

ADAM ROTKEGEL^{1,2}, ZENON ZIOBROWSKI¹

ROZDZIAŁ MIESZANIN GAZOWYCH PRZY WYKORZYSTANIU CIEKŁYCH MEMBRAN NA PODŁOŻU CERAMICZNYM IMPREGNOWANYM CIECZĄ JONOWĄ

¹Instytut 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 wyniki badań separacji ditlenku węgla i azotu na ceramicznych membranach ciekłych impregnowanych cieczą jonową [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy). Badania przeprowadzono dla membrany ceramicznej firmy Pervatech BV 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 liquid [Emim][Ac] (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) are presented. Ceramic membranes made by Pervatech BV 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 i 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 [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] otrzymał SILMs do rozdziału ditlenku węgla i azotu 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 równej 780 barrer oraz idealnej selektywności CO₂/N₂ równej 35,4, znacznie przewyższających wartości zmierzone dla procesów separacji przy wykorzystaniu materiałów polimerowych.

Sánchez Fuentes [8] dla ceramicznych SILMs sfunkcjonalizowanych grupą Aminową NH₂ otrzymali duże wartości przepuszczalności dla ditlenku węgla rzędu 3000 barrer oraz idealną selektywność CO₂/N₂ równej 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] wykazali to badając rozpuszczalność CO₂ w [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy) w zakresie temperatur 283 to 348 K i ciśnień do 2 MPa.

Impregnacja nanoporów 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 polydimethylsiloxanu (PDMS) [12,13]. Membrany te charakteryzują się dużymi strumieniami permeatu rzędu 4000 barrer oraz niską selektywnością rozdziału równą 2,6 [14]. Modyfikacja tych membran poprzez impregnację cieczą jonową może pozwolić na uzyskanie membran SILM o większej 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 Pervatech BV cieczą jonową [Emim][Ac].

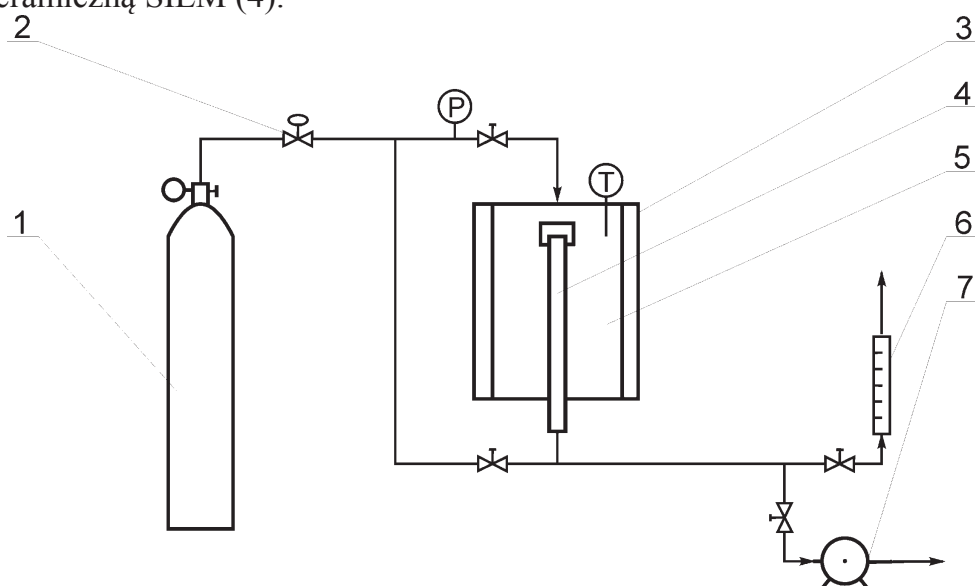
Podłoże ceramicznej membrany Pervatech BV z naniesioną warstwą PDMS zostało wykonane z α - Al_2O_3 o średnim rozmiarze porów 100 nm. Badane membrany miały postać rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3mm, długości 250 mm. Badano dwie metody impregnacji ceramicznego podłoża: powlekanie i zanurzanie.

