

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

BADANIA SEPARACJI CO₂ I N₂ NA MEMBRANACH SILM NA PODŁOŻU CERAMICZNYM AL₂O₃

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][BF₄] (4-fluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazolowy). Badania przeprowadzono dla membrany ceramicznej firmy Inopor w temperaturach 20-60°C dla ciśnień 1-7 bar. Ciecz jonową nanoszono metodą pokrywania. 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][BF₄] ((1-ethyl-3-methylimidazolium tetra fluoroborate) 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 method. 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 absorbentu w wyniku parowania, korozyjny charakter i wysokie ciepło regeneracji amin [5]. Właściwości cieczy jonowych takie jak stabilność termiczna, pomijalna prężność par, 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 duża lepkość.

Santos et. al. [6] do rozdziału ditlenku węgla i azotu wykorzystali SILMs utworzone 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 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ w zakresie od 26,4 do 39.

W pracy [7] Albo et al. badali membrany ceramiczne Al₂O₃/TiO₂ impregnowane cieczą jonową [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] badali zmodyfikowane ceramiczne membrany SILMs otrzymane poprzez wprowadzenie grupy aminowej 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 et al. i Yokozeki et al. [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 ciśnien do 2 MPa.

Impregnacja membran ultrafiltracyjnych 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 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.

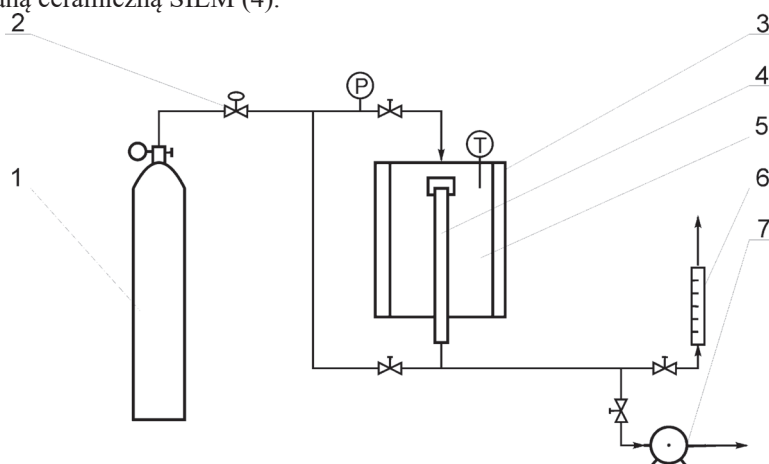
Warstwę aktywną membran Inopor wykonano z $\gamma-Al_2O_3$ oraz $\alpha-Al_2O_3$ (w zależności od wielkości porów). Badane membrany miały postać rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3mm, długości 250 mm. Badane membrany impregnowano metodą powlekania (coating).

Do badań wybrano ciecze jonowe [Emim][Ac] oraz [Emim][BF₄]. 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 rozdziału 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 (5) 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 mikro- i ultrafiltracyjne 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 zewnątrz aktywną warstwą Al_2O_3 o wielkości porów 5, 10 nm ($\alpha-Al_2O_3$) i 70 nm ($\gamma-Al_2O_3$).

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.

Badane membrany impregnowano cieczą jonową metodą pokrywania. 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.

2.4 Wyniki badań doświadczalnych

Badania doświadczalne wykonano na stanowisku badawczym, rys.1. W badaniach wykorzystano membrany ceramiczne firmy Inopor z aktywną warstwą Al_2O_3 o średnicach porów 5, 10 i 70 nm.

Powyższe membrany ceramiczne służyły do przygotowania ciekłych membran SILM poprzez impregnację wybranymi cieczami jonowymi: [Emim][Ac] oraz [Emim][BF₄].

Membrany ceramiczne po oczyszczeniu, wysuszeniu oraz odtłuszczeniu ważono. Po zamontowaniu w aparaturze badawczej mierzono masowe strumienie CO₂ i N₂ przechodzące przez daną rurkę ceramiczną przed impregnacją cieczą jonową.

