



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*«Διαχωρισμός αερίων (CO₂) με
πολυμερικές μεμβράνες»*

ΦΡΑΝΤΣΕΣΚΟ ΚΙΕΖΑ ΠΕΡΟΥΛΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Αν. Καθηγητής, Σχολή ΧΗΜ. ΜΗΧ. (Επιβλέπων)

Κόντος Αθανάσιος, Καθηγητής, ΣΕΜΦΕ (Μέλος)

Φάββας Ευάγγελος, Κύριος Ερευνητής, INN, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (Μέλος)

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2024

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Υλικών και Μembranών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς (MESL) του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Με το πέρας αυτής της εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της, τον επιβλέποντα καθηγητή της κ. Μιριτάι Μπουρουσιάν και τον ερευνητή κ. Ευάγγελο Φάββα για την επικουρήσή της. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τους επιστημονικούς συνεργάτες κ. Διονύση Καρούσο και κ. Γιώργο Θεοδωρακόπουλο για την καθοδήγηση τους αλλά και την πολύ ευχάριστη καθημερινή συνεργασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου που με στήριξαν στην προσπάθεια αυτή, ιδιαίτερα τους γονείς μου, Μάριο και Μαρία, των οποίων η βοήθεια ήταν ανεκτίμητη.

.....
Φραντσέσκο Κιέζα - Περούλης

© (2024) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Αντικείμενο αυτής της διατριβής είναι η μελέτη πολυμερικών μεμβρανών για διαχωρισμούς αερίων (CO₂). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται πειράματα παρασκευής και χαρακτηρισμού μεμβρανών συμπολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλης/πολυαμιδίου (Pebax®1657). Το Pebax είναι υποσχόμενο υλικό για μεμβράνες διαχωρισμού αερίων γιατί διαλύεται στο οικονομικό και μη τοξικό μίγμα διαλυτών EtOH/H₂O (70/30) και έχουν έχει πετύχει υψηλές αποδόσεις διαχωρισμού αερίων σε σχέση με άλλες τεχνολογίες. Χρησιμοποιείται ως μονοστρωματική συμπαγής μεμβράνη ή ως διαχωριστικό στρώμα σε υποστηριζόμενες μεμβράνες. Επίσης μπορεί να αναμιχθεί με πρόσθετα νανοϋλικά προς τροποποίηση των ιδιοτήτων του.

Παρασκευάστηκαν υποστηριζόμενες μεμβράνες Pebax-1657 επί υποστρώματος γεωμετρίας κοίλης ίνας. Ως ενδιάμεσο στρώμα χρησιμοποιήθηκε ελαστομερές PDMS (πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο) (εμπορική ονομασία Sylgard 184) και ως υπόστρωμα το πολυιμίδιο P84, με ή χωρίς ανάμιξη νανοσωματιδίων GNP (νανοφύλλα άνθρακα) σε αυτά. Για τα υποστρώματα κοίλης ίνας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αντιστροφής φάσης μέσω υγρής/ξηρής νηματοποίησης. Ερευνήθηκε μια καινούρια μέθοδος επικάλυψης των υποστρωμάτων με το διαχωριστικό και το ενδιάμεσο στρώμα, μέσω μιας πρωτότυπης συσκευής εμβάπτισης υπό ροή. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε μια εύκολα εφαρμόσιμη τεχνική εγκιβωτισμού των μεμβρανών σε δομοστοιχεία. Επίσης έγιναν επιπρόσθετα πειράματα παρασκευής μεμβρανών επιπέδου φύλλου από Pebax-1657 και PDMS με διάφορες τεχνικές. Τέλος, οι παρασκευασμένες μεμβράνες χαρακτηρίστηκαν ως προς την εκλεκτικότητα και τη διαπέρασή τους μέσω αέριας χρωματογραφίας στους διαχωρισμούς CO₂/CH₄ και CO₂/N₂ (αναλογίας ροών 1/9). Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας γίνεται αναφορά στις τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂, τις κατηγορίες και τρόπους παρασκευής μεμβρανών. Επίσης περιλαμβάνονται ιδιότητες διαφόρων πολυμερών Pebax, του PDMS ως διαχωριστικό στρώμα και βιβλιογραφική μελέτη πρόσφατων δημοσιευμένων επιδόσεων μεμβρανών Pebax.

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής προέκυψε μια δημοσίευση σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό με τίτλο:

D.S. Karousos, F. Chiesa, G.V. Theodorakopoulos, M. Bouroushian, E. P. Favvas, Rapid hollow fiber-coating device for thin film composite membrane preparation. *Review of Scientific Instruments* 95, 033906 (2024)
<https://doi.org/10.1063/5.0176413>

Λέξεις κλειδιά: πολυμερικές μεμβράνες, Pebax, κοίλες ίνες, CO₂, διαχωρισμός αερίων

Gas separation (CO₂) with polymeric membranes

Abstract

The topic discussed in this thesis is the study on polymeric membranes for gas (CO₂) separations. Specifically, experiments on the preparation and characterization of polyethylene glycol/polyamide (Pebax®1657) copolymer membranes are presented. Pebax is a promising material for gas separation membranes because it dissolves in the economical and non-toxic EtOH/H₂O (70/30) solvent mixture and has achieved high gas separation efficiencies compared to other technologies. It is used as a monolayer dense membrane or as a separating layer in composite (supported) membranes. It can also be mixed with additional nanomaterials to modify its properties.

Pebax-1657 supported membranes on hollow fiber geometry substrate were prepared. The elastomer PDMS (polydimethylsiloxane) (trademark Sylgard 184) was used as the gutter layer and polyimide P84 as the substrate, with or without mixing GNP (graphene nanoplatelets) nanoparticles into them. For the hollow fiber substrates, the phase inversion via dry/wet spinning technique was used. A new method of coating the substrates with the selective and gutter layer was investigated, through a prototype coating under flow device. An easily applicable technique for encapsulating the membranes into modules was then developed. Additional experiments were also performed to prepare flat sheet membranes from Pebax-1657 and PDMS using various techniques. Finally, the prepared membranes were characterized in terms of their selectivity and permeability by gas chromatography in CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations (with flow ratio 1/10). In the theoretical part of the study, reference is made to CO₂ separation technologies, the categories and methods of preparing membranes. Also included are properties of various Pebax polymers, PDMS as a selective layer, and a literature review of recent published Pebax membrane performances.