Do badań wybrano ciecz jonową [Emim][Ac] ze wzgl. na chemiczny charakter absorpcji określoną dużą pojemność sorpcji, znane własności i metody otrzymywania. Zastosowanie ILs charakteryzujących się dominującym fizycznym mechanizmem absorpcji prowadzi do zdecydowanie mniejszej pojemności sorpcyjnej w porównaniu do amin.

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 - moduł membranowy, 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 termostatowanego modułu membranowego (5) o średnicy 50 mm i długości 200 mm, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w płaszcz grzewczy (3). W module (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 od 1 do 7 atm. nadciśnienia regulowanym zaworem (2).

Spadek ciśnienia na membranie określano jako różnicę między zadaniem ciśnieniem a ciśnieniem atmosferycznym. Gaz przenika przez membranę i poprzez przepływomierz (6) wyprowadzany jest do otoczenia. W czasie badań eksperymentalnych utrzymywano w module membranowym stałą temperaturę 20-60°C. Przed badaniami właściwymi aparaturę opróżniano z gazów pompą próżniową (7), a następnie wypełniano czystym gazem z butli (1). Ciśnienie w komorze badawczej mierzono manometrem o dokładności 0,05 bar, a przepływ gazu przez membranę przepływomierzem pęcherzykowym (bubble flowmeter)

W badaniach stosowano sprężone gazy: dwutlenek węgla i azot o czystości 99,99% dostarczone przez Air Product.

2.2. WYBÓR NOŚNIKA SILM

Do badań wybrano komercyjne membrany ceramiczne firmy Pervatech BV z naniesioną warstwą PDMS, w postaci rurek o średnicach zewnętrznych 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm wykonanych z Al₂O₃. Materiały charakteryzują się wysoką termiczną i mechaniczną wytrzymałością.

2.3 SPOSÓB PRZYGOTOWANIA MEMBRAN SILM

Proces impregnacji materiału nośnika w IL może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym poprzez ręczne nanoszenie IL przy pomocy pędzla lub gazy zwilżonej cieczą jonową a następnie usunięcie nadmiaru IL z powierzchni membrany za pomocą bibuły [15]. Inną, często stosowaną, metodą tworzenia SILM jest zamoczenie porowatego nośnika w cieczy jonowej na czas zazwyczaj kilku do kilkunastu godzin. [7]. 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 pęcherzyków powietrza w membranie.

W badaniach materiał ceramiczny impregnowano cieczą jonową metodą pokrywania i zanurzania. Metoda pokrywania (coating) polegała na nanoszeniu na czystą i odtłuszczoną powierzchnię ceramiczną cieczy jonowej za pomocą pędzla. Nadmiar cieczy jonowej zbierano z powierzchni rurki za pomocą bibuły, a następnie rurkę ceramiczną zostawiano do wyschnięcia (od 30 do 120 min). Proces nanoszenia powtarzano od 1 do 3 razy. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontrolowano metodą wagową. Metoda zanurzania (soaking) polegała na zanurzeniu czystej i odtłuszczonej rurki ceramicznej w cieczy jonowej na czas od 8 do 24 h. Po tym czasie rurkę wyciągano z cieczy jonowej, a nadmiar cieczy usuwano bibułą. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontrolowano metodą wagową.

Do pokrywania membran ceramicznych wykorzystano ciecz jonową [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) o czystości 96% produkcji BASF (Sigma Aldrich). Przed pokrywaniem membran ceramicznych ciecz jonową kondycjonowano poprzez ogrzewanie w temperaturze 95°C pod próżnią przez 24 godziny.

3 WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Badania doświadczalne prowadzono na stanowisku badawczym przedstawionym na rys.1. W badaniach wykorzystano membrany ceramiczne firmy Pervatech BV z naniesioną warstwą PDMS, w postaci rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm z Al_2O_3 .

Powyższe membrany ceramiczne służyły do przygotowania ciekłych membran SILM poprzez impregnację ceramicznego nośnika membrany octanem 1-etylo-3-metyloimidazolu ([Emim][Ac]).

