT - Vysoká škola Chemicko-Technologická v Praze* [online]. 2009 [cit. 2012-03-05]. Dostupné z: web.vscht.cz/paidarm/ACHP/prezentace/ACHP_e5.pdf
- [13] ŠNITA, Dalimil. *Chemické inženýrství 1*. Praha, 2005. ISBN 80-7080-589-7. Skripta. Vysoká škola Chemicko technologická Praha.
- [14] *CHemSpider: The free chemical database* [online]. 2007 [cit. 2012-04-27]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.54928.html>
- [15] PECHA, Jiří. *Rešerše regenerace TMAHu*. Fakulta aplikované informatiky UTB Zlín, 2011.
- [16] KOLOMAZNÍK, Karel. *Modelování zpracovatelských procesů*. Brno, 1990. Skripta. VUT Brno.
- [17] Tama Chemicals Co.,Ltd. Method of Manufacturing Tetramethyl Ammonium Hydroxide. Investor: Schimizu, S. United States Patent, 4 572 769. 1986-03-25.
- [18] Tama Chemicals Co.,Ltd. Method for Production of Aqueous Quaternary Ammonium Hydroxide Solution. Investor: Schimizu, S., Cho, T., Yagi, O. United States Patent, 4 634 509. 1987-01-06.
- [19] Shell Research, Ltd. Preparation of Quaternary Ammonium Hydroxides. Inventors: Rijkhof, E. J.,Tholen, J.P. P.,Van Der Maas, H, J. H., Boxhoorn, G. United States Patent, 5 089 096.
- [20] Southwestern Analytical Chemicals, Inc. Process for Preparing Quaternary Ammonium Hydroxides. Inventors: Sharifian, H., Tanner, A.R. United States Patent, 4 917 781. 1990-04-17.
- [21] *Material Safety Data Sheet: 25% TMAH*. 2004. Dostupné z: mfc.engr.arizona.edu/.../TMAH%2025%25.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

<i>Symbol</i>	Význam	Jednotka
α	Parametr extrakce	[1]
ε	Pórovitost membrány	[1]
λ	Transportní parametr	[s ^{-1/2}]
π	Konstanta	[1]
b	Poloviční tloušťka membrány	[m]
C	Bezrozměrné koncentrační pole extrahované složky v tuhé fázi	[1]
C_0	Bezrozměrná koncentrace složky v lázni	[1]
c	Koncentrace vymývaného TMAHu	[kg.m ⁻³]
c_0	Koncentrace složky v extrakční lázni	[kg.m ⁻³]
c_p	Počáteční koncentrace složky v tuhé fázi	[kg.m ⁻³]
D	Difuzní koeficient	[m ² .s ⁻¹]
F_0	Fourierovo kritérium	[1]
k	Souřadnice	[1]
m	Hmotnost látky, která difuzí přejde do námokové kapaliny	[kg]
m_∞	Hmotnost látky, která difuzí přejde do námokové kapaliny v nekonečném čase	[kg]
n	Označení počtu členů	[1]
Na	Námokové číslo	[1]
Na_0	Bezrozměrná dynamická zadrž	[1]
T	Teplota	[k]
t	Čas	[s]
S	Plocha membrány	[m ²]
s	Laplaceův operátor	[1]

V	Objem separované komory	$[m^3]$
V_0	Objem okolí	$[m^3]$
V_s	Objem 100% TMAHu	$[m^3]$
X	Bezrozměrná vzdálenost	[1]
x	Souřadnice polohy	$[m]$
y	Stupeň extrakčního procesu	[1]
y_n	Celkový stupeň extrakčního procesu	[1]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Uspořádání elektrolytické cely ve zdokonaleném procesu [15].....	11
Obr. 2: Schéma kapilární elektroforézy [2]	13
Obr. 3: Schéma zónové elektroforézy [2].....	14
Obr. 4: Trubkový membránový modul[12]	15
Obr. 5: Schéma zónové elektroforézy.....	16
Obr. 6: Vytvořená aparatura pro měření zónové elektroforézy	21
Obr. 7: Měřicí aparatura s digitálním pH metrem ELTECA CPH52	22
Obr. 8: Orientační měření průběhu koncentrace TMAHu pro napětí 20V	24
Obr. 9: Kalibrační křivka koncentrace TMAHu	26
Obr. 10: Průběh koncentrace TMAHu pro napětí 5V a proudu 2mA.....	27
Obr. 11: Průběh koncentrace TMAHu pro napětí 5V a proudu 5mA.....	29
Obr. 12: Průběh koncentrace TMAHu pro napětí 10V a proudu 10mA.....	31
Obr. 13 Průběh koncentrace TMAHu pro napětí 18V a proudu 12mA.....	33
Obr. 14 Průběh koncentrace pro napětí 30V a proudu 30mA	34
Obr. 15: Průběh závislosti napětí na difuzním koeficientu.....	36

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Orientační měření pH během prováděné elektroforézy TMAHu	23
Tabulka 2: Měření závislosti koncentrace 1% TMAHu na objemu	25
Tabulka 3: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 5V	27
Tabulka 4: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 5V	28
Tabulka 5: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 7V	30
Tabulka 6: Měření koncentrace TMAHu pro napětí 16V	32
Tabulka 7 Měření koncentrace TMAHu pro napětí 30V	33
Tabulka 8: Hodnoty směrnice k , pro zvolená napětí	35
Tabulka 9: Hodnoty transportního parametru λ pro zvolená napětí	35
Tabulka 10: Výsledky difuzního koeficientu pro zvolená napětí	36