

ADAM ROTKEGEL^{1,2}, ZENON ZIOBROWSKI¹

ROZDZIAŁ MIESZANIN GAZOWYCH PRZY WYKORZYSTANIU CIEKŁYCH MEMBRAN NA PODŁOŻU CERAMICZNYM IMPREGNOWANYM CIECZAMI JONOWYMI

¹Institut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Politechnika Opolska, Wydział Inżynierii Produkcji i Logistyki, ul. Gen. Sosnkowskiego 31, 45-272
Opole

W pracy przedstawiono przegląd prac dotyczących rozdziału mieszanin gazowych, a w szczególności wydzielania CO₂ z gazów, przy wykorzystaniu ciekłych membran na podłożu ceramicznym impregnowanym cieczami jonowymi (SILM). Omówiono rodzaje podłoża ceramicznego stosowanego w membranach SILM, a także wpływ struktury podłoża na jakość membrany. Pokazano stosowane sposoby nanoszenia (impregnacji) cieczy jonowej na podłoże ceramiczne.

Słowa kluczowe: usuwanie CO₂, membrana SILM, ciecze jonowe

The paper presents the review of works concerning gas mixture separation, in particular a CO₂ removal from gases, using liquid membrane on ceramic support impregnated with ionic liquids (SILM). The type of ceramic support used in SILM membranes, as well as the influence of the support structure on the quality of the membrane was discussed. The methods used to impregnate the ionic liquid into the ceramic support were shown.

Keywords: CO₂ removal, SILM Membrane, ionic liquids

1. WSTĘP

W ciągu ostatnich kilku dekad powstała cała gama różnych metod separacji CO₂ z mieszanin gazowych. Zaliczyć do nich można absorpcję fizyczną i chemiczną [1,2], adsorpcję [3], separację membranową [4-8], wiązanie chemiczne [9] oraz separację niskotemperaturową [10]. Wraz z pojawieniem się nowych technologii pojawiła się cała

gama nowych materiałów, które mogą znaleźć w nich zastosowanie jak: ciecze jonowe (ILs) [11-14], struktury metalo-organiczne [15] czy hydraty gazowe [16-17].

Obecnie wiodącą metodą separacji CO₂ z gazów jest absorpcja w roztworach amin, która stosowana jest w ok. 90% przypadków przemysłowej separacji CO₂ z gazów. Drugą najczęściej stosowaną metodą jest separacja membranowa, wykorzystywana głównie w procesach wysokociśnieniowego wzbogacania gazu ziemnego oraz w produkcji biogazu [18].

Konwencjonalne metody usuwania ditlenku węgla wykorzystujące odwracalny proces absorpcji w aminach wiążą się ze stratami rozpuszczalnika na skutek parowania, korozyjnością roztworów amin, niską stabilnością termiczną oraz ze znacznymi kosztami energetycznymi [19,20]. Alternatywą może być zastosowanie technologii membranowej, oszczędnej i przyjaznej ekologicznie metody rozdziału.

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat można w literaturze spotkać doniesienia o badaniach różnych membran, czy procesów membranowych w połączeniu z cieczami jonowymi, włączając w to membrany ciekłe LM, membrany ciekłe na podłożu porowatym SLM, ciecze jonowe na podłożu porowatym (SILMs), membrany ze spolimeryzowanych cieczy jonowych (PIL), czy absorpcję gazu w cieczach jonowych z wykorzystaniem membran (MCs). Wydaje się, że największe zainteresowanie rynku związanego z separacją CO₂ z gazów wiąże się z połączeniem membran i cieczy jonowych. W artykule przedstawiono przegląd prac dotyczących rozdziału mieszanin gazowych, a w szczególności wydzielania CO₂ z gazów, przy wykorzystaniu ciekłych membran na podłożu ceramicznym impregnowanym cieczami jonowymi (SILM).

2. MEMBRANY CIEKŁE

Membraną nazywa się półprzepuszczalną fazę, pełniącą rolę bariery dla transportu masy pomiędzy rozdzielanymi przez nią mieszaninami ciekłymi lub gazowymi. Pojęcie membrany można również rozszerzyć na fazę ciekłą – wówczas membraną ciekłą nazywamy ciecz niemieszającą się zarówno z roztworem zasilającym jak i odbiorczym, która pełni rolę półprzepuszczalnej bariery dla transportu masy pomiędzy nimi. Transport substancji z roztworu wodnego poprzez membranę ciekłą LM w postaci cienkiego filmu oleju rozdzielającego dwie fazy wodne zauważyli po raz pierwszy w 1909 r. F. Haber i Z. Klemensiewicz [21]. J. B. Wittenberg w 1959 r. [22] i P. F. Schollander w 1960 r. [23] opisali transport ułatwiony tlenu przy użyciu filtrów z octanu celulozy wysyconych roztworem hemoglobiny. W 1967 r. pojawiła się pierwsza publikacja dotycząca zastosowania ciekłych membran do separacji jonów metali [24]. Opatentowanie koncepcji emulsyjnych membran ciekłych przez N. Lee w 1968 r. [25] spowodowało znaczny wzrost zainteresowania tą metodą rozdziału. Od tego czasu ukazało się wiele prac dotyczących mechanizmu transportu oraz zastosowania membran ciekłych w hydrometalurgii, biotechnologii, ochronie środowiska, czy też w chemii analitycznej.