Membrany ceramiczne firmy Pervatech BV z naniesioną warstwą PDMS (bez impregnacji cieczą jonową) przed pomiarami ważono. Po zamontowaniu membrany w aparaturze badawczej mierzono masowe strumienie CO_2 i N_2 przechodzące przez membranę przed impregnacją cieczą jonową.

Następnie membrany impregnowano cieczą jonową. Membrany po osuszeniu 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 molowe gęstości strumienia gazów (j , $kmol\ m^{-2}\ s^{-1}$) przechodzących przez otrzymaną membranę SILM oraz obliczano idealną selektywność α , dla czystych gazów CO_2 i N_2 . Wyniki badań doświadczalnych dla wybranych materiałów ceramicznych w temperaturze 20-60°C, przed i po impregnacji, przedstawiono poniżej. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zależności przepuszczalności (permeability) CO_2 i N_2 płynących przez membranę oraz selektywności rozdziału CO_2/N_2 od temperatury i różnicy ciśnień. Przepuszczalność zdefiniowano jako:

$$P_i = \frac{j_i \delta}{A \Delta p_i} \quad (1)$$

natomiast selektywność (α_{CO_2/N_2}) zdefiniowano:

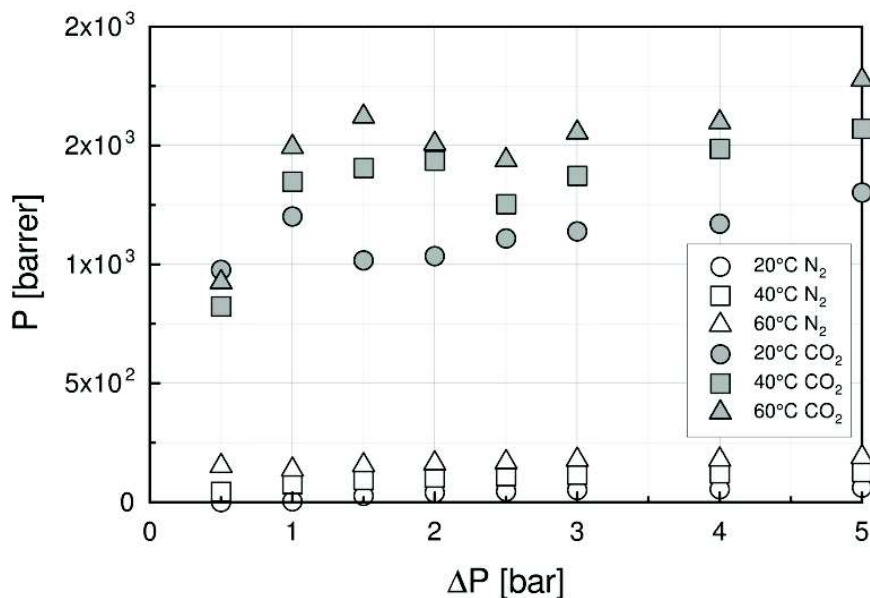
$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (2)$$

przy założeniu, że selektywność odnosimy do tej samej membrany równanie (2) upraszcza się:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{\frac{j_{CO_2} \delta}{A \Delta p_{CO_2}}}{\frac{j_{N_2} \delta}{A \Delta p_{N_2}}} = \frac{j_{CO_2}}{j_{N_2}} \frac{\Delta p_{N_2}}{\Delta p_{CO_2}} \quad (3)$$