During the course of this research a publication in a international scientific journal emerged, entitled:

D.S. Karousos, F. Chiesa, G.V. Theodorakopoulos, M. Bouroushian, E. P. Favvas, Rapid hollow fiber-coating device for thin film composite membrane preparation. *Review of Scientific Instruments* 95, 033906 (2024)
<https://doi.org/10.1063/5.0176413>

Keywords: polymeric membranes, Pebax, hollow fibers, CO₂, gas separation

Περιεχόμενα

A. Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

- 1.1 : Περιβαλλοντικές επιπτώσεις CO₂
- 1.2 : Σχετικές νομοθεσίες και περιβαλλοντικοί στόχοι
- 1.3 : Τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂

Κεφάλαιο 2 : Μembrάνες

- 2.1 : Ορισμός μεμβράνης
- 2.2 : Κατηγορίες γεωμετρίας συσκευών μεμβρανών
- 2.3 : Κατηγορίες μορφολογίας μεμβρανών
- 2.4 : Στοιχεία θεωρίας διάχυσης αερίων
- 2.5 : Μέθοδοι παραγωγής μεμβρανών διαχωρισμού αερίων
 - 2.1.1 : Πολυμερικές μεμβράνες
 - 2.1.2 : Μεταλλικές μεμβράνες
 - 2.1.3 : Λοιποί τύποι μεμβρανών

Κεφάλαιο 3 : Μembrάνες συμπολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλης / πολυαμιδίου για διαχωρισμούς CO₂

- 3.1 : Διάφοροι τύποι πολυμερών Pebax®
- 3.2 : Μembrάνες με βάση το Pebax®
 - 3.2.1 : Μembrάνες Pebax-1657 χωρίς πρόσθετα υλικά
 - 3.2.2 : Πάχος μεμβράνης και δομικές ατέλειες
 - 3.2.3 : Μembrάνες μικτής μήτρας με βάση το Pebax®

B. Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 4 : Πειραματικές μέθοδοι

- 4.1 : Πειραματική μεθοδολογία
- 4.2 : Παρασκευή μεμβρανών
 - 4.2.1 : Σύνθετες μεμβράνες κοίλης ίνας
 - 4.2.1.1 : Παρασκευή πορωδών υποστρωμάτων κοίλης ίνας
 - 4.2.1.2 : Επικάλυψη υποστρωμάτων με εμβάπτιση
 - 4.2.1.3 : Σχηματισμός δομοστοιχείων μεμβράνης με εγκιβωτισμό
 - 4.2.2 : Μονοστρωματικές πολυμερικές μεμβράνες επίπεδου φύλλου
 - 4.2.3 : Σύνθετες πολυμερικές μεμβράνες επίπεδου φύλλου
- 4.3 : Χαρακτηρισμός μεμβρανών

Κεφάλαιο 5 : Αποτελέσματα και συζήτηση

- 5.1 : Αρίθμηση δειγμάτων - Πειραματικές συνθήκες παρασκευής
- 5.2 : Αποτελέσματα μετρήσεων διαπέρασης - εκλεκτικότητας

Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα

Γ. Μελλοντικοί στόχοι

Δ. Παράρτημα

Ε. Βιβλιογραφία

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις CO₂

Η ολοένα αυξανόμενη ανάγκη για παραγωγή ενέργειας δημιουργεί την ανάγκη για εκτεταμένη καύση ορυκτών καυσίμων που απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες CO₂ στην ατμόσφαιρα. Η συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ προέρχονται κατά 25% από παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, 24% από τη γεωργία και δασοκομία, 21% από τη βιομηχανία, 14% από την συγκοινωνία και 16% από λοιπές δραστηριότητες. Το 2023 απελευθερώθηκαν 37,4 δις. τόνοι CO₂ παγκόσμια, που είναι μεγαλύτερη ποσότητα ετησίως στην ιστορία [1].

Το CO₂ είναι αέριο του θερμοκηπίου, δηλαδή η παρουσία του στην ατμόσφαιρα παγιδεύει τις ηλιακές ακτίνες που οπισθοσκεδάζονται στην επιφάνεια της γης. Αέρια του θερμοκηπίου είναι επίσης οι υδρατμοί, το CH₄, το N₂O και το O₃. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι απαραίτητο για την διατήρηση της ζωής στην βιόσφαιρα καθώς διασφαλίζει τις κατάλληλες συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας και ηλιακής ακτινοβολίας [2].

Η υπερβολική απελευθέρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα που έχει ξεκινήσει από την βιομηχανική εποχή ενισχύει αφύσικα το φαινόμενο του θερμοκηπίου προκαλώντας υπερθέρμανση και ακραία καιρικά φαινόμενα στον πλανήτη. Η κλιματική αλλαγή έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς προκαλεί αλλαγή στις κλιματικές ζώνες δημιουργώντας έντονη ξηρασία και αιφνίδιες πλημμύρες σε ορισμένες περιοχές. Επίσης διαταράσσει τη βιοποικιλότητα καθώς αλλάζει τη φαινολογία και την κατανομή των ειδών της πανίδας και χλωρίδας. Η άνοδος της θερμοκρασίας συνεπάγεται μείωση του διαθέσιμου γλυκού νερού, άνοδο της στάθμης της θάλασσας λόγω τήξης όγκων πάγου. Η θαλάσσια ζωή επηρεάζεται και από το φαινόμενο της οξίνισης των ωκεανών λόγω του CO₂ [3].

Αυτά είναι μη αναστρέψιμα προβλήματα που επιδεινώνονται και απειλούν να καταστήσουν τον πλανήτη μη βιώσιμο για τον άνθρωπο στα επόμενα χρόνια. Έτσι, είναι απαραίτητο να μειωθούν άμεσα οι ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂.

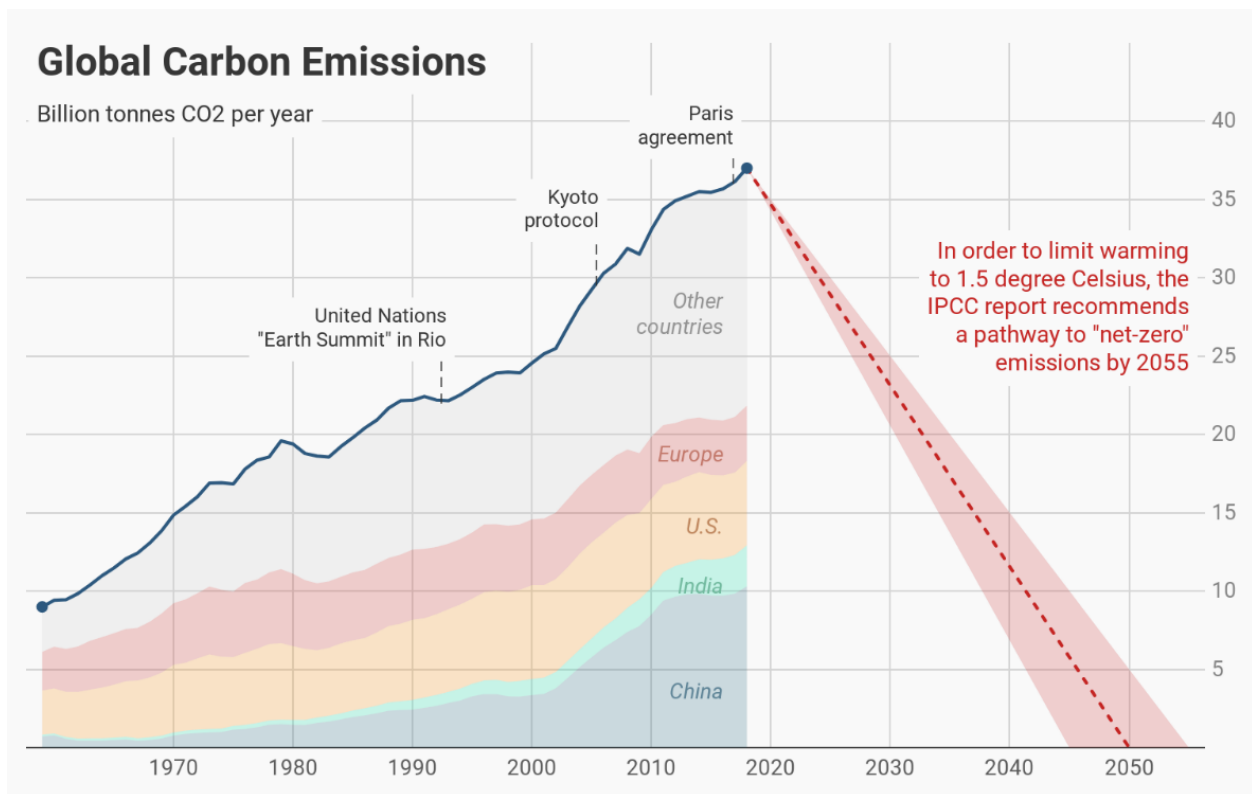
1.2. Σχετικές νομοθεσίες και περιβαλλοντικοί στόχοι