Ze względu na postać membrany ciekłe dzielone są na: membrany grubowarstwowe BLM (bulk liquid membranes), membrany emulsyjne ELM (emulsion liquid membra-

nes), membrany polimerowe inkluzyjne (polymer inclusion membrane – PIM) oraz unieruchomione membrany ciekłe (inaczej podparte lub immobilizowane) SLM (supported liquid membranes). Z powyższych typów membran ciekłych w procesach separacji CO₂ z gazów największe zainteresowanie wzbudzają membrany SLM. Membrany ciekłe na nośniku porowatym (SLMs) to membrany, w których selektywna faza ciekła osadzona jest w porach nośnika (supportu) i utrzymywana tam przez siły kapilarne. Główną zaletą SLMs jest duża powierzchnia wymiany masy na jednostkę objętości, mała ilość selektywnej fazy ciekłej na jednostkę objętości, co powoduje, że efektywne, choć kosztowne cieczki mogą być używane w SLMs, oraz znacznie większa efektywność w porównaniu do innych rodzajów membran ciekłych (Parhi [26]). Główną wadą membran ciekłych (SLMs) jest ich mała stabilność (Bernardo i wsp. [27]) powodowana wysychaniem lub odparowywaniem fazy czynnej (ciekłej) z membrany, bądź wypychaniem, czy wydmuchiwanie jej z porów nośnika w wyniku procesów transportu masy. Co prawda zwiększając grubość membrany poprawia się jej stabilność i czas życia, jednakże konsekwencją tego jest zmniejszenie strumienia permeatu.

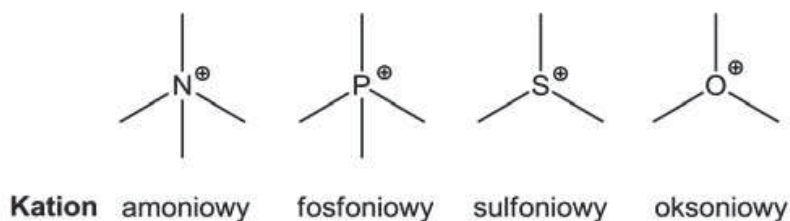
Duże zainteresowanie membranami ciekłymi wynika z wielu zalet, jakimi charakteryzuje się ta metoda rozdziału: niskie zapotrzebowanie rozpuszczalników organicznych w porównaniu z procesami ekstrakcji, stosunkowo duży strumień masy w porównaniu do metod opartych na membranach polimerowych oraz dobra selektywność rozdziału wynikająca z możliwości zastosowania różnych rozpuszczalników organicznych.

3. CIECZE JONOWE

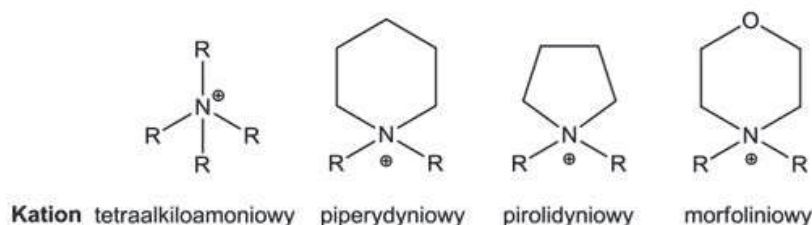
Ciecze jonowe (ang. ILs – ionic liquids) to związki organiczne zbudowane z kationów organicznych oraz anionów organicznych lub nieorganicznych, o temperaturze topnienia poniżej 100°C [28,29]. Kationy w cieczach jonowych najczęściej charakteryzują się niskim stopniem symetrii, w wyniku czego następuje zmniejszenie energii ich sieci krystalicznej, powodując tym samym obniżenie temperatury topnienia. W efekcie, wiele cieczy jonowych występuje w postaci ciekłej już w temperaturze pokojowej. W literaturze nazywano je niskotemperaturowymi cieczkami jonowymi (ang. RTILs – room temperature ionic liquids) [30].

Pierwsza wzmianka o cieczach jonowych pojawiła się w 1914 roku. Walden opisał syntezę azotanu(V) etyloamoniowego [EtNH₃][NO₃] i podał jego podstawowe właściwości fizykochemiczne [31]. Po 20 latach ukazał się patent wskazujący na możliwość zastosowania chlorków 1-etylopirydyniowego oraz 1-benzyl-pirydyniowego do rozpuszczania celulozy [32].

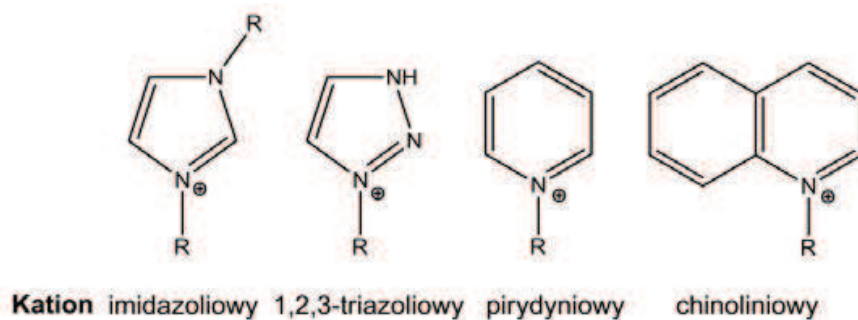
Zgodnie z definicją wszystkie ciecze jonowe są związkami chemicznymi składającymi się z kationu oraz anionu. Biorąc pod uwagę atom, przy którym zlokalizowany jest ładunek dodatni w kationie, możemy wyróżnić ciecze jonowe: amoniowe, fosfonowe, sulfoniowe oraz oksoniowe [29]:



Ze względu na hybrydyzację atomu azotu możemy wyróżnić [29,30,33]: a) sole o hybrydyzacji sp^3 (azot tworzy cztery wiązania σ , a struktura cząsteczki przyjmuje kształt tetraedyczny), zbudowane najczęściej z kationu tetraalkiloamoniowego, piperydyniowego, pirolidyniowego czy też morfoliniowego:



b) sole o hybrydyzacji sp^2 (atom azotu połączony jest z podstawnikami trzema wiązaniami σ i jednym π , co powoduje, że fragment cząsteczki w okolicy ładunku dodatniego jest płaski), które posiadają kationy o charakterze aromatycznym, takim jak imidazoliowy, 1,2,3-triazoliowy, pirydyniowy oraz dwupierścieniowy kation chinoliniowy:



Ciecze jonowe rozróżnia się ze względu na rodzaj anionu, który może mieć charakter organiczny i nieorganiczny. Do najczęściej opisywanych w literaturze anionów nieorganicznych należą aniony proste, takie jak: halogenki (Cl^- , Br^- , I^-), azotany (NO_3^- , NO_2^-), siarczany (HSO_4^- , SO_4^{2-}), ortofosforany (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) czy chlorany (ClO_4^- , ClO_3^-). Ponadto występują aniony złożone, jednordzeniowe: tetrafluoroboranowy (BF_4^-), heksafluorofosforanowy (PF_6^-) czy chloromiedzanowy (CuCl_3^-) oraz wielordzeniowe, najczęściej chloroglinianowe (Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$). Odrębną grupę anionów stanowią aniony organiczne: mrówczany, octany, trichlorooctany, trifluorooctany, cytryniany, mleczany, benzoesany, salicylany, alkilosiarczany(V), alkilobenzenosulfoniany oraz

trifluorometylosiarczany [34]. Dużą popularnością cieszą się ciecze jonowe zawierające aniony dicyjanoimidkowy oraz bis (trifluorometylosulfonyl) imidkowy [35].

Aniony w dużej mierze decydują o właściwościach fizykochemicznych cieczy jonowej. Przykładowo, sole posiadające proste aniony nieorganiczne charakteryzują się lepszą stabilnością w kontakcie z wodą i powietrzem, natomiast sole z anionem imidkowym wysoką odpornością na działanie temperatury. Zauważono również, że związki z anionem tetrafluoroboranowym oraz heksafluorofosforanowym są niestabilne i ulegają reakcji hydrolizy [36].

Zainteresowanie cieczami jonowymi w procesach separacji między innymi ditlenku węgla wynika z dużej rozpuszczalności CO₂ w wybranych cieczach jonowych [37-39]. Pośród dużej różnorodności cieczy jonowych w szczególności ciecze jonowe oparte o kation imidazolowy charakteryzują się stosunkowo dużą pojemnością absorpcyjną CO₂, którą dodatkowo można zwiększyć poprzez odpowiedni dobór anionu. Przegląd literatury pozwala stwierdzić, że ciecze jonowe zawierające anion octanowy posiadają dużą pojemność absorpcyjną w szerokim zakresie temperatur i ciśnień [40-43]. Dlatego możliwe jest opracowanie układów membran i dobranych do określonych celów ILs wykazujących zwiększoną selektywność w stosunku do ditlenku węgla.

4. MEMBRANY SILM

W przypadku użycia cieczy jonowych, jako fazy ciekłej w SLMs, uzyskuje się membrany nazywane SILM. W SILM ditlenek węgla rozpuszcza się w membranie po stronie nadawy, dyfunduje przez membranę i jest desorbowany po stronie permeatu [43-49]. Ciecz jonowa jest umieszczana w porach membrany, co powoduje redukcję ilości IL w porównaniu z membranami ciekłymi, a także obniżenie zużycia energii potrzebnej do transportu i podgrzania IL [19,20, 50-56].

Membrany te w porównaniu do tradycyjnych SLMs wykorzystujących wodne roztwory amin jako fazę ciekłą np. DETA (ditylenotriamina), DAE (diamonoetan), DGA (diglikolamina) czy TEG (trietylenglikol) wykazują się znacznie większą stabilnością i długością życia spowodowaną niską lotnością ILs, oraz wysoką lepkością (większa odporność na wydmuchanie z porów nośnika) [57-59].

Permeacji gazów poprzez membrany SILM poświęcona jest spora ilość prac badawczych [60-77]. Większość tych prac poświęcona jest eksperymentom z czystymi gazami głównie: CO₂, N₂, H₂ i CH₄. Ciecze jonowe używane do przygotowania SILM to najczęściej alkilowo- imidazolowe kationy (C_nmim) oraz aniony bis(trifluorometylosulfonyl) imid (Tf₂N), tetrafluoroboran (BF₄), hexafluorofosforan (PF₆), dicyjanamid (dca), trifluorometylosulfon (CF₃SO₃) i bis((perfluoroetylo)sulfonyl) imid (BETI). Przeglądowe publikacje podsumowujące osiągnięcia oraz możliwości zastosowań SILM to prace Noble i Gin [78] oraz Lozano i wsp. [79].

Membrany SILMs do separacji CO₂ z gazów badał pierwszy Scovazzo i wsp. w roku 2002 [80]. Baltus i wsp. [19] użyli komercyjnej membrany Al₂O₃ w połączeniu z różnymi cieczami jonowymi i otrzymali wysoką selektywność rozdzielania