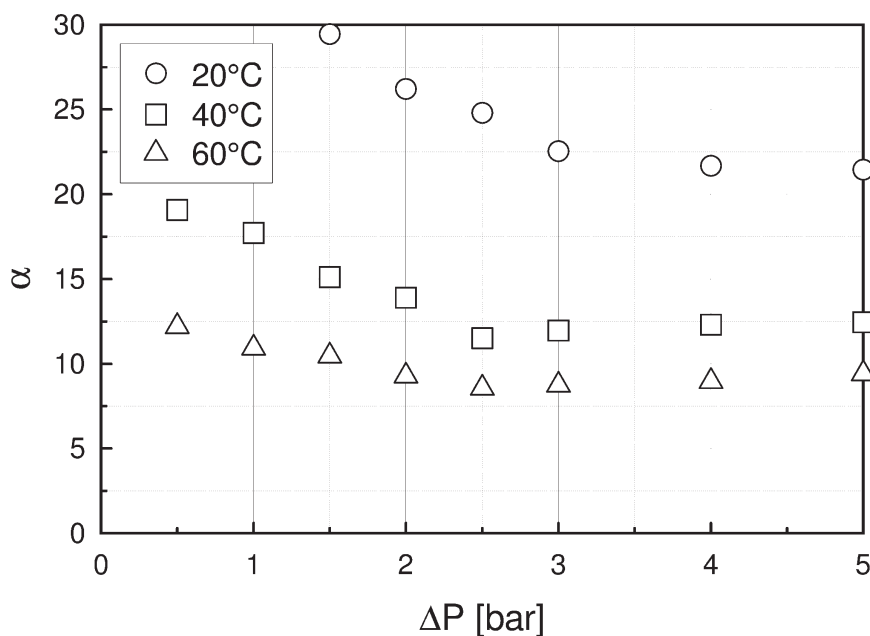
dotatkowo, jeżeli selektywność określamy dla tych samych ciśnień transmembranych, a gazy traktujemy jako doskonałe, to otrzymujemy:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{j_{CO_2}}{j_{N_2}} \approx \frac{V_{CO_2}}{V_{N_2}} \quad (4)$$



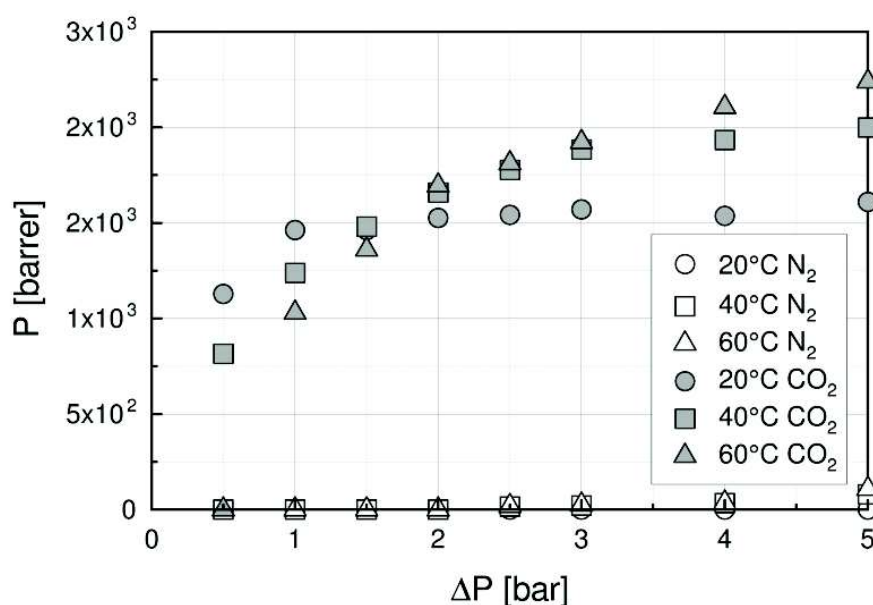
Rys. 2. Porównanie przepuszczalności CO₂ i N₂ przez membranę Pervatech BV bez impregnacji, temperatura 20, 40 i 60°C

Fig. 2. Comparison of CO₂ and N₂ permeability for Pervatech BV membrane without impregnation, temperature 20, 40 and 60°C