Το πρώτο διεθνές μέτρο για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής ήταν η Σύμβαση-Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή (United Nations Framework Convention on Climate Change) (UNFCCC) που συνήφθη το 1992 στο Ρίο ντε Τζανέιρο από 165 κράτη τα οποία δεσμεύτηκαν να θεσπίσουν εθνικά προγράμματα με σκοπό τον περιορισμό εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

Στη συνέχεια, το 2005 τέθηκε σε εφαρμογή το πρωτόκολλο του Κιότο στο πλαίσιο της (UNFCCC) το οποίο έθεσε συγκεκριμένους στόχους μείωσης εκπομπών για το κάθε

κράτος, με βάση τις συνολικές εκπομπές του και την οικονομική – βιομηχανική του ανάπτυξη. Επίσης περιλαμβάνει το μηχανισμό της εμπορίας δικαιωμάτων εκπομπών μεταξύ κρατών και ενδιαφερόμενων εγκαταστάσεων που αποτρέπει την αύξηση των συνολικών εκπομπών [4].

Πιο πρόσφατα, το 2016 υπογράφηκε από 196 κράτη η Συμφωνία του Παρισιού στο πλαίσιο της (UNFCCC). Η συμφωνία στοχεύει στο να διατηρήσει την παγκόσμια αύξηση θερμοκρασίας κάτω από 2 βαθμούς Κελσίου σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα, προωθώντας τον περιορισμό της αύξησης στους 1.5 βαθμούς Κελσίου. Επίσης στόχοι της συμφωνίας είναι η αύξηση της ικανότητας προσαρμογής στην κλιματική αλλαγή, χωρίς να επηρεάζεται η παραγωγή τροφίμων και προσαρμογή της παγκόσμιας οικονομίας στο να είναι συμβατή με τις μεθόδους χαμηλών εκπομπών αερίων. Το IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) των Ηνωμένων Εθνών έχει προβλέψει πως για να επιτευχθεί ο στόχος των 1.5 βαθμών πρέπει το 2050 να μηδενιστούν οι συνολικές εκπομπές CO₂ παγκόσμια (εικόνα 1.1) [5].



Εικόνα 1.1. Παγκόσμιες εκπομπές CO₂ [6]

1.3. Τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂

Στην προσπάθεια μείωσης εκπομπών CO₂, ένας σημαντικός παράγοντας είναι η αντικατάσταση των γαιανθράκων και του πετρελαίου με το CH₄ ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, επειδή κατά την καύση του έχει λιγότερες εκπομπές αερίων. Το φυσικό αέριο (CH₄) κατά την εξόρυξή του είναι σε μορφή μίγματος (σε περιεκτικότητα τουλάχιστον 90%) μαζί με άλλους υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο (C₂H₆), προπάνιο (C₃H₈), βουτάνιο (C₄H₁₀) και πεντάνιο (C₅H₁₂). Εκτός από αυτά, στο ακατέργαστο φυσικό αέριο βρίσκονται υδρατμοί, CO₂, υδρόθειο (H₂S), άζωτο (N₂) και ήλιο (He) [7].

Το φυσικό αέριο πρέπει να περάσει από διαδικασία αφυδάτωσης και καθαρισμού, κυρίως από το H₂S και το CO₂, καθώς αυτά προκαλούν διάβρωση των σωληνώσεων, δηλητηρίαση καταλυτών και μειώνουν την ενεργειακή απόδοση του καυσίμου [1], [8]. Περισσότερη σημασία δίνεται στον διαχωρισμό του CO₂ γιατί βρίσκεται σε πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση από το H₂S. Έτσι με την απομάκρυνσή του μειώνεται ο συνολικός όγκος του αερίου, με αύξηση της ενεργειακής του αξίας και προλαμβάνεται η απελευθέρωσή του στην ατμόσφαιρα [7].

Οι συνήθεις τεχνολογίες διαχωρισμού CO₂ από το φυσικό αέριο, το βιοαέριο και τα καυσαέρια είναι η απορρόφηση από αμίνες ή ιοντικά υγρά, η προσρόφηση σε πορώδη υλικά, η κρυογονική απόσταξη, το chemical looping combustion και ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών [1], [7].

Από το 1972 έχει ξεκινήσει να αναπτύσσεται η τεχνολογία Carbon Capture and Sequestration (CSS), δηλαδή μονάδες διαχωρισμού (δέσμευσης) CO₂ και αποθήκευσής του σε κατάλληλους γεωλογικούς σχηματισμούς (εικόνα 1.2). Συνήθως αυτές οι μονάδες διαχωρίζουν μέσω προσρόφητικών υλικών ή απορρόφησης από διαλύματα.

