

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

BADANIA EFEKTYWNOŚCI ROZDZIAŁU CO₂/N₂ NA MEMBRANACH SILM O PODŁOŻU CERAMICZNYM

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy przedstawiono wyniki badań separacji ditlenku węgla i azotu na ceramicznych membranach impregnowanych cieczami jonowymi [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) oraz Emim][Tf₂N] (1-etylo-3-metyloimidazolowy bis[tri(fluorometano)sulfonylo]imidek). Badania przeprowadzono dla membrany ceramicznej firmy Inopor w temperaturach 20-60°C dla ciśnień 1-7 bar. Ciecz jonową nanoszono metodą pokrywania oraz zanurzania. Stwierdzono, że otrzymane membrany SILMs charakteryzują się niewielkimi strumieniami masowymi oraz dużymi wartościami selektywności.

Słowa kluczowe: absorpcja, ditlenek węgla, ciecze jonowe

The experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes impregnated with ionic liquids [Emim][Ac] (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) and Emim][Tf₂N] (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) are presented. Ceramic membranes made by Inopor were investigated in 20-60°C and in the pressure range 1-7 bar. The ionic liquid was introduced into ceramic support by coating and soaking. It was found, that prepared SILMs are characterized by small mass fluxes and high selectivities.

Keywords: absorption, carbon dioxide, ionic liquids

1. WPROWADZENIE

Rosnące zużycie paliw kopalnych oraz wzrost emisji ditlenku węgla sprawia, że podejmowane są prace mające na celu opracowanie efektywnych i ekonomicznie opłacalnych technologii wychwytywania i składowania dużych ilości ditlenku węgla.

Usuwanie ditlenku węgla z gazów spalinowych (post combustion) na skalę laboratoryjną i przemysłową można realizować w oparciu o procesy absorpcji (chemicznej, fizycznej), adsorpcji, kondensacji niskotemperaturowej oraz separacji membranowej [1]. Obecnie najczęściej stosowane w przemyśle metody usuwania ditlenku węgla z gazów spalinowych to procesy pochłaniania ditlenku węgla w kolumnach zraszanych aminami. [2,3].

Jako alternatywa w ostatnich latach rozważane są ciekłe membrany na nośniku polimerowym lub ceramicznym impregnowane cieczami jonowymi (Supported Ionic Liquid Membranes, SILMs) [4]. Zastosowanie cieczy jonowych jako efektywnych rozpuszczalników do absorpcji ditlenku węgla pozwala uniknąć wad powszechnie stosowanych absorpcyjnych metod pochłaniania ditlenku węgla w aminach takich jak degradacja termiczna, straty absorbenta w wyniku parowania, korozyjny charakter i wysokie ciepło regeneracji amin [5]. Właściwości cieczy jonowych takie jak stabilność termiczna, pomijalna prężność par, znikoma korozyjność, duża zdolność pochłaniania ditlenku węgla, niska pojemność cieplna, możliwość projektowania własności fizykochemicznych czynią je atrakcyjnymi odwracalnymi absorbentami ditlenku węgla. Wadą cieczy jonowych jest z kolei ich cena i wysoka lepkość.

Santos [6] do rozdziału ditlenku węgla i azotu wykorzystał SILMs utworzony poprzez impregnację membrany polimerowej cieczami jonowymi [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy). Przepuszczalność CO₂ była w zakresie od 852 do 2114 barrer, a idealna selektywność CO₂/N₂, α (CO₂/N₂) w zakresie od 26,4 do 39.

W pracy [7] Albo et al. badali membrany ceramiczne Al₂O₃/TiO₂ w połączeniu z [Emim][Ac], co pozwoliło na osiągnięcie dużych przepuszczalności CO₂ -780 barrer oraz idealnej selektywności CO₂/N₂ 35,4, znacznie przewyższających wartości zmierzone dla procesów separacji przy wykorzystaniu materiałów polimerowych.

Sánchez Fuentes et al. [8] dla ceramicznych SILMs sfunkcjonalizowanych grupą Aminową NH₂ otrzymali duże wartości przepuszczalności dla ditlenku węgla rzędu 3000 barrer oraz idealnej selektywności CO₂/N₂ 70.

Poprzez impregnację cieczą jonową można umieścić zarówno w materiale polimerowym jak i ceramicznym. Ciecze jonowe zawierające kation imidazolowy i anion octanowy mogą znacznie zwiększyć rozpuszczalność ditlenku węgla i rozdział CO₂/N₂. Shiflett i Yokozeki [9,10] badali rozpuszczalność CO₂ w [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy) w zakresie temperatur 283 do 348 K i ciśnienie do 2 MPa.

Impregnacja membran nanoporowych może znacząco poprawić stabilność i trwałość SILM poprzez zmniejszenie możliwości przemieszczania się cieczy jonowej w strukturze porów o mniejszych rozmiarach [11].

Do rozdziału gazów często wykorzystuje się membrany polimerowe wykonane z polidimetylosiloksanu (PDMS) [12,13]. Membrany te charakteryzują się dużymi strumieniami permeatu rzędu 4000 barrer oraz dosyć niską selektywnością rozdziału 2.6 [14]. Modyfikacja tych membran poprzez impregnację cieczą jonową może pozwolić na uzyskanie membran SILM o dużej selektywności i przepuszczalności oraz opracowanie oszczędnych i bardziej efektywnych technologii rozdziału.

W pracy przedstawiono wyniki badań rozdziału CO₂/N₂ w SILMs otrzymanych poprzez impregnację podłoża membrany ceramicznej Inopor cieczami jonowymi.