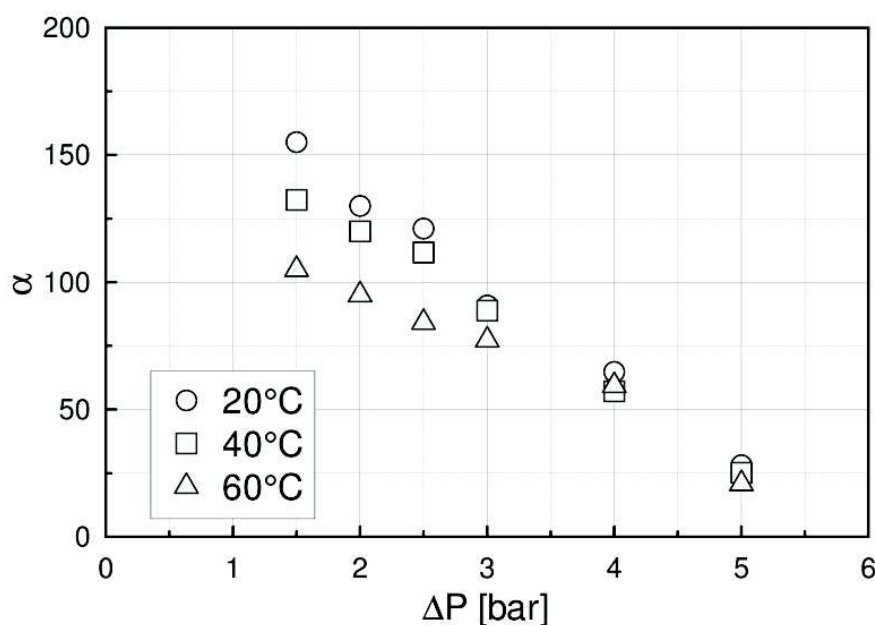
Rys. 3. Selektyność $\alpha(CO_2/N_2)$ dla membrany Pervatech BV bez impregnacji, temperatura 20, 40 i 60°C

Fig. 3. Selectivity $\alpha(CO_2/N_2)$ for Pervatech BV membrane, without impregnation, temperature 20, 40 and 60°C



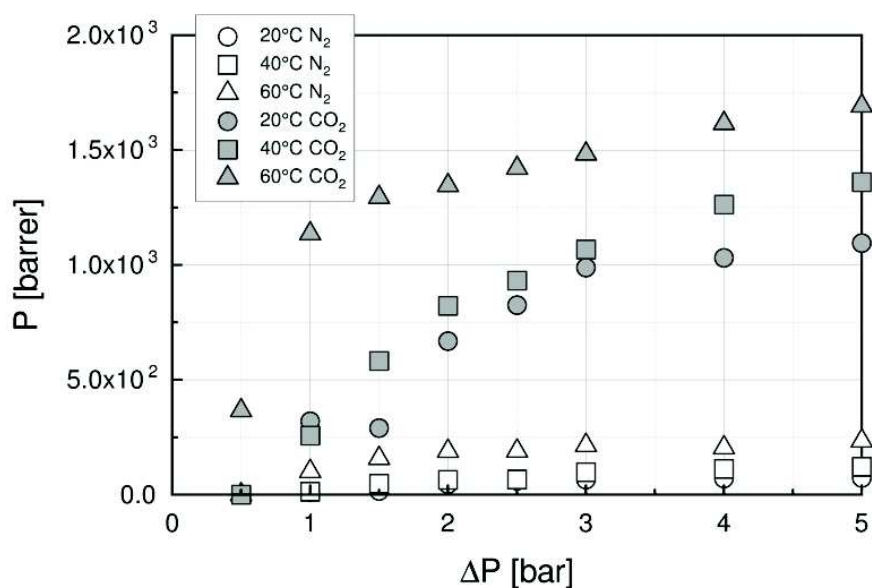
Rys. 4. Porównanie przepuszczalności CO₂ i N₂ przez membranę Pervatech BV impregnowanej przez 3-krotne pokrywanie [Emim][Ac], temperatura 20, 40 i 60°C

Fig. 4. Comparison of CO₂ and N₂ permeability for Pervatech BV membrane impregnated by 3-time coating of [Emim][Ac], temperature 20, 40 and 60°C