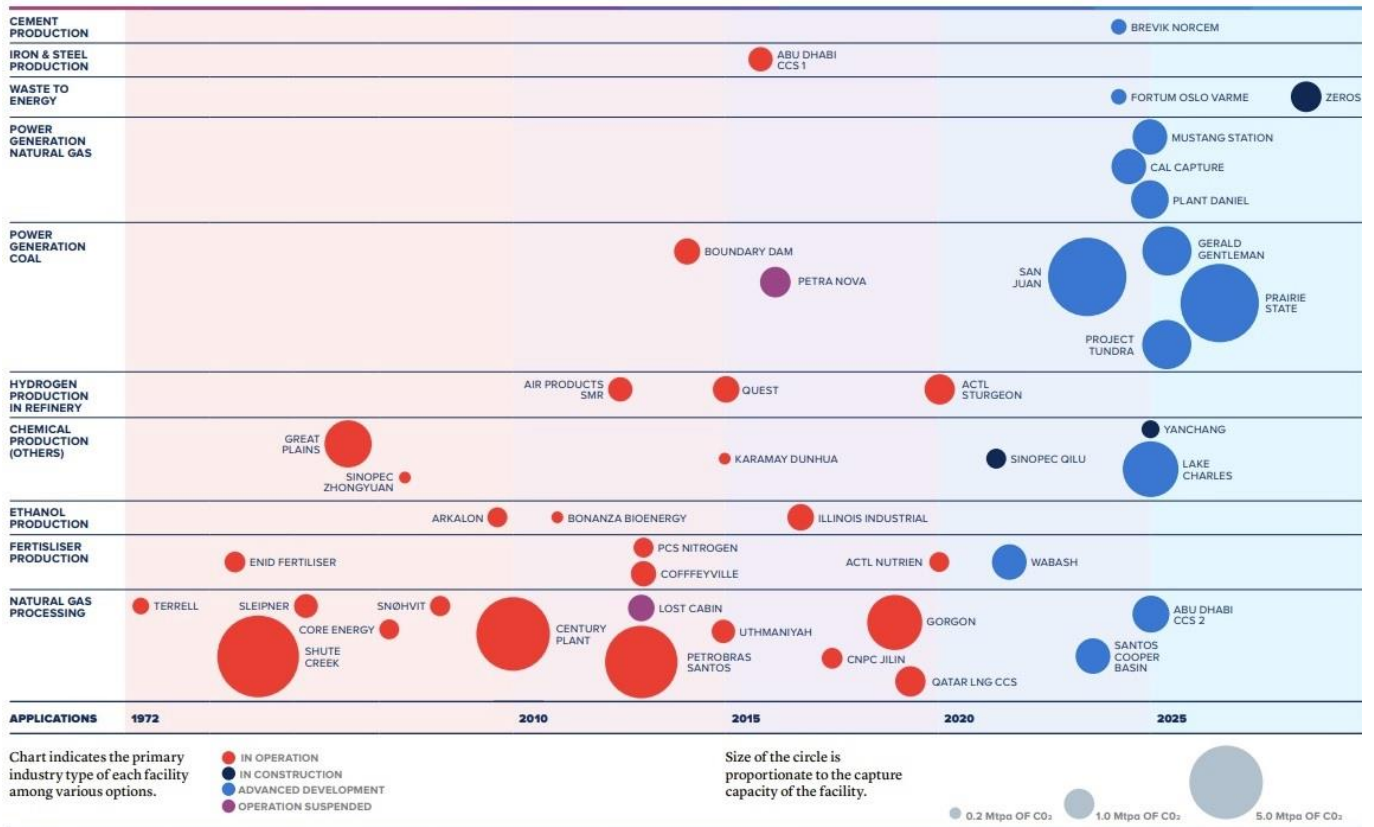


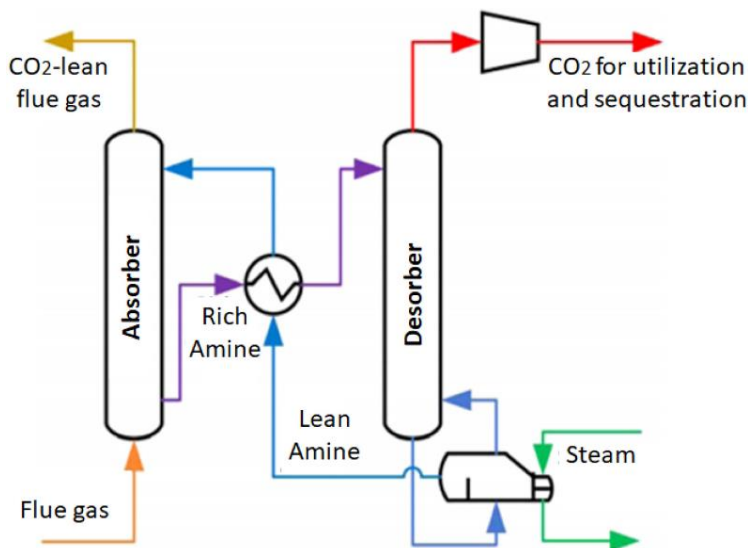
FIGURE 6 A PORTFOLIO OF COMMERCIAL CCS FACILITIES IN VARIOUS POWER AND INDUSTRIAL APPLICATIONS FACILITIES INCLUDE THOSE IN OPERATION, UNDER CONSTRUCTION AND IN ADVANCED DEVELOPMENT. AREA OF CIRCLES IS PROPORTIONAL TO CURRENT CCS CAPACITIES.¹

Εικόνα 1.2 Διάγραμμα πιλοτικών μονάδων CSS παγκοσμίως, ανά έτος, δυναμικότητα και τύπο βιομηχανίας [9]

Απορρόφηση από διαλύματα αμινών ή ιοντικά υγρά

Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος διαχωρισμού CO₂ από τα καυσαέρια στη βιομηχανία είναι η ρόφηση από διαλύματα αμινών. Η διαδικασία βασίζεται σε διάταξη δύο στηλών (εικόνα 1.2). Στη στήλη απορρόφησης το διάλυμα αμίνης (διαλύτης) έρχεται σε επαφή με τα αέρια διαλύοντας το CO₂ σε υγρή φάση. Τα αέρια εξέρχονται από τη στήλη και απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, ενώ ο διαλύτης πλούσιος σε CO₂ εισέρχεται στη στήλη αναγέννησης όπου θερμαίνεται από έναν αναβραστήρα για να διαχωριστεί από το CO₂ το οποίο εξέρχεται και συμπιέζεται για να αποθηκευτεί. Στη συνέχεια ο διαλύτης ψύχεται, καθαρίζεται από άλατα και είναι έτοιμο να ξαναχρησιμοποιηθεί στη στήλη απορρόφησης.

Γενικά, η μέθοδος είναι αρκετά αποδοτική και εύκολη σε χρήση μεγάλης κλίμακας. Τα μειονεκτήματά της είναι το μεγάλο ενεργειακό κόστος, κυρίως για τη λειτουργία του αναβραστήρα και η χαμηλή δυνατότητα καθαρισμού μεγάλης ποσότητας CO₂ της αιθανολαμίνης που είναι ο συνηθισμένος διαλύτης της μεθόδου [10].



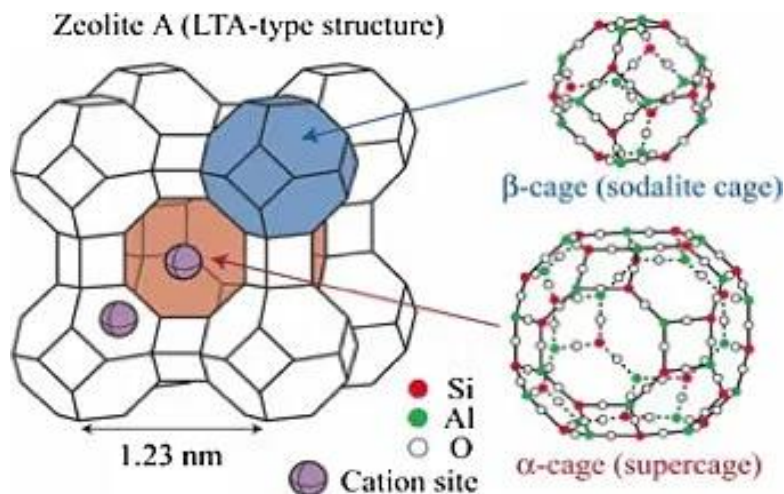
Εικόνα 1.2. Διάταξη ρόφησης CO₂ από αμίνες

Τα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids) μελετώνται τα τελευταία χρόνια ως εναλλακτική τεχνολογία σε σχέση με τα διαλύματα αμινών καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλή τάση ατμών και υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα που βοηθούν στην μείωση του ενεργειακού κόστους της διαδικασίας απορρόφησης. Επίσης είναι σημαντική η ευκολία στην μετατροπή της αναλογίας κατιόντος – ανιόντος στο υγρό η οποία επηρεάζει σημαντικά ιδιότητες όπως η εκλεκτικότητα και διαλυτότητα του στο CO₂. Συνήθως η διαδικασία δέσμευσης είναι η φυσική απορρόφηση από το υγρό χωρίς να πραγματοποιείται χημική αντίδραση. Ενδεικτικά το ιοντικό υγρό BMIM-PF₆ σε πίεση 0.97 bar και θερμοκρασία 313 K παρουσιάζει διαλυτότητα 0.729g CO₂ ανά mol διαλύτη. Τα ιοντικά υγρά είναι ακόμα ακατάλληλα για εμπορική χρήση καθώς υπάρχει μικρή γνώση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και είναι πολύ ακριβά [11].