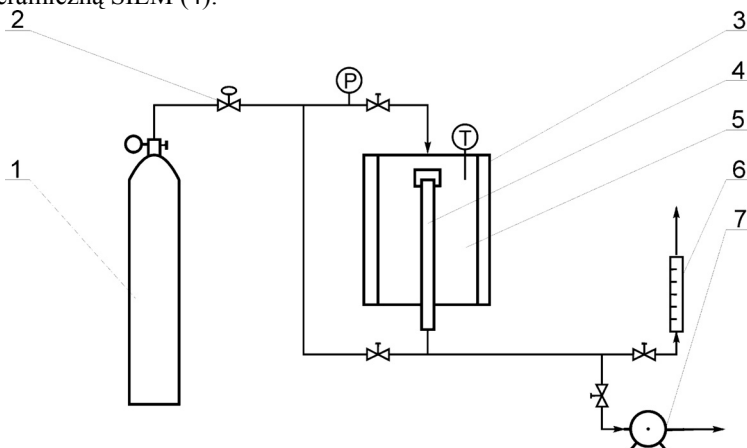
Podłoże ceramicznej membrany Inopor z naniesioną warstwą TiO_2 zostało wykonane z $\alpha-Al_2O_3$ o średnim rozmiarze porów 100 nm. Badane membrany miały postać rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3mm, długości 250 mm. Badano dwie metody impregnacji ceramicznego podłoża: powlekanie i zanurzenie.

Do badań wybrano ciecze jonowe [Emim][Ac] oraz [Emim][Tf₂N]. Ze względu na chemiczny charakter absorpcji określoną dużą pojemność sorpcji, znane własności i metody otrzymywania.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

2.1. STANOWISKO BADAWCZE

Stanowisko do badania procesów rozdzielu gazów przedstawiono na rys. 1. Głównym elementem stanowiska jest moduł membranowy (5) z zamontowaną membraną ceramiczną SILM (4).



Rys. 1. Stanowiska badawcze: 1 - butla z gazem, 2 - reduktor ciśnienia, 3 - grzejnik, 4 - membrana SILM, 5 - komora badawcza, 6 - przepływomierz, 7 - pompa próżniowa.

Fig.1. Experimental setup: 1 - gas bottle, 2 - pressure valve, 3 - heater, 4 - SILM membrane, 5 - membrane module, 6 - flowmeter, 7 - vacuum pump.

Gaz z butli (1) poprzez zawór redukcyjny (2) podawany jest do termostatowanej komory badawczej (5) o średnicy 50 mm i długości 200 mm, wykonanej ze stali kwasoodpornej i wyposażonej w płaszcz grzewczy (3). W komorze (1) zamocowana jest membrana SILM (4), w postaci rurki o średnicy zewnętrznej 10 mm i długości 250 mm wykonanej z Al_2O_3 . Ciśnienie w komorze badawczej utrzymywano na stałym poziomie w zakresie 1 do 7 atm. nadciśnienia. Gaz przenika przez membranę i poprzez przepływomierz (6) wyprowadzany jest do otoczenia.

W czasie badań eksperymentalnych utrzymywano w komorze badawczej stałą temperaturę 20-60°C. Przed badaniami właściwymi aparaturę opróżniano z gazów pompą próżniową (7), a następnie wypełniano czystym gazem z butli (1).

2.2 WYBÓR NOŚNIKA SILM

Do badań wybrano mikrofiltracyjne membrany ceramiczne firmy INOPOR w postaci rurek wykonanych z Al_2O_3 o średnicach zewnętrznych 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm. Przebadano membrany z naniesioną od wewnątrz aktywną warstwę TiO_2 o wielkości porów 10, 30 i 100 nm.

2.3 SPOSÓB PRZYGOTOWANIA MEMBRAN SILM

Proces impregnacji materiału nośnika w cieczy jonowej może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod próżnią poprzez nanoszenie lub zanurzenie w cieczy jonowej.

Materiał ceramiczny impregnowano cieczą jonową metodą pokrywania i zanurzania. Metoda pokrywania (coating) polega na nanoszeniu na czystą i odtłuszczoną powierzchnię ceramiczną cieczy jonowej za pomocą pędzla. Nadmiar cieczy jonowej zbiera się z powierzchni rurki za pomocą bibuły, a następnie rurkę ceramiczną zostawia się do wyschnięcia (od 30 do 120 min). Proces nanoszenia powtarza się od 1 do 3 razy. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontroluje się metodą wagową.

Metoda zanurzania (soaking) polega na zanurzeniu czystej i odtłuszczonej rurki ceramicznej w cieczy jonowej na czas od 8 do 24 h. Po tym czasie rurkę wyciąga się z cieczy jonowej, a nadmiar cieczy usuwa się bibułą. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontroluje się metodą wagową.

Inną zastosowaną metodą impregnacji było nanoszenie cieczy jonowej na zewnętrzną powierzchnię membrany ceramicznej, zamontowanej w module membranowym, podłączonym do pracującej pompy próżniowej. Metoda ta pozwalała na lepsze (bardziej równomierne) wypełnienie porów powierzchni membrany cieczą jonową oraz eliminację możliwego uszkodzenia zaimpregnowanej membrany podczas montażu w module membranowym.

2.4 WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Badania doświadczalne wykonano na stanowisku badawczym, rys.1. W badaniach wykorzystano membrany ceramiczne firmy INOPOR z aktywną warstwą TiO_2 o średnicach porów 10, 30 i 100 nm, oznaczone symbolem A.