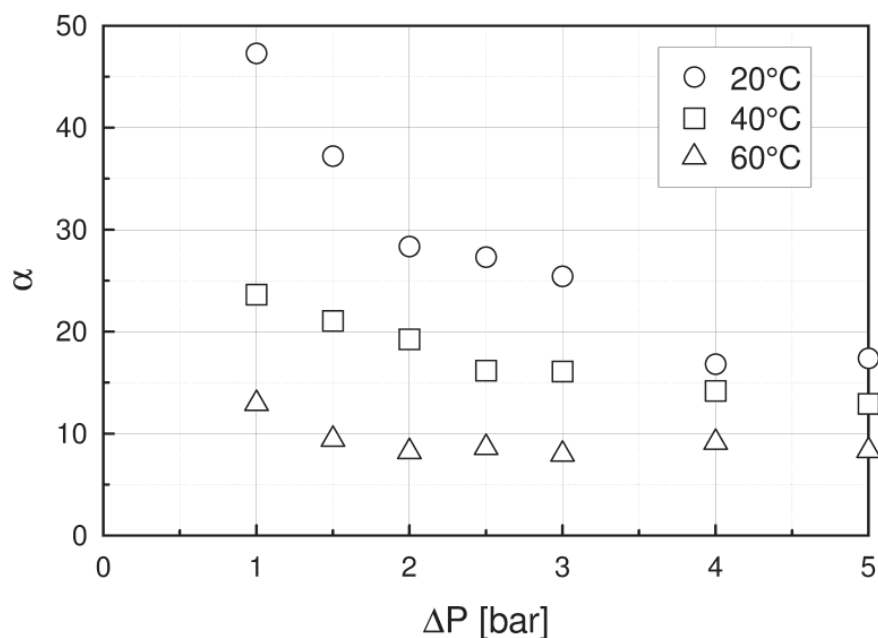
Rys. 5. Selektowność $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ membrany Pervatech BV impregnowanej przez 3-krotne pokrywanie [Emim][Ac], temperatura 20, 40 i 60°C

Fig 5. Selectivity $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ for Pervatech BV membrane, impregnated by 3-time coating of [Emim][Ac], temperature 20, 40 and 60°C



Rys. 6. Porównanie przepuszczalności CO₂ i N₂ dla membrany Pervatech BV impregnowanej przez zanurzenie w [Emim][Ac], temperatura 20, 40 i 60°C

Fig. 6. Comparison of CO₂ and N₂ permeability for Pervatech BV membrane impregnated by soaking of [Emim][Ac], temperature 20, 40 and 60°C



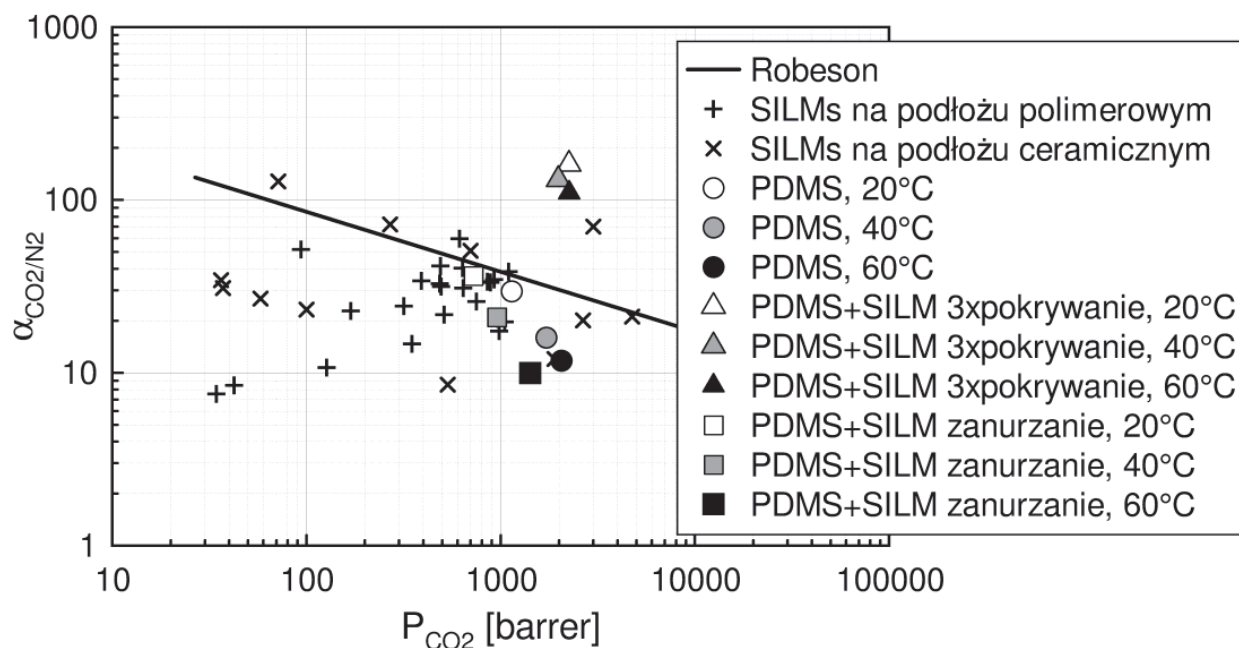
Rys. 7. Selektyność $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ membrany Pervatech BV impregnowanej przez zanurzenie w [Emim][Ac], temperatura 20, 40 i 60°C