Προσρόφηση σε πορώδη υλικά

Οι τεχνικές δέσμευσης CO₂ μέσω προσρόφησης σε πορώδη υλικά συνήθως είναι απλές, έχουν χαμηλό κόστος και λειτουργούν σε ήπιες συνθήκες. Τα ροφητικά υλικά που έχουν μελετηθεί για τη δέσμευση του CO₂ είναι κυρίως ζεόλιθοι, οργανομεταλλικές ενώσεις, ανθρακούχες ενώσεις και μεταλλικά οξείδια [10], [3].

- Οι ζεόλιθοι είναι αργυλοπυριτικές ορυκτές ενώσεις με κρυσταλλική δομή και πόρους μεγέθους περίπου 10 Å. Ο μηχανισμός προσρόφησης τους είναι η πολική αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του CO₂ και των κατιοντικών θέσεων στον κρύσταλλο του ζεόλιθου (εικόνα 1.3). Συγκεκριμένα, οι ηλεκτρικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους είναι πολύ πιο ισχυρές από τις αντίστοιχες με άλλα αέρια, έτσι προσροφάται μόνο το CO₂. Ο λόγος Si/Al στον κρύσταλλο είναι σημαντικός παράγοντας της απόδοσης, η οποία επίσης αυξάνεται σε ζεόλιθους με δομή διπλών κατιοντικών θέσεων. Γενικά οι ζεόλιθοι είναι κατάλληλοι στο διαχωρισμό αερίων καθώς έχουν μεγάλη ικανότητα δέσμευσης CO₂. Ευρεία χρήση έχει ο συνθετικός ζεόλιθος 13x ο οποίος σε θερμοκρασία 40°C και πίεση 0.15 bar παρουσιάζει ικανότητα δέσμευσης 3 mmol/g. Το μειονέκτημά τους είναι ότι ροφάνε έντονα την υγρασία με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοσή τους [10].

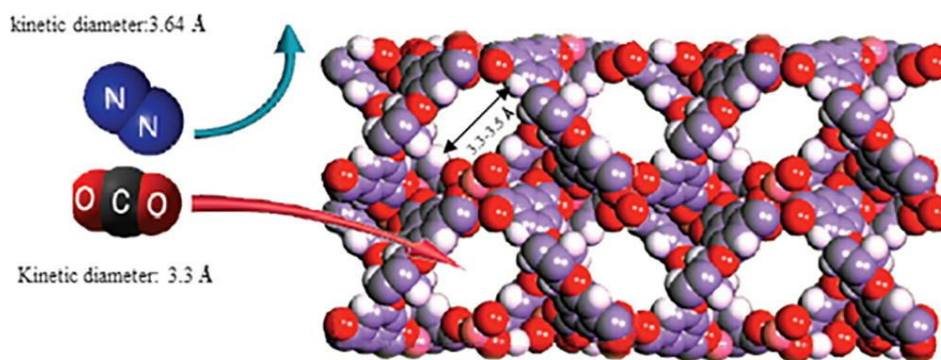


Εικόνα 1.3. Κρυσταλλική δομή ζεόλιθου δομής LTA

- Ως ανθρακούχες χαρακτηρίζονται ενώσεις που απαρτίζονται κυρίως από άτομα άνθρακα όπως οι ενεργοί άνθρακες, οι αεροπηκτές, το γραφένιο, οι νανοσωλήνες και τα φουλερένια. Το κοινό σε αυτά τα υλικά (carbon based materials, CBM) είναι πως δεσμεύουν το CO₂ μέσω της φυσικής προσρόφησης άρα ο κύριος παράγοντας της απόδοσης τους είναι ο συνολικός όγκος των πόρων. Πιθανές προσμίξεις ατόμων χημικής συνάφειας με CO₂ στη δομή τους μπορεί να δημιουργήσουν χημική προσρόφηση που αυξάνει την συνολική ικανότητα δέσμευσης. Τα ανθρακούχα ροφητικά είναι φθηνά υλικά, έτσι είναι εύκολη η χρήση τους σε μεγάλη κλίμακα, αλλά έχουν το μειονέκτημα μικρής ικανότητας δέσμευσης και εκλεκτικότητας στο

CO₂ , ειδικά σε χαμηλές πιέσεις. Ενδεικτικά, ο άνθρακας με άτομα αζώτου ως πρόσμιξη από πρόδρομη ένωση πολυπυρρόλη παρουσιάζει ικανότητα δέσμευσης 7.16 mmol/g σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 0°C [10], [12].

- Οι οργανομεταλλικές ενώσεις (Metal-Organic Frameworks, MOFs) είναι κρύσταλλοι συνδυασμού μεταλλικών ιόντων και οργανικών μορίων. Προτιμώνται γιατί χαρακτηρίζονται από κρυσταλλικότητα, σταθερότητα δομής, μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο και ποικιλία μεγεθών πόρων. Επίσης είναι εύκολη η μορφοποίηση της επιφάνειας χημικά, όπως για παράδειγμα η προσθήκη αμίνης, για την αύξηση της ικανότητας ρόφησης CO₂ [13]. Η βασισμένη σε σύμπλοκο του χαλκού Cu-BTC MOF έδωσε τιμή απορρόφησης CO₂ 9.59 mmol/g στους 0°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Γενικά οι MOFs παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης από τα CBM και τους ζεόλιθους, αλλά οι περισσότερες είναι χημικά ασταθείς [14].



Εικόνα 1.4. Εκλεκτική ρόφηση από MOF βάσει του φαινομένου μοριακού κόσκινου

- Τα μεταλλικά οξείδια είναι κρυσταλλικά στερεά που αποτελούνται από μεταλλικό κατιόν και ανιόν οξυγόνου [15] . Είναι φθηνότερα και λιγότερο τοξικά από τους ζεόλιθους και τις MOFs. Επίσης, σε υψηλές θερμοκρασίες, έχουν μεγάλη εκλεκτικότητα στην απορρόφηση CO₂. Τα ροφητικά που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), ειδικότερα όταν είναι σε μορφή νανοσωματιδίων όπως για παράδειγμα νάνο-ίνες άνθρακα ενεργοποιημένες με MgO και CaO από πρόδρομη ένωση νανοσωματίδια CaCO₃ . Τα μειονεκτήματα των μεταλλικών οξειδίων είναι ο γρήγορος κορεσμός τους και η πιθανές μηχανικές αστοχίες τους [16].