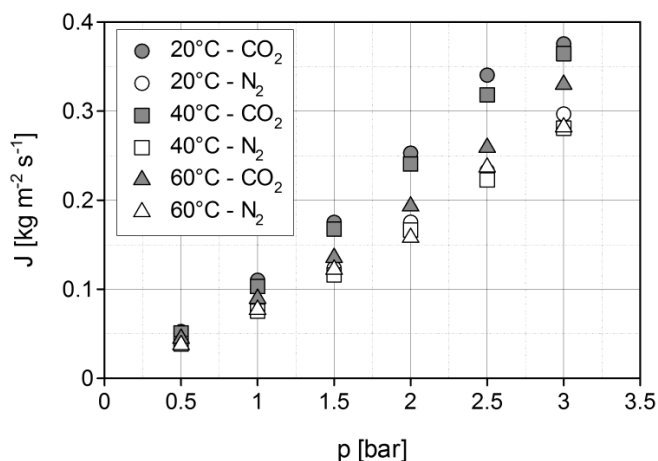
Powyższe membrany ceramiczne służyły do przygotowania ciekłych membran SILM poprzez impregnację wybranymi cieczami jonowymi: [Emim][Ac] oraz [Emim][Tf₂N].

Membrany ceramiczne po oczyszczeniu, wysuszeniu oraz odtłuszczeniu ważono. Po zamontowaniu w aparaturze badawczej mierzono masowe strumienie CO_2 i N_2 przechodzące przez daną rurkę ceramiczną przed impregnacją cieczą jonową.

Następnie rurki ceramiczne impregnowano cieczą jonową poprzez zanurzenie w cieczy jonowej lub poprzez pokrywanie. Po naniesieniu cieczy jonowej i wysuszeniu (ewentualnie osuszeniu bibułą) rurki ważono przed oraz po pomiarze. W ten sposób określano ilość cieczy jonowej wchłoniętej po impregnacji oraz utratę cieczy jonowej w trakcie pomiaru, co stanowiło o stabilności membrany przy danym ciśnieniu. W zależności od rodzaju materiału, rozkładu porów, lepkości cieczy jonowej przy wyższych ciśnieniach część cieczy jonowej jest wypychana z porów materiału ceramicznego, co powoduje pogorszenie działania membrany lub jej zniszczenie.

W trakcie pomiarów mierzono masowe strumienie gazów (J [$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$]) przechodzących przez otrzymaną membranę SILM oraz obliczano idealną selektywność α , dla czystych gazów CO_2 i N_2 [1, 4]. Wyniki badań doświadczalnych dla wybranych materiałów ceramicznych przedstawiono poniżej.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki pomiarów strumieni czystego azotu oraz czystego dwutlenku węgla płynących przez membranę A o średnicy porów 100 nm dla różnych temperatur.



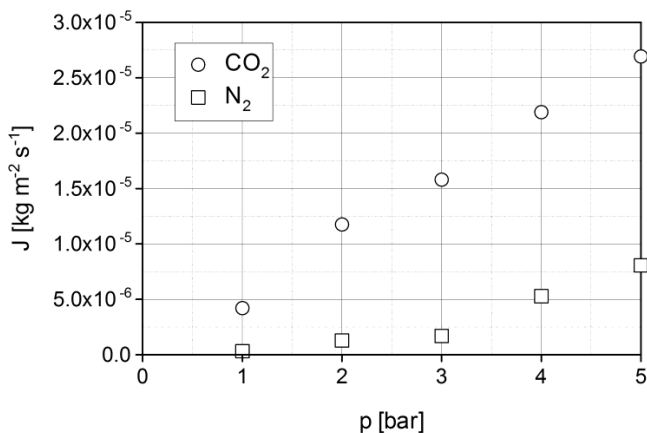
Rys.2. Porównanie strumieni masowych CO_2 i N_2 membrany ceramicznej A bez cieczy jonowej, w temperaturach 20, 40 i 60°C

Fig.2. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane without ionic liquid, at temperatures of 20, 40 and 60°C

Można zauważyć, że ze wzrostem temperatury strumienie CO_2 i N_2 nieznacznie maleją, a ich wartości są o kilka rzędów większe niż po pokryciu cieczą jonową.

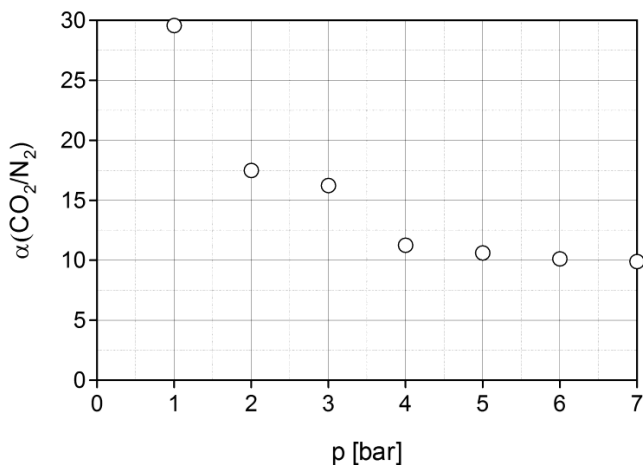
Na kolejnych rysunkach przedstawiono zależności strumienia N_2 i CO_2 oraz idealnej selektywności α od różnicy ciśnień dla SILM otrzymanych poprzez impregnację

cieczą jonową membran ceramicznych A (TiO_2) cieczą jonową [Emim][Ac] w temperaturze 20°C . Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki dla membrany o średnicy porów 100 nm, na rys. 5 i 6 – 30 nm, a na rys. 7 i 8 – 10 nm.