$\text{CO}_2/\text{N}_2, \alpha = 127$, przy przepuszczalności $P_{\text{CO}_2} = 0,004 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Otrzymane wyniki potwierdzają, że ta technologia może być alternatywą dla tradycyjnie stosowanych procesów rozdzielania gazów opartych na aminach. Gan i wsp. [73] badali przepuszczalność w czterech IL immobilizowanych na membranie nanofiltrycyjnej. Badane membrany były stabilne w zakresie ciśnień 3,0 – 7,0 bar. Ciecze jonowe C_8 , C_{10} z funkcjonalizowanymi imidazolowymi i pirydynowymi kationami wykazywały przepuszczalność H_2 i CO_2 odwrotnie proporcjonalną do lepkości cieczy jonowej. Bara i wsp. [69,70] badali selektywność i przepuszczalność w membranach polimerowych. Przepuszczalność CO_2 i N_2 wzrastała ze wzrostem łańcucha alkilowego, natomiast selektywność idealna CO_2/N_2 malała. Kompozytowe membrany z polimeryzowanymi RTIL (20 mol% RTIL) wykazywały 2–5 razy większą zdolność permeacji przy niewiele niższej selektywności CO_2/N_2 i CO_2/CH_4 niż same membrany polimerowe. Z kolei przepuszczalność i selektywność w RTIL dla pojedynczych gazów i dla mieszanin gazowych były porównywalne [69,70,77]. Zgodnie z obserwacjami Bara i wsp. [61], idealna selektywność CO_2/N_2 była mniejsza dla SILM zawierających ciecz jonową w skład której wchodził fluor. Myers i wsp. [66] stwierdził, że IL posiadające aminowe grupy funkcyjne wykazywały maksymalną selektywność CO_2/H_2 w temperaturze 85°C w porównaniu do IL bez tych grup funkcyjnych w temperaturze 37°C . Podobnie Hanioka i wsp. [67] mierzyli przepuszczalność CO_2 i CH_4 na SILM immobilizowanych $\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim Tf}_2\text{N}$, $\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim CF}_3\text{SO}_3$ i $\text{C}_4\text{mim Tf}_2\text{N}$. W 25°C dla IL immobilizowanych grupami aminowymi otrzymali większą przepuszczalność dla CO_2 w porównaniu z $\text{C}_4\text{mim Tf}_2\text{N}$, natomiast dla CH_4 analogiczne porównanie dawało niższe wartości. W badaniach [67] i [74] testowano długoterminową stabilność otrzymanych SILM. Przez okres dłuższy niż 100 dni membrany nie traciły właściwości permeacyjnych. Barghi i wsp. [81] oszacowali przepuszczalność, dyfuzyjność i selektywność CO_2 i CH_4 w [bmim][PF₆] osadzonym na mezoporowatej membranie z Al_2O_3 przy niskich ciśnieniach otrzymując selektywność rozdzielania CO_2/N_2 rzędu $\alpha = 50$. Wyniki znacznie przekroczyły wartości mierzone dla membran polimerowych zestawione przez Robesona [82], dodatkowo membrany wykazywały stabilność podczas 400 godzin pracy.

Kreiter i wsp. [83] wykorzystali membrany Al_2O_3 w postaci rurek z cieczą jonową [APmim][Tf₂N] do separacji CO_2 i CH_4 . Otrzymali cienkie membrany ($1.5 \mu\text{m}$) wykazujące wytrzymałość do 55 bar oraz wysoką przepuszczalność $P_{\text{CO}_2} = 0,82 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$).

Jak wskazują dane literaturowe, ciecze jonowe zawierające anion octanowy charakteryzują się dużą pojemnością sorpcyjną i mogą być stosowane w szerokim zakresie temperatur i ciśnień [41,42]. Santos i wsp. [48] badali ciecze jonowe zawierające anion octanowy i potwierdzili duże możliwości separacyjne oraz dużą rozpuszczalność ditlenku węgla w tych cieczach. Dlatego możliwe jest opracowanie układów membran i dobranych do określonych celów cieczy jonowych wykazujących zwiększoną selektywność w stosunku do ditlenku węgla.

Jako nośnik SILM najszerzej zostały przebadane materiały polimerowe. Jednakże ich praktyczne zastosowanie w warunkach przemysłowych jest ograniczone z powodu

niskich strumieni oraz słabej stabilności termicznej szczególnie przy wysokich temperaturach. Jako alternatywa materiały ceramiczne takie jak Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oraz ZrO_2 zyskały zainteresowanie, ze względu na wysoką termiczną i mechaniczną wytrzymałość [20,84]. Jednak liczba doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania ceramicznych materiałów w SILM jest niewielka [20, 49, 81, 83-86].

Ogólnie sprawność SILM przypisuje się raczej właściwościom IL zawartej w membranie niż materiałowi membrany. Ostatnie wyniki badań sugerują jednak, że stan IL zawartej w porach oraz oddziaływanie na powierzchni międzyfazowej ciało stałe-ciecz mogą być istotnym składnikiem mechanizmu permeacji w SILM [43,46, 74,85]. Scovazzo i wsp. stwierdzili, że permeacja CO_2 przez membranę polimerową poly(ether sulfone) nasączoną $[\text{Emim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ była dwukrotnie większa niż przez membranę hydrofilową PVDF w przypadku tej samej cieczy jonowej [74]. Neves i wsp. badali SILM przygotowane w oparciu o imidazolowe ciecze jonowe i dwie różne membrany PVDF, jedną hydrofilową, drugą hydrofobową [43]. Hydrofobowe SILM były bardziej stabilne. Close i wsp. [85] wykonali badania permeacji CO_2 w SILM przygotowanym z Al_2O_3 nasączonego $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ i $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Przepuszczalność CO_2 zmierzona dla porów o wielkości 100 nm wynosiła $P_{\text{CO}_2} = 2.65 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ i była ponad 2 razy większa niż dla porów 20 nm $P_{\text{CO}_2} = 1.05 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. Wyniki były 1,55 oraz 1,59 razy wyższe niż dla tych samych cieczy jonowych i włókien szklanych [87]. Autorzy wysunęli przypuszczenie, że różnice w wydajności SILM wynikają z wpływu wielkości porów i oddziaływań między cieczą jonową i ceramicznym materiałem membrany. Ostatnio Banu i wsp. oszacowali wpływ IL zamkniętej w porach membrany z Al_2O_3 (wielkość porów: 20 nm) [88]. Okazało się, że przepuszczalność CO_2 dla cieczy jonowej zamkniętej w porach była większa 15,7 razy niż dla tej samej cieczy w zwartej objętości. Zostało to przypisane zmianom fizycznych własności IL na powierzchni porów poprzez reorganizację kationu i anionu cieczy jonowej na powierzchni międzyfazowej.