fig. 7. Selectivity $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ for Pervatech BV membrane impregnated by soaking of [Emim][Ac], temperature 20, 40 and 60°C

Porównując wyniki przedstawione na rysunkach (rys. 2 – 7) można stwierdzić, że impregnacja membrany PDMS cieczą jonową pozwala na znaczną poprawę selektywności rozdzielania CO_2/N_2 w stosunku do membrany PDMS przed impregnacją. Największe wartości selektywności otrzymano dla membrany SILM+PDMS (powyżej 150 dla niskiego ciśnienia transmbranowego i w temperaturze 20°C), podczas gdy dla membrany PDMS przed impregnacją cieczą jonową selektywność nie przekraczała 30 (w tych samych warunkach). Wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia transmbranowego selektywność maleje, a strumień mierzonego permeatu rośnie.

Wyniki badań wskazują, że metoda impregnacji cieczą jonową ma istotne znaczenie na właściwości badanych membran SILM. Membrany otrzymane metodą pokrywania charakteryzują się lepszymi własnościami separacyjnymi niż otrzymane metodą zanurzenia (rys. 5 i 7) oraz mniejszymi oporami przepływu (rys. 4 i rys. 6)

Na rysunku 8 przedstawiono porównanie własności separacyjnych zbadanych membran PDMS impregnowanych cieczą jonową z wynikami literaturowymi dla membran SILMs na podłożu polimerowym i ceramicznym. Dodatkowo na rysunku naniesiono korelację Robeson dla membran polimerowych [16] (Robeson upper bound limit).



Rys. 8. Porównanie badanych membran SILM, otrzymanych przez impregnację podłoża ceramicznego membrany Pervatech BV cieczą jonową, z danymi literaturowymi. $\Delta p=1,5$ bar

Fig. 8. The separation performance comparison of developed SILMs, obtained by impregnating with an ionic liquid the ceramic support of the Pervatech BV membrane, with literature data.

$\Delta p=1.5$ bar

Jak można zauważyć otrzymane wyniki dla membran SILM+PDMS uzyskanych metodą pokrywania znajdują się powyżej korelacji Robesona, co oznacza dobre własności separacyjne tych membran.

W tabeli 1. przedstawiono masy cieczy jonowej naniesionej na podłoże ceramiczne oraz masę cieczy jonowej utraconej w trakcie pomiaru.

Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że membrany PDMS impregnowane cieczą jonową charakteryzują się niską utratą cieczy jonowej podczas pracy (0,8% dla membran wykonanych metodą nanoszenia i 1,8% metodą zanurzania). Niska strata cieczy jonowej w czasie pracy, a co za tym idzie ich dobra stabilność, może wynikać z obecności warstwy polimerowej (PDMS) blokującej wypływ cieczy jonowej z porów podłoża ceramicznego.