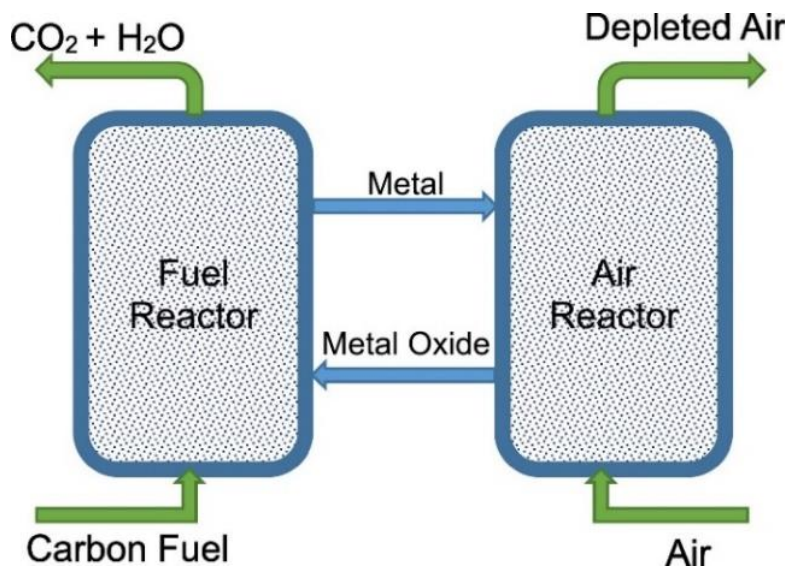
Κρυογονική απόσταξη

Η κρυογονική απόσταξη αερίων λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις για να διαχωρίσει τα συστατικά αερίου μίγματος μέσω των διαφορετικών σημείων βρασμού τους. Συγκεκριμένα για τον διαχωρισμό CO₂ το αέριο μίγμα ψύχεται περίπου στους -100° C. Έτσι το CO₂ στερεοποιείται και στη συνέχεια συμπυκνώνεται σε πίεση περίπου 100-200 atm και απομακρύνεται. Η μέθοδος είναι πολύ αποδοτική, καθώς μπορεί να διαχωρίσει μέχρι και 95% του αερίου CO₂ αλλά έχει μεγάλο ενεργειακό κόστος λόγω των ακραίων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας που χρειάζεται [17].

Καύση με χημική ανάδραση (Chemical Looping Combustion)

Η διαδικασία του chemical looping combustion βασίζεται σε στερεές ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο, κυρίως οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, για την καύση ορυκτών καυσίμων. Τα προϊόντα της καύσης είναι CO₂ και υδατμοί, έτσι είναι εύκολη η δέσμευση του πρώτου συμπυκνώνοντας το αέριο. Η διάταξη CLC περιέχει δύο συνδεδεμένους αντιδραστήρες (fuel reactor και air reactor). Στον fuel reactor το καύσιμο αντιδρά με το μεταλλικό οξείδιο και οξειδώνεται. Τα παραγόμενα CO₂ + H₂O απομακρύνονται για αποθήκευση. Στον air reactor το χρησιμοποιημένο μεταλλικό οξείδιο δέχεται ρεύμα ατμοσφαιρικού αέρα για να οξειδωθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι πως το καύσιμο δεν έρχεται σε επαφή με ατμοσφαιρικό αέρα κατά την καύση, καθώς το οξυγόνο προέρχεται από το μεταλλικό οξείδιο. Έτσι αποφεύγεται η δημιουργία ανεπιθύμητων οξειδίων του αζώτου που θα ήθελαν χρειάζονταν περαιτέρω καθαρισμό [18].

Συγκεκριμένα, υποσχόμενη είναι η μέθοδος calcium looping όπου ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) σύμφωνα με την αντίδραση $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$. Το κύριο πλεονέκτημά της είναι ότι χρησιμοποιείται ο ασβεστόλιθος ως καύσιμο, που βρίσκεται σε αφθονία στη φύση και επίσης ότι το παραγόμενο CaO μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή τσιμέντου [10].



Εικόνα 1.5. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης CLC

Διαχωρισμός μέσω μεμβρανών

Η χρήση μεμβρανών για το διαχωρισμό αερίων και συγκεκριμένα CO₂ είναι πιο πρόσφατη και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία σε σχέση με τις προηγούμενες. Ήδη εφαρμόζονται στη βιομηχανία για διαδικασίες διαχωρισμού, κυρίως στην βιομηχανία του πετρελαίου [19]. Οι διάφοροι τύποι μεμβρανών και τα χαρακτηριστικά τους εξετάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 2. Μεμβράνες

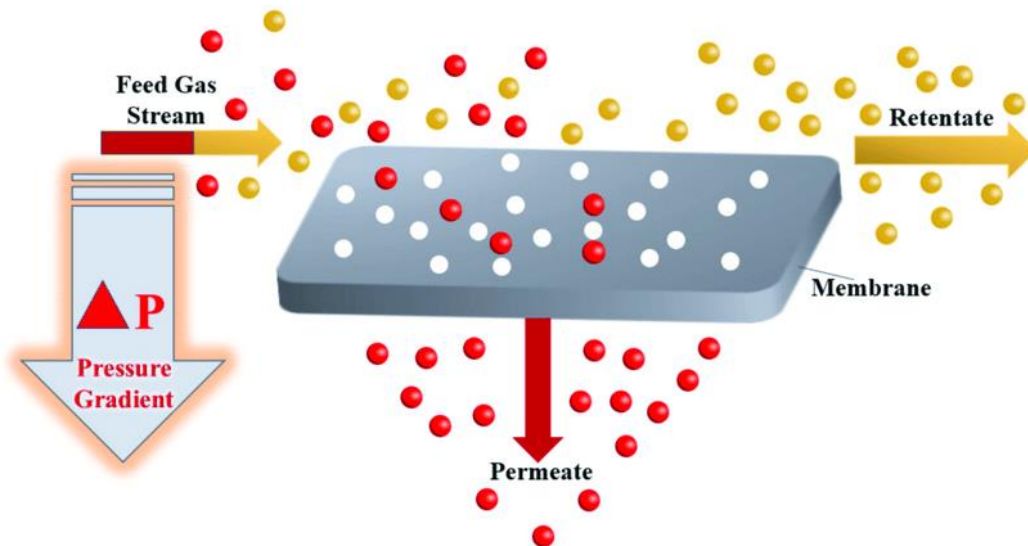
2.1. Ορισμός μεμβράνης

Η μεμβράνη ορίζεται ως μια δομή με πλευρικές διαστάσεις πολύ μεγαλύτερες από το πάχος της μέσω της οποίας, υπό την επίδραση διαφόρων κινητήριων δυνάμεων, μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά μάζας (IUPAC Recommendations 1996).

Ο βασικός μηχανισμός διαχωρισμού μέσω μεμβρανών στηρίζεται στη μοριακή διάχυση, φαινόμενο που εξελίσσεται πολύ αργά, με αποτέλεσμα οι διαδικασίες διαχωρισμού να έχουν χαμηλή αποδοτικότητα.

Στον διαχωρισμό αερίων οι τύποι μεμβρανών που χρησιμοποιούνται και ερευνώνται είναι οι πολυμερικές μεμβράνες, κεραμικές, μεμβράνες άνθρακα, ημιαγωγικές μεμβράνες επικαλυμμένες με μέταλλα (metal porous), οργανομεταλλικές μεμβράνες (metal organic frameworks, MOFs) και σύνθετες μεμβράνες.

Για να είναι μια μεμβράνη λειτουργική σε διαχωρισμό πρέπει να χαρακτηρίζεται από μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς το στοιχείο που θέλουμε να παραλάβουμε. Επίσης, για την πρακτική εφαρμογή της μεμβράνης απαιτείται υψηλή μαζική ροή που αντικατοπτρίζεται από τον υπολογισμό του μεγέθους της διαπερατότητας.



Εικόνα 2.1. Σύστημα μίγματος αερίων – μεμβράνης

Σε ένα σύστημα μίγματος – μεμβράνης μπορούν να επιτευχθούν μεγάλες τιμές διαπερατότητας και εκλεκτικότητας μέσω μείωσης του πάχους, αύξησης της επιφάνειας της μεμβράνης κατά την διαδικασία παρασκευής της καθώς και εφαρμογής μεγάλης διαφοράς πίεσης (dP_i) των μιγμάτων τροφοδοσίας και εξόδου. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1, η διαφορά πίεσης μεταξύ της τροφοδοσίας (feed) και διηθήματος (permeate) ενισχύει την διαπέραση του στοιχείου μέσω της μεμβράνης [19].