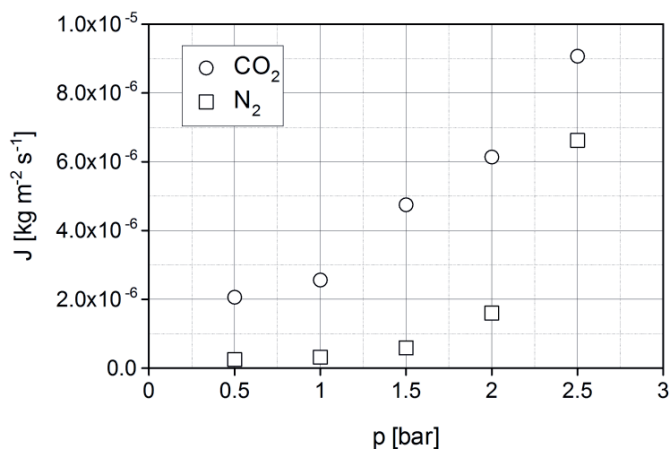
Następnie rurki ceramiczne impregnowano cieczą jonową poprzez pokrywanie (coating). Ciecz jonową nanoszono na rurki ceramiczne miękkim pędzlem a następnie czekano, aż cała powierzchnia rurki będzie sucha (około 4 godzin). Procedurę powtarzano 3 razy. Przed i po naniesieniu cieczy jonowej i wysuszeniu (ewentualnie osuszeniu bibułą) rurki ważono, aby poznać masę cieczy jonowej naniesionej na

membranę. Masy cieczy jonowej zużytej do pokrywania rurek ceramicznych wynosiły 0,420, 0,528 i 0,411 g odpowiednio dla membran o średnicach porów 5, 10 i 70 nm.

Membrany ważono również po każdym pomiarze. W ten sposób określano ilość cieczy jonowej utraconej 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.

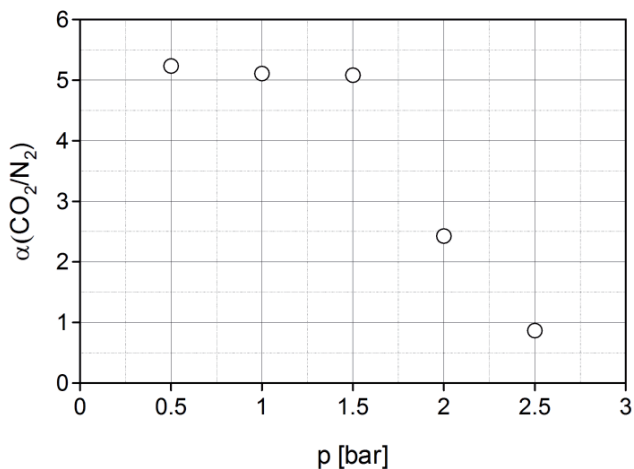
W trakcie pomiarów mierzono masowe strumienie gazów (J [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]) przechodzących przez otrzymaną membranę SILM oraz obliczano idealną selektywność α , dla czystych gazów CO₂ i N₂ [1, 4]. Wyniki badań doświadczalnych dla wybranych materiałów ceramicznych przedstawiono poniżej.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono zależności strumienia N₂ i CO₂ płynących przez membranę oraz selektywności idealnej α od różnicy ciśnień dla SILM otrzymanych poprzez impregnację membran ceramicznych Inopor cieczą jonową [Emim][Ac] w temperaturze 20°C. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki dla membrany o średnicy porów 70 nm, na rys. 4 i 5 – 10 nm, a na rys. 6 i 7 – 5 nm.