W pracy [49] Albo i wsp. (2014) badali membrany ceramiczne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ w połączeniu z $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, co pozwoliło na osiągnięcie dużych przepuszczalności $P_{\text{CO}_2} = 2,78 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ oraz idealnych selektywności CO_2/N_2 , $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 30,72$, znacznie przewyższających wartości zmierzone dla procesów separacji przy wykorzystaniu materiałów polimerowych. Powlekanie zewnętrznej mezoporowatej warstwy TiO_2 cieczą jonową prowadziło do 20-krotnie większej przepuszczalności. Przeprowadzone testy stabilności pokazały, że membrany były stabilne przez okres 25 h dla ciśnień nadawy do 4 bar. Wydajność, selektywność oraz stabilność otrzymanych membran SILM stwarza możliwość zastosowania ich w warunkach przemysłowych.

W pracy [86] badano nanoporowate membrany ceramiczne TiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ o kontrolowanej wielkości porów 1-20 nm przygotowanych metodą sol-gel i nasączonych cieczą jonową charakteryzującą się dużą rozpuszczalnością CO_2 ($[\text{Emim}][\text{Ac}]$). Membrany SILM otrzymano poprzez ręczne nanoszenie cieczy jonowej na powierzchnię membrany oraz poprzez pokrywanie warstwą rozpylonej cieczy jonowej, co prowadziło do otrzymano dużych wartości $P_{\text{CO}_2} = 4,31 \pm 0,13 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ oraz

idealnej selektywności CO_2/N_2 , $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 31,18$. Zmierzone przepuszczalności dla porów 20 nm były ponad 60% większe niż dla porów 1nm. Różnic nie można wyjaśnić jedynie efektywną grubością cieczy jonowej lub zawartością wody, ale głównie zmianami własności cieczy jonowej w porach materiału ceramicznego. Wraz ze wzrostem temperatury od 25 do 100°C przepuszczalność rosła 5-8 krotnie w zależności od wymiaru porów materiału ceramicznego. Zmierzone wartości energii aktywacji sugerują, że oddziaływania ciecz jonowa-materiał ceramiczny określają permeację przez SILM.

W literaturze często spotyka się membrany SILM wykorzystujące nośnik ceramiczny wykonany z Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oraz ZrO_2 . Materiały te wykazują większe wartości przepuszczalności i selektywności niż membrany polimerowe, ponadto charakteryzują się wysoką termiczną i mechaniczną wytrzymałością [20]. Mimo, iż liczba doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania ceramicznych materiałów w SILM jest niewielka [20, 49, 81, 83-86], odpowiednie połączenie tych materiałów z cieczami jonowymi może pozwolić na uzyskanie membran SILM o dużej selektywności i przepuszczalności oraz opracowanie oszczędnych i bardziej efektywnych technologii rozdziału.

Badania efektywności rozdziału na membranach SILM powinny koncentrować się nie tylko na poszukiwaniu nowych TSIL, ale także na wpływie wielkości porów oraz chemii powierzchni materiału membrany.

5. SPOSÓB PRZYGOTOWANIA MEMBRAN SILM

Proces immobilizacji cieczy jonowej na nośniku polimerowym lub ceramicznym jest wykonywany poprzez impregnację lub rozpylanie IL w warunkach próżniowych lub ciśnieniowych.

Proces impregnacji materiału nośnika w IL może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym poprzez ręczne nanoszenie IL przy pomocy gazy zwilżonej cieczą jonową, a następnie usunięcie nadmiaru IL z powierzchni membrany za pomocą bibuły [27]. Najczęstszą metodą tworzenia SILM jest zamoczenie porowatego nośnika w cieczy jonowej na czas zazwyczaj od kilku do kilkunastu godzin [49,85]. Z uwagi na wysoką lepkość cieczy jonowych, a także niską prężność par operację tę często przeprowadza się w warunkach próżniowych lub ciśnieniowych, aby zminimalizować prawdopodobieństwo występowania bąbelków gazu (powietrza) w membranie. Luis i wsp. [45] oraz Santos i wsp. [47,48] proponują wstawienie materiału porowatego (w tym przypadku PVDF) do naczynia próżniowego na czas 1 godziny w celu usunięcia powietrza z porów nośnika i łatwiejszego wprowadzenia IL do struktury porowatej nośnika. Po tym czasie, ciągle pod próżnią, krople cieczy jonowej nanoszone są na powierzchnię membrany za pomocą strzykawki, a nadmiar cieczy zostaje delikatnie usunięty z powierzchni membrany za pomocą bibuły. Ilość cieczy naniesioną na membranę określano grawimetrycznie.

Albo i wsp. [86] stosowali także rozpylanie cieczy jonowej na powierzchni materiału nośnika umieszczonego wewnątrz zamkniętego obracającego się urządzenia (5000

rpm, 120° C) przez 6 s. Czynność ta była powtarzana kilkakrotnie prowadząc do otrzymania SILM o bardzo cienkiej efektywnej grubości oraz stabilności do 25 godzin. Rozpylanie cieczy jonowej pozwala uzyskać homogeniczne i powtarzalnie cienkie warstwy oraz duże przepuszczalności. Jeszcze lepsze wyniki uzyskali używając IL rozcieńczonej wodą. Dla zawartości 50% wody w IL przepuszczalność wzrastała około dwukrotnie przy niezminionej selektywności. Dalsze zwiększanie zawartości wody prowadziło do zmniejszania selektywności rozdziału.

W pracy [89] (Chojniak i wsp.) przed nałożeniem IL rozcieńczano acetonem, nakładano mikropipetą, wirowano 60 sekund przy 1000 rpm i suszono 24 godziny. Procedurę powtarzano 3 razy.

Bargli i wsp. [81] otrzymali SILM stabilne przez 400 godzin. Ceramiczne membrany zostały umieszczone na 12 godzin w zbiorniku z cieczą jonową, namiar cieczy jonowej usunięto bibułą, następnie tak otrzymaną SILM odgazowano pod próżnią.