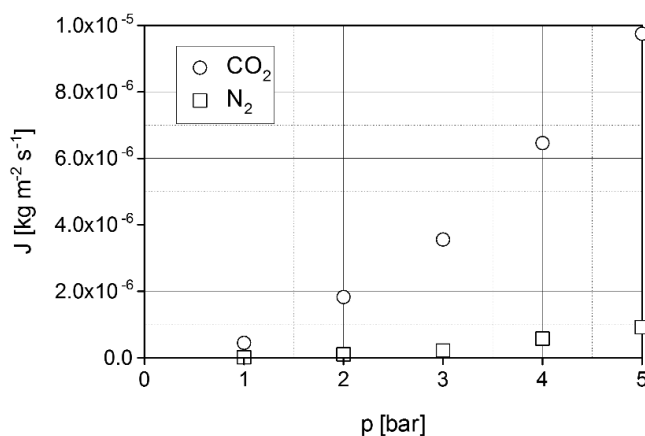
Rys.3. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig.3. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



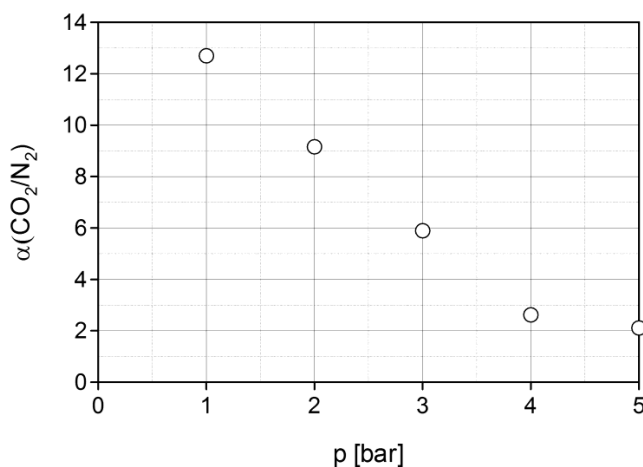
Rys.4. Porównanie selektywności rozdziálu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig.4. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



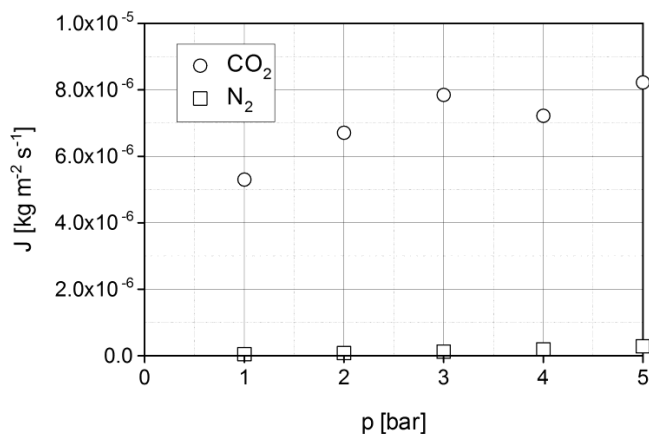
Rys.5. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura $20^\circ C$

Fig.5. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of $20^\circ C$



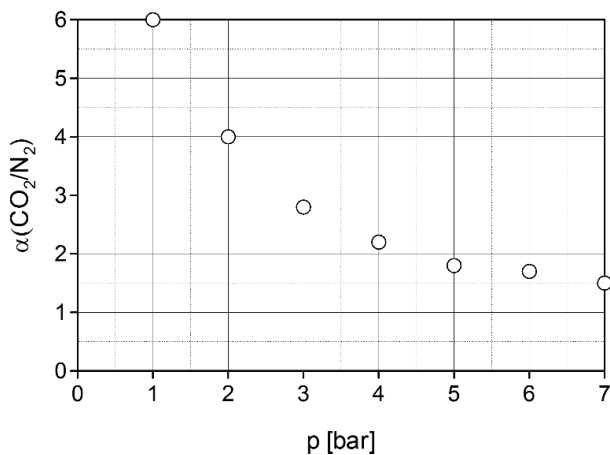
Rys.6. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura $20^\circ C$

Fig.6. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of $20^\circ C$



Rys.7. Porównanie strumieni masy CO₂ i N₂ dla materiału ceramicznego A (TiO₂) o średnicy porów 10 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig.7. Comparison of CO₂ and N₂ mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C

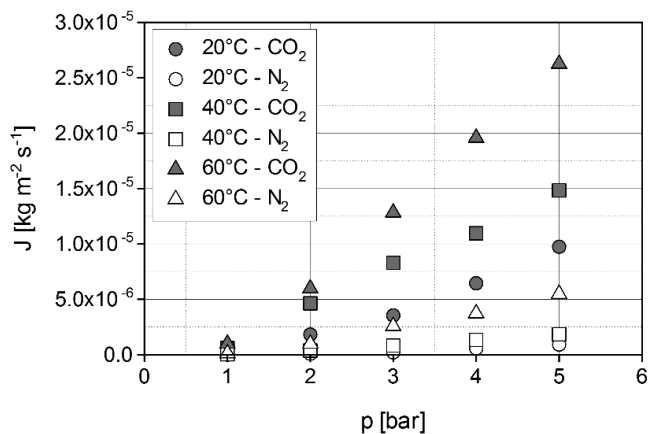


Rys.8. Porównanie selektywności rozdziału (CO₂/N₂) dla materiału ceramicznego A (TiO₂) o średnicy porów 10 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig.8. Comparison of the separation selectivity (CO₂/N₂) for ceramic material A with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C