Εξισώσεις χαρακτηριστικών μεγεθών

Εκλεκτικότητα (Selectivity):

$$Sel = \frac{(y_{gas1}/y_{gas2})_{permeate}}{(y_{gas1}/y_{gas2})_{feed}} \quad (1)$$

Όπου y_i είναι οι συγκεντρώσεις των αερίων στην τροφοδοσία (feed) και αυτών που διαπερνούν τη μεμβράνη (permeate) σε % v/v. Τα $i = 1,2$ αντιστοιχούν στα δυο αέρια του μίγματος (εάν στο μίγμα υπάρχουν παραπάνω στοιχεία, τότε η εκλεκτικότητα υπολογίζεται ανά ζεύγη ενός ως προς το άλλο).

Διαπέραση (Permeance):

$$Pe_i = \frac{y_i \cdot Q}{A \cdot dP_i} \quad (2)$$

Όπου Q είναι ο ρυθμός ροής που διαπερνά την μεμβράνη, y_i η συγκέντρωση του αερίου i που διαπερνά τη μεμβράνη, A το εμβαδό επιφάνειας της μεμβράνης και dP_i η διαφορά μερικής πίεσης στις δυο πλευρές της μεμβράνης για το αέριο i . Μονάδα μέτρησής της είναι το 1 GPU (Gas Permeation Unit).

$$1 \text{ GPU} = 10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

Διαπερατότητα (Permeability):

$$Pe'_i = Pe_i \cdot dx = \frac{y_i \cdot Q \cdot dx}{A \cdot dP_i} \quad (3)$$

Όπου Q είναι ο ρυθμός ροής που διαπερνά την μεμβράνη, y_i η συγκέντρωση του αερίου i που διαπερνά τη μεμβράνη, A το εμβαδό επιφάνειας της μεμβράνης, dx το πάχος του διαχωριστικού στρώματος μεμβράνης και dP_i η διαφορά μερικής πίεσης στις δυο πλευρές της μεμβράνης για το αέριο i . Μονάδα μέτρησης της είναι το 1 Barrer όταν η διαπέραση είναι σε GPU και το dx σε μm .

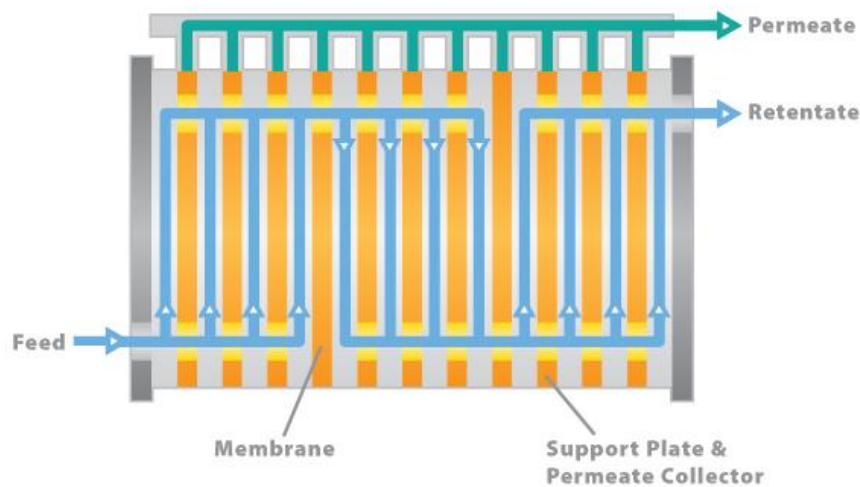
$$1 \text{ Barrer} = 1 \text{ GPU} \times 1 \mu\text{m} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

2.2. Κατηγορίες γεωμετρίας συσκευών μεμβρανών

Οι μεμβράνες διαχωρισμού αερίων μπορούν να κατασκευαστούν σε διαφορετικές δομές γεωμετρικά, αντίστοιχα με τις συσκευές διαχωρισμού αερίων στις οποίες χρησιμοποιούνται οι οποίες είναι η συσκευές παράλληλων πλακών, σπειροειδούς περιέλιξης, κοίλης ίνας και σωληνοειδούς. Οι παρακάτω συσκευές λειτουργούν συνήθως με πολυμερικές αλλά είναι δυνατή η εφαρμογή και ανόργανων μεμβρανών σε αυτές [19].

Γεωμετρία παράλληλων πλακών (plate frame)

Στην συσκευή παράλληλων πλακών, η μεμβράνη είναι σε μορφή στοιχείων επιπέδου φύλλου (flat sheet) στοιχισμένων παράλληλα μέσα σε μεταλλικό δοχείο πίεσης (εικόνα 2.5). Το αέριο (feed) διοχετεύεται στη συσκευή και περνάει ενδιάμεσα των φύλλων. Το εσωτερικό των άκρων των φύλλων μεμβράνης συνδέονται στεγανά με το κανάλι ροής διηθήματος (permeate) ενώ το μη φιλτραρισμένο αέριο διέρχεται από το κανάλι υπολείμματος (retentate) [1]. Η συγκεκριμένη διάταξη δεν προτιμάται σε βιομηχανικές εφαρμογές γιατί έχει μικρή συνολική επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα όγκου συσκευής, της τάξεως των 200-500 m²/m³ [20], [21].



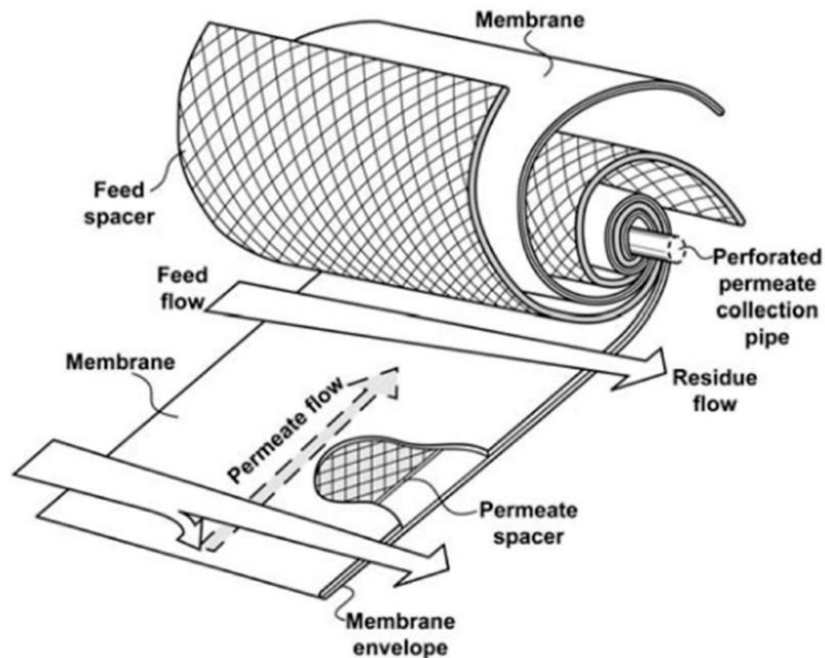
Εικόνα 2.2. Διάγραμμα λειτουργίας συσκευής παράλληλων πλακών

Γεωμετρία σπειροειδούς περιέλιξης (spiral wound)

Η συσκευές σπειροειδούς περιέλιξης βασίζονται και αυτές σε μεμβράνες επιπέδου φύλλου, τα οποία είναι ανά δύο ενωμένα στις τρεις πλευρές τους, σχηματίζοντας μια μορφή παρόμοια με ανοικτού φακέλου. Ανάμεσα στα δυο φύλλα παρεμβάλλεται ένα υπόστρωμα που τα κρατάει σε μικρή απόσταση μεταξύ τους. Η ανοικτή πλευρά των μεμβρανών συνδέεται στεγανά σε έναν σωλήνα συλλογής διηθήματος, ο οποίος μπορεί να δεχθεί πολλαπλά διαδοχικά τέτοια φύλλα (εικόνα 2.6). Στη συνέχεια τα φύλλα τυλίγονται μεταξύ τους γύρω από το σωλήνα και τοποθετούνται σε μεταλλικό δοχείο

πίεσης. Το αέριο διοχετεύεται στην κατεύθυνση του σωλήνα, διαχωρίζεται από τις μεμβράνες και το διήθημα εισέρχεται στον σωλήνα συλλογής διηθήματος.