Kreiter i wsp. [83] stwierdzili, że konwencjonalne procedury impregnacji prowadzą do wypełnienia zarówno mikro, jak i mezoporów ceramicznego nośnika. Efektywna grubość tak otrzymanych SILM wynosi setki mikronów, co mocno ogranicza przepuszczalność. Kontrolowana impregnacja ograniczająca ilość cieczy jonowej doprowadzanej do nośnika pozwala zmniejszyć efektywną grubość membrany do 1,5 μm . Tak otrzymane SILM były stabilne do ciśnienia 55 bar.

6. WNIOSKI

- Ciekłe membrany SILM z powodzeniem nadają się do rozdziału mieszanin gazowych oraz usuwania CO₂ z gazów.
- Równie ważnym jak dobór cieczy jonowej do impregnacji SILM jest dobór właściwej struktury podłoża (suportu), która ma decydujący wpływ na trwałość membrany. Podłoża ceramiczne o średnicy porów 20 do 100 nm wydają się być optymalnymi dla uzyskania trwałych SILM.
- 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 czasu życia membrany.
- Badania efektywności rozdziału na membranach SILM powinny koncentrować się nie tylko na wpływie wielkości porów oraz sposobów pokrywania podłoża ceramicznego cieczą jonową, ale także na poszukiwaniu nowych cieczy jonowych predysponowanych do zastosowań SILM (task specific ionic liquids – TSIL) oraz chemii powierzchni materiału membrany.

- [1] Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C., 2011. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review, *Chem. Eng. Res. Des.*, 89 (9), 1609–1624.
- [2] Oyenekan B.A., Rochelle G.T., 2006. Energy performance of stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (8), 2457–2464.
- [3] Ho M.T., Allinson G.W., Wiley D.E., 2008. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (14), 4883–4890.
- [4] Powell C.E., Qiao G.G., 2006. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *J. Membr. Sci.*, 279 (1–2), 1–49.
- [5] Favre E., 2011. Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: challenges and prospects, *Chem. Eng. J.*, 171 (3), 782–793.
- [6] Ho M.T., Allinson G.W., Wiley D.E., 2008. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using membrane technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (5), 1562–1568.
- [7] Hagg M.B., Lindbrathen A., 2005. CO₂ capture from natural gas fired power plants by using membrane technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (20), 7668–7675.
- [8] Bredesen R., Jordal K., Bolland A., 2004. High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture, *Chem. Eng. Process.*, 43 (9), 1129–1158.
- [9] Hossain M.M., de Lasa H.I., 2008. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations – a review, *Chem. Eng. Sci.*, 63 (18), 4433–4451.
- [10] Tuinier M.J., Annaland M.V., Kramer G.J., Kuipers J.A.M., 2010. Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (1), 114–119.
- [11] Bara J.E., Camper D.E., Gin D.L., Noble R.D., 2010. Room-temperature ionic liquids and composite materials: platform technologies for CO₂ capture, *Acc. Chem. Res.*, 43 (1), 152–159.
- [12] Karadas F., Atilhan M., Aparicio S., 2010. Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening, *Energy Fuels*, 24, 5817–5828.
- [13] Ramdin M., de Loos T.W., Vlucht T.J.H., 2012. State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (24), 8149–8177.
- [14] Hasib-ur-Rahman M., Sijaj M., Larachi F., 2010. Ionic liquids for CO₂ capture – development and progress, *Chem. Eng. Process.*, 49 (4), 313–322.
- [15] Li J.R., Ma Y.G., McCarthy M.C., Sculley J., Yu J.M., Jeong H.K., Balbuena P.B., Zhou H. C., 2011. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, 255 (15–16), 1791–1823.
- [16] Duc N.H., Chauvy F., Herri J.M., 2007. CO₂ capture by hydrate crystallization – a potential solution for gas emission of steelmaking industry, *Energy Convers. Manag.*, 48 (4), 1313–1322.
- [17] Lee H.J., Lee J.D., Linga P., Englezos P., Kim Y.S., Lee M.S., Kim Y.D., 2010. Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide, *Energy*, 35 (6), 2729–2733.
- [18] Baker R.W., Lokhandwala K., 2008. Natural gas processing with membranes: an overview, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (7), 2109–2121.
- [19] Baltus R.E., Counce R.M., Culbertson B.H., Luo H., Depaoli D.W., Dai S., Duckworth D.C., 2005. Examination of the potential of ionic liquids for gas separations, *Sep. Sci. Technol.*, 40, 525–541.
- [20] Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R., 2010. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *J. Membr. Sci.*, 359 (1–2), 126–139.