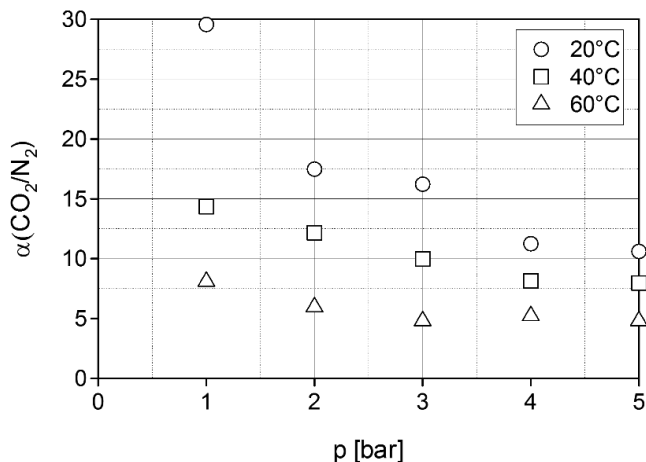
Analizując rys. 3 do 8 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem średnicy porów masowe natężenia przepływu oraz selektywności rozdziału rosną.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono wpływ temperatury na wielkość strumienia masy CO_2 i N_2 przechodzącej przez membranę SILM i selektywność rozdzielu w zależności od ciśnienia.



Rys.9. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Ac], w temperaturach 20, 40 i 60°C

Fig.9. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20, 40 and 60°C

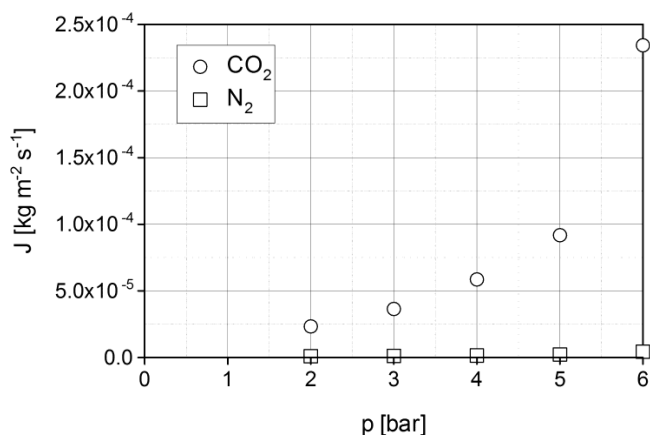


Rys.10. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Ac], w temperaturach 20, 40 i 60°C

Fig.10. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20, 40 and 60°C

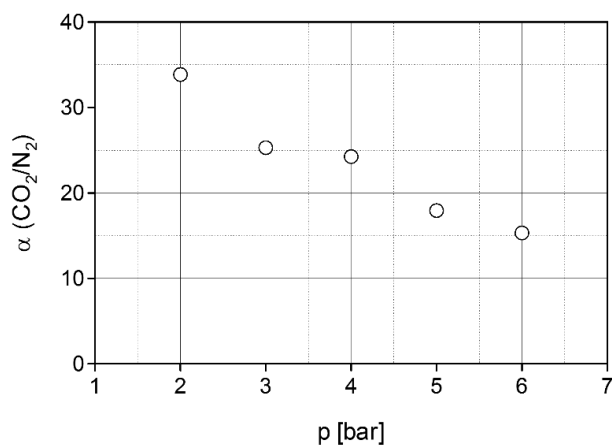
Dla badanej membrany SILM (średnica porów 100 nm, impregnowanej [Emim][Ac]) strumienie masowe CO_2 i N_2 rosną wraz ze wzrostem temperatury, natomiast mierzone selektywności rozdziału CO_2/N_2 maleją.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono zależności strumienia N_2 i CO_2 płynących przez membranę oraz selektywności idealnej α od różnicy ciśnień dla SILM otrzymanych poprzez impregnację cieczą jonową membran ceramicznych A (TiO_2) cieczą jonową [Emim][Tf₂N] w temperaturze 20°C. Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono wyniki dla membrany o średnicy porów 100 nm, na rys. 13 i 14 – 30 nm, a na rys. 15 i 16 – 10 nm



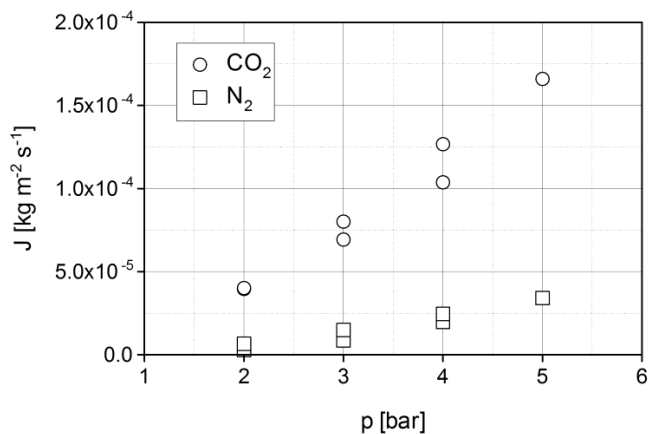
Rys.11. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Tf₂N], temperatura 20°C