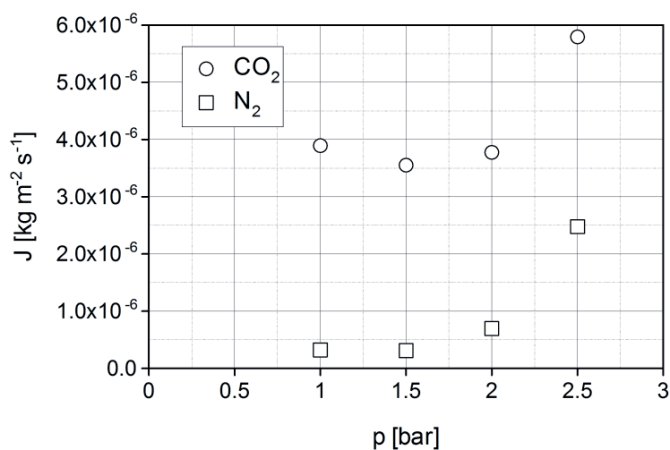
Rys.2. Porównanie strumieni masy CO₂ i N₂ dla membrany Inopor o średnicy porów 70 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.2. Comparison of CO₂ and N₂ mass streams for Inopor membrane with a pore diameter of 70 nm, impregnated with [Emim][Ac], temperature of 20°C.



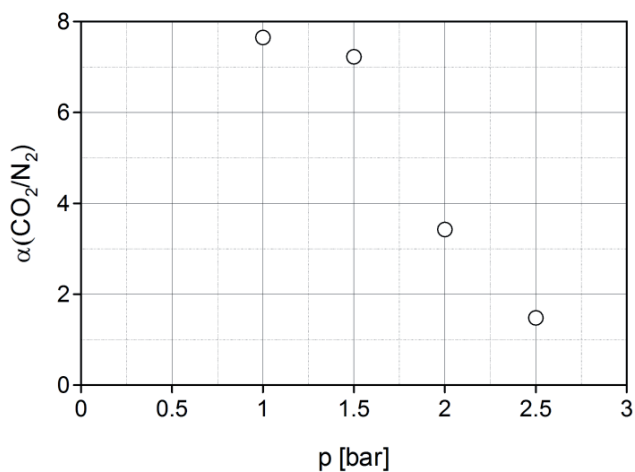
Rys.3. Selektyność rozdziatu (CO_2/N_2) dla membrany Inopor o średnicy porów 70 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.3. The separation selectivity (CO_2/N_2) for Inopor membrane with a pore diameter of 70 nm, impregnated with [Emim] [Ac], temperature of 20°C



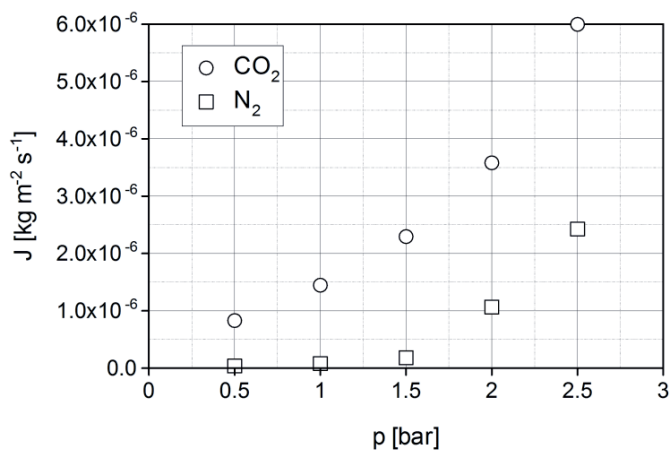
Rys.4. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla membrany Inopor o średnicy porów 10 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.4. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams for Inopor membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim][Ac], temperature of 20°C.



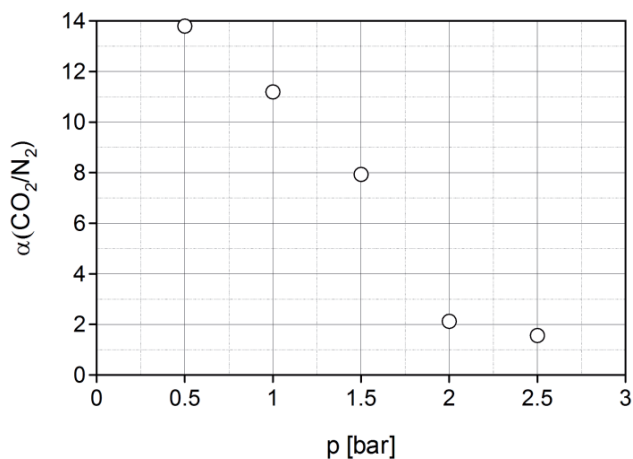
Rys.5. Selektowność rozdziału (CO₂/N₂) dla membrany Inopor o średnicy porów 10 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.5. The separation selectivity (CO₂/N₂) for Inopor membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim] [Ac], temperature of 20°C