- [21] Haber F., Klemensiewicz Z., 1909. Über elektrische Phasengrenzkräfte, *Z. Phys. Chem.*, 67, 385-431.
- [22] Wittenberg J. B., 1959. Oxygen transport – a new function for myoglobin, *Biol. Bull.*, 117, 402-403.
- [23] Schollander P.F., 1960. Oxygen transport through hemoglobin solutions. *Science*, 131, 585-590.
- [24] Bloch R., Finkelstein A., Kedem O., Vofsi D., 1967. Metal-Ion Separation by Dialysis through Solvent Membranes, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 6, 231.
- [25] Norman Li N., 1968. Separating hydrocarbons with liquid membranes, US patent 3410794.
- [26] Parhi P.K., 2013. Supported liquid membrane principle and its practices: a short review, *J. Chem.*, (2013), 11.
- [27] Bernardo P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: a review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (10), 4638–4663.
- [28] Rogers R.D., Seddon K.R., 2003. Ionic Liquids-Solvents of the Future?, *Science*, 302, 792-793.
- [29] Stark A., Seddon K.R., 2007. *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, New Jersey, 26, 836-920.
- [30] Hallett J.P., Welton T., 2011. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* 111, 3508-3576.
- [31] Walden P., 1914. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg*, 8, 405-422.
- [32] Graenacher C., 1934. Cellulose solution, US Patent 1943176.
- [33] Freemantle M., 2009. *An Introduction to Ionic Liquids*, RSC Publishing, Cambridge.
- [34] Bejan D., Ignatev N., Willner H., 2010. New ionic liquids with the bis[bis(pentafluoroethyl)phosphinyl]imide anion [(C₂F₅)₂P(O)]₂N⁻. Synthesis and characterization, *J. Fluor. Chem.*, 131, 325-332.
- [35] Yoshida Y., Baba O., Saito G., 2007. Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anion: Influence of Structural Variations in Cationic Structures on Ionic Conductivity, *J. Phys. Chem. B*, 111, 4742-4749.
- [36] Freire M.G., Neves C.M.S.S., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P., Fernandes A.M., 2010. Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. A*, 114, 3744-3749.
- [37] Zhao Z., Dong H., Zhang X., 2012. The research progress of CO₂ capture with ionic liquids, *Chinese J. Chem. Eng.*, 20 (1), 120–129.
- [38] Bates E.D., Mayton R.D., Ntai I., Davis Jr J.H., 2002. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 926–927.
- [39] Cadena C., Anthony J.L., Shah J.K., Morrow T.I., Brennecke J.F., Maginn E.J., 2004. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5300–5308.
- [40] Shiflett M.B., Kasprzak D.J., Junk C.P., Yokozeki A., 2008. Phase behavior of carbon dioxide + [bmim][Ac] mixtures, *J. Chem. Thermodyn.*, 40 (1), 25–31.
- [41] Yokozeki A., Shiflett M.B., Junk C.P., Grieco L.M., Foo T., 2008. Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 112 (51), 16654–16663.

- [42] Shiflett M.B., Niehaus A.M.S., Elliott B.A., Yokozeki A., 2012. Phase behavior of N₂O and CO₂ in room-temperature ionic liquids [bmim][Tf₂N], [bmim][BF₄], [bmim][N(CN)₂], [bmim][Ac], [eam][NO₃], and [bmim][SCN], *Int. J. Thermophys.*, 33, 412–436.
- [43] Neves L.A., Crespo J.G., Coelho I.M., 2010. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 357, 160–170.
- [44] Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R.D., 2004. Gas separation using non-Hexafluorophosphate [PF₆] anion supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 238, 57–63.
- [45] Luis P., Neves L.A., Afonso C.A., 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.
- [46] Albo J., Santos E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien A., 2012. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs), *Sep. Purif. Technol.*, 97, 26–33.
- [47] Santos E., Albo J., Daniel C.I., Portugal C.A.M., Crespo J.G., Irabien A., 2013. Permeability modulation of supported magnetic ionic liquid membranes (SMILMs) by an external magnetic field, *J. Membr. Sci.*, 430, 56–61.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] Bernard P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: A review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638–4663.
- [51] Rongwong W., Boributh S., Assabumrungrat S., Laosiripojana N., Jiratananon R., 2012. Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S from biogas by capillary membrane contactor, *J. Membr. Sci.*, 392–393, 38–47.
- [52] Kaldis S.P., Skodras G., Grammelis P., Sakellariopoulos G.P., 2007. Application of polymer membrane technology in coal combustion processes, *Chem. Eng. Commun.*, 194 (3), 322–333.
- [53] Lee Y., Noble R.D., Yeom B.Y., Park Y.I., Lee K.H., 2001. Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors, *J. Membr. Sci.*, 194 (1), 57–67.
- [54] Albo J., Irabien A., 2012. Non-dispersive absorption of CO₂ in parallel and cross-flow membrane modules using EMISE, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87 (10), 1502–1507.
- [55] Albo J., Luis P., Irabien A., 2011. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors, *Desalin. Water Treat.*, 27, 54–59.
- [56] Albo J., Luis P., Irabien A., 2010. Carbon Dioxide Capture from Flue Gases Using a Cross-Flow Membrane Contactor and the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 11045–11051.
- [57] Al Marzouqi M.H., Abdulkarim M.A., Marzouk S.A., El-Naas M.H., Hasanain H. M., 2005. Facilitated transport of CO₂ through immobilized liquid membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (24), 9273–9278.

- [58] Ito A., Duan S.H., Ikenori Y., Ohkawa A., 2001. Permeation of wet CO₂/CH₄ mixed gas through a liquid membrane supported on surface of a hydrophobic microporous membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 24 (1–2), 235–242.
- [59] Luis P., Van Gerven T., Van der Bruggen B., 2012. Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture, *Progress Energy Combust. Sci.*, 38 (3), 419–448.
- [60] Bara J.E., Carlisle T.K., Gabriel C.J., Camper D., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D., 2009. Guide to CO₂ separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 2739.
- [61] Bara J.E., Gabriel C.J., Carlisle T.K., Camper D.E., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D., 2009. Gas separations in fluoroalkyl-functionalized room-temperature ionic liquids using supported liquid membranes, *Chem. Eng. J.*, 147, 43.
- [62] Scovazzo P., 2009. Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research, *J. Membrane Sci.*, 343, 199.
- [63] Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R., 2004. Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]⁽⁻⁾ anion supported ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 238, 57-63.
- [64] Pennline H.W., Luebke D.R., Jones K.L., Myers C.R., Morsi B.I., Heintz Y.J., Ilconich J.B., 2008. Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources, *Fuel Process. Technol.*, 89, 897.
- [65] Ilconich J., Myers C., Pennline H., Luebke D., 2007. Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 C, *J. Membrane Sci.*, 298, 41.
- [66] Myers C., Pennline H., Luebke D., Ilconich J., Dixon J.K., Maginn E.J., Brennecke J.F., 2008. High temperature separation of carbon dioxide/hydrogen mixtures using facilitated supported ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 322, 28.
- [67] Hanioka S., Maruyama T., Sotani T., Teramoto M., Matsuyama H., Nakashima K., Hanaki M., Kubota F., Goto M., 2008. CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane, *J. Membrane Sci.*, 314, 1.
- [68] Hernandez-Fernandez F.J., de los Rios A.P., Tomas-Alonso F., Palacios J.M., Villora G., 2009. Preparation of supported ionic liquid membranes: influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability, *J. Membrane Sci.*, 341, 172.
- [69] Bara J.E., Hatakeyama E.S., Gin D.L., Noble R.D., 2008. Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1415.
- [70] Bara J.E., Lessmann S., Gabriel C.J., Hatakeyama E.S., Noble R.D., Gin D.L., 2007. Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5397.
- [71] Simons K., Nijmeijer K., Bara J.E., Noble R.D., Wessling M., 2010. How do polymerized room-temperature ionic liquid membranes plasticize during high pressure CO₂ permeation, *J. Membrane Sci.*, 360, 202.