Fig.11. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



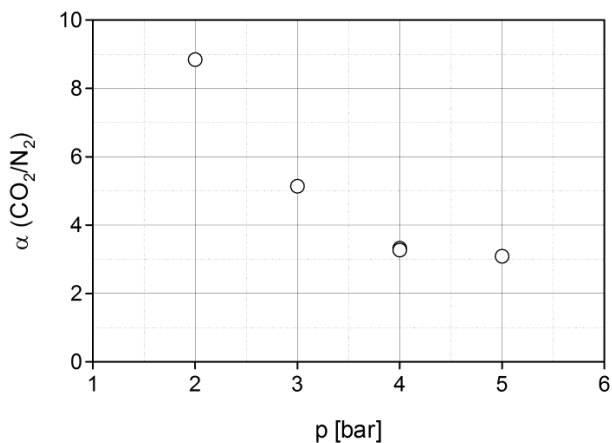
Rys.12. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Tf_2N], temperatura 20°C

Fig.12. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



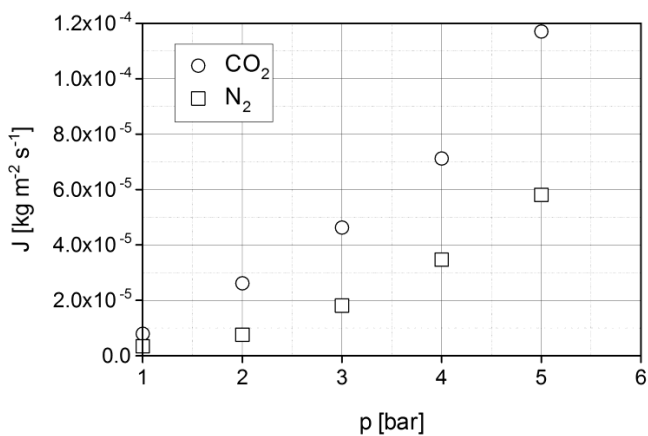
Rys.13. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Tf_2N], temperatura 20°C

Fig.13. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



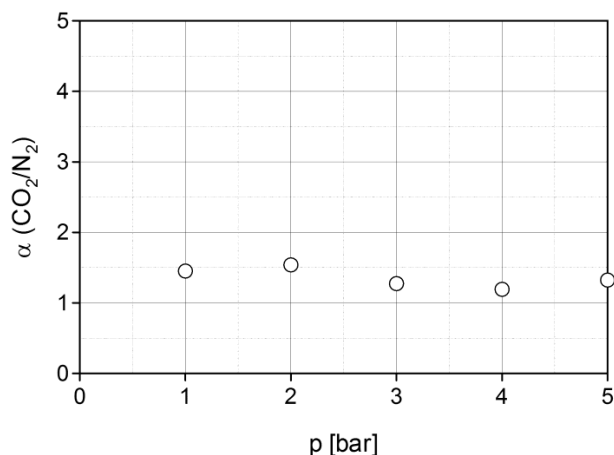
Rys.14. Porównanie selektywności rozdzielania (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, temperatura 20°C

Fig.14. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 30 nm, impregnated with $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, at temperature of 20°C



Rys.15. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 10 nm impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, temperatura 20°C

Fig.15. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, at temperature of 20°C

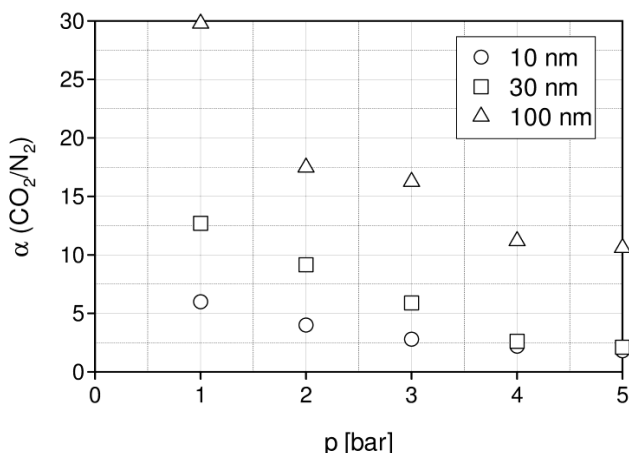


Rys.16. Porównanie selektywności rozdzielania (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 10 nm impregnowanego [Emim][Tf₂N], temperatura 20°C

Fig.16. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim][Ac], at temperature of 20°C

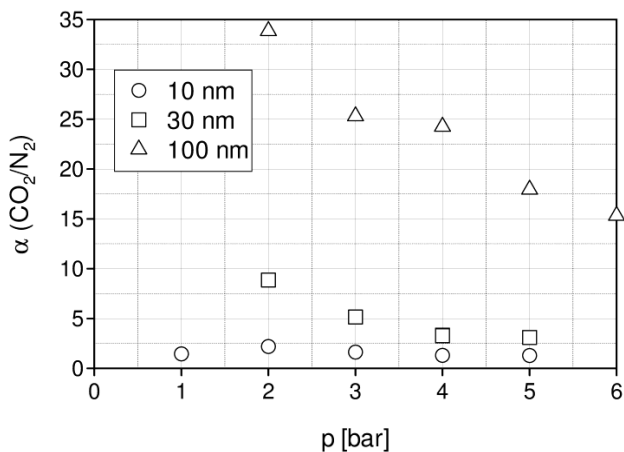
Wyniki pomiarów membran SILM otrzymanych przez impregnację materiału ceramicznego A (TiO_2) cieczą jonową [Emim][Tf₂N], wskazują, że jedynie membrana SILM wykonana z materiału ceramicznego o średnicy porów 100 nm posiada właściwości separacyjne (α od 15 do 35). Pozostałe membrany SILM wykonane z materiału o średnicy porów 30 i 10 nm szybko traciły właściwości separacyjne wraz ze wzrostem ciśnienia (30 nm), lub w ogóle nie posiadały właściwości separacyjnych (10 nm).