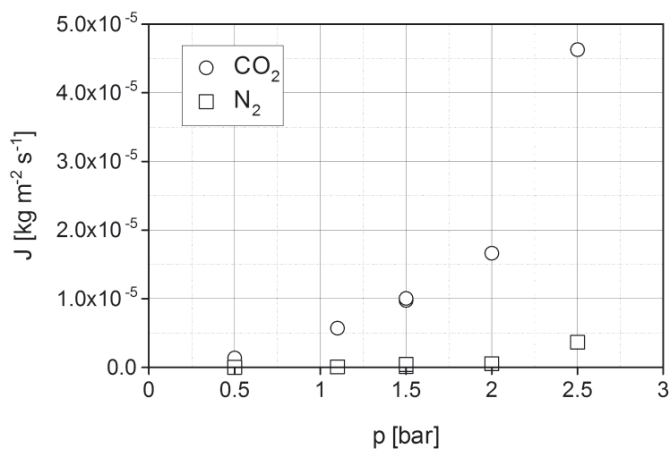


Rys.6. Porównanie strumieni masy CO₂ i N₂ dla membrany Inopor o średnicy porów 5 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.

Fig.6. Comparison of CO₂ and N₂ mass streams for Inopor membrane with a pore diameter of 5 nm, impregnated with [Emim][Ac], temperature of 20°C.



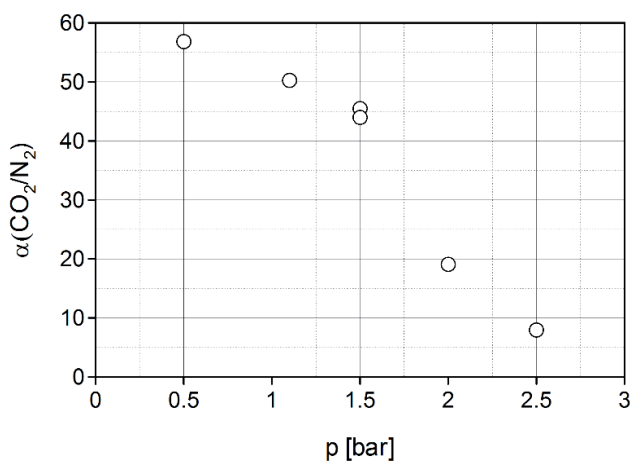
Rys.7. Selektowność rozdziálu (CO_2/N_2) dla membrany Inopor o średnicy porów 5 nm impregnowanej [Emim][Ac], temperatura 20°C.
Fig.7. The separation selectivity (CO_2/N_2) for Inopor membrane with a pore diameter of 5 nm, impregnated with [Emim] [Ac], temperature of 20°C



Rys.8. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla membrany Inopor o średnicy porów 10 nm impregnowanej [Emim][BF_4], temperatura 20°C.
Fig.8. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams for Inopor membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim][BF_4], temperature of 20°C.

Przebadane membrany SILM o średnicach porów 5, 10 i 70 nm otrzymane poprzez impregnację cieczą jonową [Emim][Ac] wykazywały własności separacyjne w bardzo wąskim zakresie różnicy ciśnień (0,5 – 1,5 bar). Wpływ średnicy porów materiału ceramicznego był niewielki, najlepsze właściwości separacyjne uzyskały membrany o średnicy 5 nm. Przy wyższych różnicach ciśnień (powyżej 1,5 bar) membrany te traciły własności separacyjne.

Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono zależności strumienia N_2 i CO_2 płynących przez membranę oraz selektywności idealnej α od różnicy ciśnień dla membran SILM otrzymanych poprzez impregnację cieczą jonową [Emim][BF₄].



Rys.9. Selektywność rozdziálu (CO_2/N_2) dla membrany Inopor o średnicy porów 10 nm impregnowanej [Emim][BF₄], w temperaturach 20°C.

Fig.7. The separation selectivity (CO_2/N_2) for Inopor membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim][BF₄], temperature of 20°C

Membrany SILM wykonane z materiału ceramicznego o średnicy porów 10 nm, impregnowanego cieczą jonową [Emim][BF₄], wykazywały początkowo bardzo dobre własności separacyjne w wąskim zakresie różnicy ciśnień (0,5 – 1,5 bar). Przy wyższych różnicach ciśnień (powyżej 1,5 bar) membrany te gwałtownie traciły wartości separacyjne, co mogło być spowodowane zniszczeniem membrany SILM poprzez wydmuchanie cieczy jonowej z porów membrany.

Otrzymane wyniki wskazują, na dobre właściwości separacyjne uzyskano dla membrany o średnicy porów 10 nm, impregnowanej cieczą jonową [Emim][BF₄]. Niestety membrana szybko traciła własności separacyjne – już przy różnicy ciśnień powyżej 1,5 bar. Wartość współczynnika separacji α gwałtownie spadała z wartości początkowej powyżej 55 przy $\Delta p = 0.5$ bar do wartości poniżej 10 przy $\Delta p = 2.5$ bar.

Pozostałe membrany impregnowane cieczą jonową [Emim][Ac], wykazywały znacznie gorsze własności separacyjne, membrany te również w znacznym stopniu straciły swoje własności separacyjne ze wzrostem różnicy ciśnień (już powyżej 1.5 bar).

WNIOSKI

- Wyniki badań wskazują, że badane membrany Inopor po impregnacji cieczami jonowymi [Emin][Ac] i [Emim][BF₄] wykazują własności separacyjne przy rozdziale mieszaniny gazów CO₂/N₂. Selektowność idealna $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ dla membran SILM impregnowanych [Emim][Ac] wynosiła maksymalnie 14, a dla membran SILM impregnowanych [Emim][BF₄] wynosiła maksymalnie 56.
- Wraz ze wzrostem średnicy porów selektowność badanych membran impregnowanych [Emim][Ac] malała, a mierzone wartości strumienia permeatu wzrastały.
- Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem różnicy ciśnień badane membrany traciły własności separacyjne. Proces ten rozpoczynał się już przy różnicy ciśnień powyżej 1,5 bar. Degradację membran prawdopodobnie 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} (mol m s ⁻¹ Pa ⁻¹ m ⁻²) non-SI unit of gas permeability; 1 barrer = 3.35×10^{-16} (mol m s ⁻¹ Pa ⁻¹ m ⁻²)
J	– gęstość strumienia masy, kmol m ⁻² s ⁻¹ mass flux, kmol m ⁻² 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 $J_{\text{CO}_2}/J_{\text{N}_2}$

PIŚMIENICTWO 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., Irbaien 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., Likhanova, 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][Trifluoroacetate] 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 AND N₂ SEPARATION ON SILMS BASED ON CERAMIC AL₂O₃ SUPPORT

In conventional methods of CO₂ removal from flue gases generally a reversible amine absorption processes are used. As an alternative gas separation on membranes in combination with ionic liquids (ILs), the so-called supported ionic liquid membranes (SILMs) are used. They are 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 Al₂O₃ layer made by Inopor impregnated with different ionic liquids: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim][Ac]) and 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Emim][BF₄]). The type of ceramic support used in SILMs membranes, as well as the support structure is very important to the stability of the membrane. Ceramic tubes of 10 mm outer diameter and 250 mm length made of Al₂O₃ with different pore sizes 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. 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.2-9. The prepared SILM membranes exhibit good separation properties.

Received: 15.11.2021

Accepted: 23.12.2021