- [72] Hudiono Y.C., Carlisle T.K., Bara J.E., Zhang Y.F., Gin D.L., Noble R.D., 2010. A three-component mixed-matrix membrane with enhanced CO₂ separation properties based on zeolites and ionic liquid materials, *J. Membrane Sci.*, 350, 117.
- [73] Gan Q., Rooney D., Xue M.L., Thompson G., Zou Y.R., 2006. An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes, *J. Membrane Sci.* 280, 948.
- [74] Scovazzo P., Havard D., McShea M., Mixon S., Morgan D., 2009. Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.* 327, 41.
- [75] Huang J.F., Luo H.M., Liang C.D., Jiang D.E., Dai S., 2008. Advanced liquid membranes based on novel ionic liquids for selective separation of olefin/paraffin via olefin-facilitated transport, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 881.
- [76] Fortunato R., Afonso C.A.M., Reis M.A.M., Crespo J.G., 2004. Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms, *J. Membrane Sci.* 242, 197.
- [77] Bara J.E., Gin D.L., Noble R.D., 2008. Effect of anion on gas separation performance of polymer-room-temperature ionic liquid composite membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 9919.
- [78] Noble R., Gin D.L., 2011. Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.* 369, 1.
- [79] Lozano L.J., Godinez C., De los Rios A.P., Hernandez-Fernandez F.J., Sanchez-Segado S., Alguacil F.J., 2011. Recent advances in supported liquid membrane technology, *J. Membrane Sci.* 376, 1.
- [80] Scovazzo P., Visser A.E., Davis J.H., Rogers R.D., Koval C.A., DuBois D.L., Noble R.D., 2002. Supported ionic liquid membranes and facilitated ionic liquid membranes, *Ionic Liquids*, 818, 69–87.
- [81] Barghi S.H., Adibi M., Rashtchian D., 2010. An experimental study on permeability, diffusivity, and selectivity of CO₂ and CH₄ through [bmim][PF₆] ionic liquid supported on an alumina membrane: investigation of temperature fluctuations effects, *J. Membr. Sci.*, 362, 346–352.
- [82] Robeson L.M., 2008. The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, 320, 390–400.
- [83] Kreiter R., Overbeek J.P., Correia L.A., Vente J.F., 2011. Pressure resistance of thin ionic liquid membranes using tailored ceramic supports, *J. Membr. Sci.*, 370, 175–178.
- [84] Jong-Ho M., Yong-Jin P., Min-Bae K., Sang-Hoon H., Chang-Ha L., 2005. Permeation and separation of a carbon dioxide/nitrogen mixture in a methyltriethoxysilane templating silica/alumina composite membrane, *J. Membr. Sci.*, 250, 195–205.
- [85] Close J.J., Farmer K., Moganty S.S., Baltus R.E., 2012. CO₂/N₂ separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance *J. Membr. Sci.*, 390–391, 201–210.
- [86] Albo J., Tsuru T., 2014. Thin Ionic Liquid Membranes Based on Inorganic Supports with Different Pore Sizes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 8045–8056.
- [87] Scovazzo P., 2009. Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research, *J. Membr. Sci.*, 343, 199–211.
- [88] Banu L.A., Wang D., Baltus R.E., 2013. Effect of ionic liquid confinement on gas separation characteristics, *Energy Fuels*, 27, 4161–4166.

- [89] Hojniak S.D., Silverwood I.P., Khan A.L., Vankelecom I.F.J., Dehaen W., Kazarian S.G., Bin-nemans K., 2014. Highly Selective Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen and Methane by Nitrile/Glycol-Difunctionalized Ionic Liquids in Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), *J. Phys. Chem. B*, 118, 7440–7449.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

SEPARATION OF GAS MIXTURE ON IONIC LIQUID MEMBRANES WITH CERAMIC SUPPORT

The conventional methods for CO₂ capture uses a reversible solvent absorption processes. As an alternative gas separation using membranes in combination with ionic liquids (ILs), the so-called supported ionic liquid membranes (SILMs) is extremely attractive due to energy efficiency and operational simplicity in compact equipment. The paper presents the review of works concerning gas mixture separation, in particular a CO₂ removal from gases, using SILMs membrane. The type of ceramic support used in SILMs membranes, as well as the support structure is very important to the stability of the membrane. The findings from the present study show that the ceramic support with diameter pore range from 20 to 100 nm allow to obtain effective SILM membrane.

The performance of SILMs depends generally on impregnate method of ceramic support (soaking, coating) Thick SILM layer decreases membrane permeability, but too thin SILM layer may reduce the performance and stability of the membrane.

The most effective research on CO₂ separation through SILMs would focus not only on the effect of pore size and the impregnate methods of ceramic support with IL, but also on research of new task specific ionic liquid for SILM purposes.

Received: 13.11.2017

Accepted: 4.12.2017