Na kolejnych rysunkach przedstawiono zbiorcze porównania selektywności dla badanego materiału ceramicznego A (TiO_2) impregnowanego cieczami jonowymi [Emim][Ac] (rys. 17) i [Emim][Tf₂N] (rys. 18)



Rys.17. Zbiorne porównanie selektywności rozdzielania (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicach porów 10, 30, 100 nm impregnowanego [Emim][AC], temperatura 20°C

Fig.17. Collective comparison of the separation selectivity (CO_2 / N_2) for ceramic material A (TiO_2) with pore diameters of 10, 30, 100 nm, impregnated with [Emim] [AC], temperature 20°C

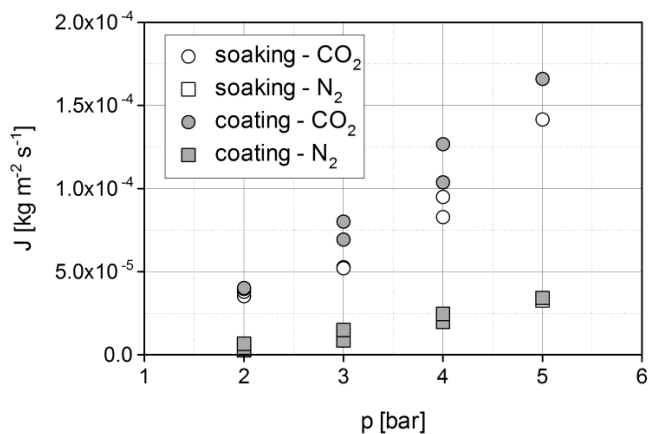


Rys.18. Zbiorne porównanie selektywności rozdzielania (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicach porów 10, 30, 100 nm impregnowanego [Emim][Tf₂N], temperatura 20°C

Fig. 18. Collective comparison of the separation selectivity (CO_2 / N_2) for A (TiO_2) ceramic material with pore diameters of 10, 30, 100 nm, impregnated with [Emim] [Tf₂N], temperature 20°C

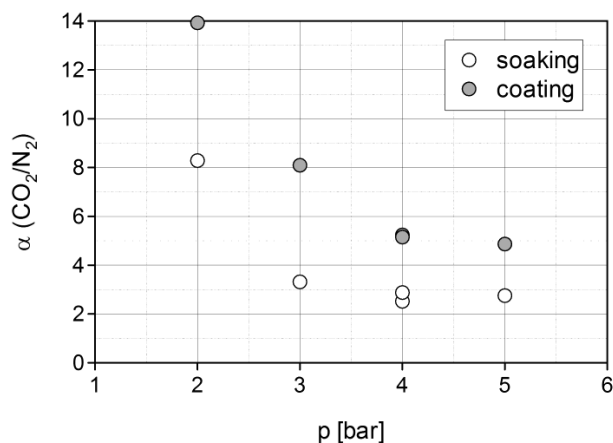
Porównując dane na rysunkach 17 i 18 można zauważyć, że największą selektywnością w obu przypadkach charakteryzowały się membrany o średnicach porów 100 nm. Membrany o średnicach porów 30 i 10 nm wykazywały znacząco słabsze własności separacyjne.

Na rys. 19 i 20 przedstawiono porównanie różnych metod impregnacji materiału ceramicznego A (TiO_2 , 30 nm).



Rys.19. Wpływ metody impregnowania membrany na strumieniu masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Tf₂N], temperatura 20°C

Fig.19. Influence of the membrane impregnation method on CO_2 and N_2 mass flows for ceramic material A (TiO_2) with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Tf₂N], temperature 20°C



Rys.20. Wpływ metody impregnowania na selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Tf₂N], temperatura 20°C

Fig 20. Effect of the impregnation method on the separation selectivity (CO_2 / N_2) for ceramic material A (TiO_2) with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Tf₂N], temperature 20°C

Wyniki badań wskazują, że metoda impregnacji cieczą jonową wpływa na właściwości badanych membran SILM. Membrany otrzymane metodą pokrywania (coating) charakteryzują się lepszymi własnościami separacyjnymi niż otrzymane metodą zanurzenia (soaking) (rys. 20) oraz mniejszymi oporami przepływu (rys. 19)

6. WNIOSKI

- Sposób nanoszenia (impregnacja) cieczy jonowej na podłoże ceramiczne ma duże znaczenie dla trwałości membrany. Grube powłoki SILM ograniczają przepuszczalność membrany, z kolei zbyt cienkie mogą przyczynić się do niestabilności i krótkiego okresu poprawnego działania membrany.
- Impregnacja membrany metodą wielokrotnego nanoszenia (coating) daje lepsze rezultaty (wyższy stopień rozdziału i większa przepuszczalność membrany) niż w przypadku metody zanurzania (soaking).
- Wyniki badań wskazują, że badane materiały ceramiczne A (TiO_2), po impregnacji cieczami jonowymi wykazują własności separacyjne przy rozdziale mieszaniny gazów CO_2/N_2 . Selektowność idealna $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ wynosiła dla materiału ceramicznego A (TiO_2) impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, od 1,5 do 30, a dla materiału ceramicznego A (TiO_2) impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, od 1 do 35.
- Otrzymane wyniki wskazują, że membrany wykonane z materiału A (TiO_2) impregnowanego cieczami jonowymi $[\text{Emim}][\text{Ac}]$ oraz $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ wykazują podobne właściwości separacyjne. Wyższe wartości selektowności uzyskano dla membran o średnicy porów 100 nm. Dla membran o mniejszych średnicach porów uzyskano gorsze własności separacyjne
- Zaobserwowano, że wyższe ciśnienie gazu powodowało wydmuchiwanie cieczy jonowej z porów materiału ceramicznego, co prowadziło do zniszczenia membrany.