Tabela 1. Masy cieczy jonowej naniesione na powierzchnię SILM

Membrana PDMS	Masa IL [g]		
	przed pomiarem	po pomiarze	utracona w trakcie pomiaru
Nanoszenie 3x	1,360	1,349	0,011 (0.81%)
Zanurzona na 24h	2,281	2,239	0,042 (1.8%)

4. WNIOSKI

- Otrzymano ciekłe membrany SILMs poprzez impregnację ceramicznego podłoża komercyjnej membrany Pervatech BV cieczą jonową [Emim][Ac].
- Zastosowano dwie metody impregnacji ceramicznego podłoża cieczą jonową: powlekanie i zanurzanie. Najlepsze wyniki uzyskano przez powlekanie ceramicznego podłoża cieczą jonową [Emim][Ac], (Rys.4-5). Otrzymane SILMs charakteryzują się dobrą trwałością i wysokimi wartościami selektywności idealnej $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ do 152, w porównaniu do 30 dla membrany Pervatech BV bez cieczy jonowej.
- Lepsze wyniki otrzymane w przypadku powlekania niż zanurzania wskazują, że sposób impregnacji ma duże znaczenie dla trwałości membrany oraz jej efektywności. Grube powłoki SILM ograniczają przepuszczalność membrany, z kolei zbyt cienkie mogą przyczynić się do niestabilności i krótkiego okresu poprawnego działania membrany.
- Mierzone strumienie masowe CO_2 , N_2 dla otrzymanych membran SILMs rosną z temperaturą i ciśnieniem (rys. 4, 6). Wynika to ze wzrostu ciśnienia cząstkowego, szybkości absorpcji oraz współczynnika dyfuzji wraz z temperaturą i ciśnieniem. Permeacja N_2 jest kontrolowana przez dyfuzję podczas gdy permeacja CO_2 jest kontrolowana przez rozpuszczalność CO_2 w [Emim][Ac].

Dlatego mierzone strumienie masowe N₂ są dużo mniejsze w porównaniu ze strumieniami masowymi CO₂.

- Mierzone idealne selektywności $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ maleją ze wzrostem temperatury i ciśnienia (rys. 5, 7).
- Dla SILM's otrzymanych przez zanurzanie badanej membrany w [Emim][Ac], zmierzone idealne selektywności $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ mieściły się w zakresie 9 do 47 i były nieznacznie wyższe niż zmierzone dla membrany Pervatech BV przed impregnacją.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- A – powierzchnia membrany, m²
membrane area, m²
- D – współczynnik dyfuzji membrany, m²s⁻¹
membrane diffusion coefficient, m²s⁻¹
- j – gęstość strumienia masy, kmol m⁻²s⁻¹
mass flux, kmol m⁻²s⁻¹
- P – przepuszczalność, barrer
permeability, barrer
- Δp – różnica ciśnień po obu stronach membrany, Pa
pressure difference on both membrane sides, Pa
- s – współczynnik równowagi sorpcyjnej
sorption equilibrium coefficient
- V – objętościowe natężenie przepływu m³s⁻¹
volumetric flow rate, m³s⁻¹
- $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ – selektywność membrany
ideal membrane selectivity
- δ – grubość membrany, m
membrane thickness, m

SUBSCRIPTS

- CO₂ – carbon dioxide
i – CO₂, N₂
N₂ – nitrogen

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., 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][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.* 11, 460–466, 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.
- [15] Bernard P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: A review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638–4663.
- [16] Robeson L.M., 2008. The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.* 320, 390–400.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI,

GAS MIXTURE SEPARATION ON CERAMIC MEMBRANES IMPREGNATED WITH IONIC LIQUID

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 impregnated with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ([Emim][Ac]). The commercial Pervatevh BV membrane on ceramic support was used to develop 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 in the temperature range 20-60°C and the pressure range 1-7 bar on the experimental setup shown in Figs.1. The measured carbon dioxide and nitrogen mass fluxes and ideal selectivities for the prepared SILMs were presented in Figs.4-8. The better results were obtained for coating method. The SILMs prepared by coating of ionic liquid show good stability and very high $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ selectivities in comparison with Pervatech BV membrane without ionic liquid.

Received: 8.11.2019

Accepted: 3.12.2019