OZNACZENIA - SYMBOLS

barrer – jednostka przepuszczalności gazu ; 1 barrer = 3.35×10^{-16} ($\text{mol m s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{m}^{-2}$)

non-SI unit of gas permeability; 1 barrer = 3.35×10^{-16} ($\text{mol m s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{m}^{-2}$)

J – gęstość strumienia masy, $\text{kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$

mass flux, $\text{kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$

p – różnica ciśnień po obu stronach membrany, bar

pressure difference on both membrane sides, bar

$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ – selektowność membrany, wyrażona jako $J_{\text{CO}_2}/J_{\text{N}_2}$

ideal membrane selectivity, defined as $J_{\text{CO}_2}/J_{\text{N}_2}$

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Budzianowski W.M., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review, *Int. J. Global Warming*, Vol. 7, No. 2, 184-225.
- [2] Bara, J.E. (2016) Ionic liquids for post combustion CO₂ capture, In: Absorption based post-combustion capture of carbon dioxide, Edited by Paul H.M. Feron, Woodhead Publishing, Duxford U.K..
- [3] Luis, P., Neves, L.A., Afonso, C.A.M., Coelho, I.M., Crespo, J.G., Garea, A., Irabien, A. (2009) Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through supported ionic liquid membranes (SILMs). *Desalination* 245, 485–493
- [4] Albo J., Tsuru T., 2014. Thin Ionic Liquid Membranes Based on Inorganic Supports with Different Pore Sizes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 8045–8056.
- [5] Zhang Y., Ji X., Xie Y., Lu X., 2016, Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation, *Applied Energy* 162, 1160-1170.
- [6] Santos E., Albo J., Irabien A., 2014. Acetate based supported ionic liquid membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature, *J. Membr. Sci.*, 452, 277– 283.
- [7] Albo J., Yoshioka T., Tsuru T., 2014. Porous Al₂O₃/TiO₂ tubes in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid for CO₂/N₂ separation, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 440–448.
- [8] Sánchez Fuentes, C.E., Guzmán-Lucero, D., Torres-Rodríguez, M., Likhonova, N.V., Navarrete Bolanos, J., Olivares-Xometl, O., Lijanova, I.V. (2017) CO₂/N₂ separation using alumina supported membranes based on new functionalized ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 182, 59–68.
- [9] Shiflett, M.B., Yokozeki, A. (2009) Phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] [emim][Tri-fluoroacetate] mixtures. *J.Chem.Eng.Data* 54, 108–114.
- [10] Shiflett, M.B., Drew, D.W., Cantini, R.A. Yokozeki, A. (2010) Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Energy Fuels*, 24, 578-5789.
- [11] Karousos, D.S., Labropoulos, A.I., Sapalidis, A., Kanellopoulos, N.K., Iliev, B., Schubert, T.J.S., Romanos, G.E. (2017) Nanoporous ceramic supported ionic liquid membranes for CO₂ and SO₂ removal from flue gas. *Chemical Engineering Journal* 313, 777–790.
- [12] Pian, Ch., Shen, J., Liu, G., Jin, W. (2016) Ceramic hollow fiber-supported PDMS membranes for oxygen enrichment from air. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* DOI:10.1002/APJ.1972.
- [13] Rena, X. Jia, Y., Lua, X., Shi, T., Ma, S. (2018), Preparation and characterization of PDMS-D2EHPA extraction gel membrane for metal ions extraction and stability enhancement. *J.Membr. Sci.* 559, 159–169.
- [14] Sadrzadeh, M., Shahidi, K., Mohammadi, T. (2010) Synthesis and gas permeation properties of a single layer PDMS membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (1), 33–48.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI,

INVESTIGATION OF CO₂/N₂ SEPARATION EFFICIENCY ON SILMS BASED ON CERAMIC SUPPORT

In conventional methods of CO₂ removal from flue gases generally a reversible amine absorption processes is used. As an alternative gas separation on membranes in combination with ionic liquids (ILs), the so-called supported ionic liquid membranes (SILMs) are extremely attractive due to energy efficiency and compact equipment. The paper presents the experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes with active TiO₂ layer made by Inopor impregnated with different ionic liquids: 1-Ethyl-3-methylimidazolium ([Emim][Ac]) and 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Emim][Tf₂N]). The type of ceramic support used in SILMs membranes, as well as the support structure is very important to the stability of the membrane. Different ceramic tubes of 10 mm outer diameter and 250 mm length made of Al₂O₃ and TiO₂ were used to prepare supported ionic liquid membranes (SILMs). The performance of SILMs depends generally on impregnation method of ceramic support. Thick SILM layer decreases membrane permeability, but too thin SILM layer may reduce the performance and stability of the membrane. Two impregnation methods were used: coating and soaking. The investigations were carried out on the experimental setup shown in Fig.1 in the temperatures 20-60°C and the pressure range 1-7 bar. The measured carbon dioxide and nitrogen mass fluxes and ideal selectivities for the prepared SILMs based on investigated ceramic material were presented in Figs.2-18. The prepared SILM membranes are characterized by small mass fluxes and high ideal selectivities.

Received: 16.11.2020

Accepted: 14.12.2020