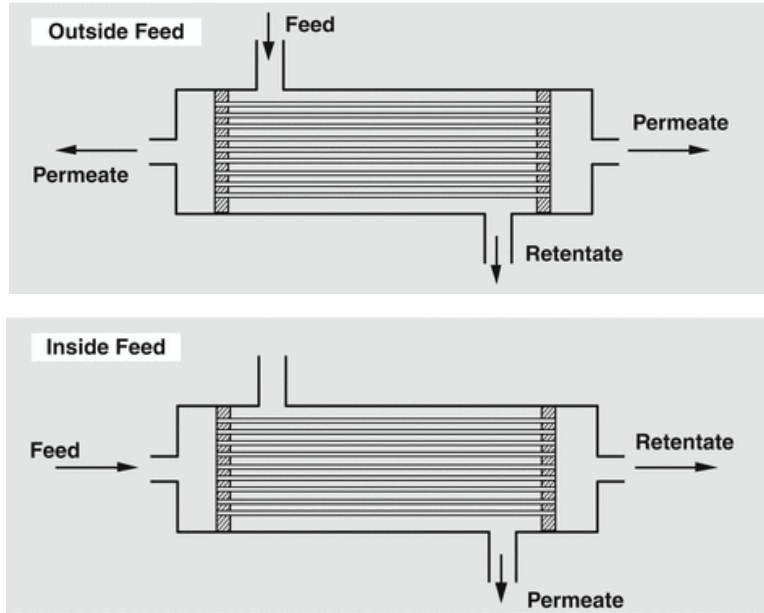
Η συγκεκριμένη συσκευή μπορεί να έχει επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα όγκου 500-1000 m^2/m^3 [20], [21].



Εικόνα 2.3. Διάγραμμα λειτουργίας συσκευής περιελιγμένου φύλλου

Γεωμετρία κοίλης ίνας

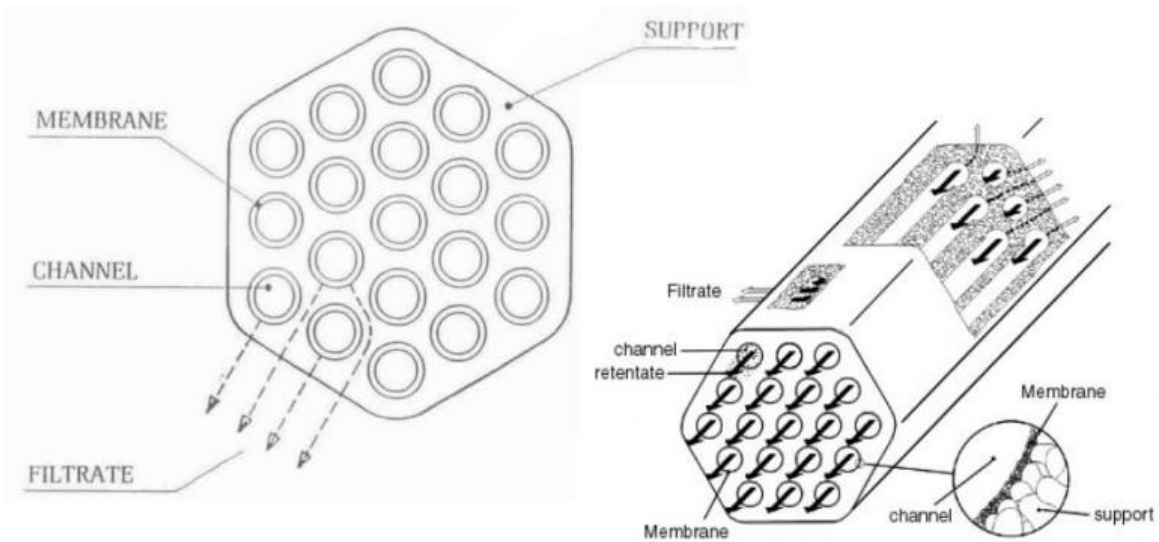
Εκτός από επίπεδο φύλλο, μια μεμβράνη μπορεί να κατασκευαστεί σε μορφή κοίλης ίνας όπου ο διαχωρισμός του αερίου πραγματοποιείται από το εσωτερικό της ίνας στο εξωτερικό ή το αντίστροφο. Οι συσκευές μεμβρανών κοίλων ινών χρησιμοποιούν δέσμη ινών που αποτελείται από δεκάδες μέχρι και εκατοντάδες χιλιάδες ίνες. Η δέσμη τοποθετείται σε μεταλλικό δοχείο πίεσης. Υπάρχουν δυο ειδών διατάξεις. Στην πρώτη, το αέριο τροφοδοσίας διοχετεύεται στο εξωτερικό των ινών υπό υψηλή πίεση και το διήθημα εξέρχεται από τη συσκευή από το εσωτερικό τους (εικόνα 2.7 πάνω). Στο δεύτερο είδος διάταξης το ρεύμα τροφοδοσίας εισέρχεται στο εσωτερικό των ινών και το διήθημα συγκεντρώνεται εξωτερικά των ινών τους (εικόνα 2.7 κάτω). Η πλειοψηφία των συσκευών πολυμερικών μεμβρανών χρησιμοποιεί κοίλες ίνες, καθώς αυτές οι διατάξεις έχουν πολύ μεγάλες τιμές λόγου επιφάνειας προς όγκο, της τάξεως των 500-5000 m^2/m^3 [20], [21].



Εικόνα 2.4. Διάγραμμα συσκευής κοίλων ινών εξωτερικής (πάνω) και εσωτερικής τροφοδοσίας (κάτω)

Γεωμετρία σωληνοειδούς (tubular) μεμβράνης

Οι διατάξεις σωληνοειδούς μεμβράνης έχουν την αντίστροφη δομή από αυτές των κοίλων ινών. Ένα μεταλλικό ή πλαστικό κέλυφος περιέχει πορώδες υπόστρωμα, συνήθως κεραμικό, με ανοιχτούς σωλήνες στο εσωτερικό του. Οι σωλήνες είναι επικαλυμμένοι με την μεμβράνη και από αυτούς διέρχεται το ρεύμα τροφοδοσίας, με το διήθημα να περνάει μέσα από το υπόστρωμα και να συλλέγεται από το κέλυφος (εικόνα 2.8). Αυτές οι συσκευές χρειάζονται μεγάλη πίεση εισόδου για να λειτουργήσουν, καθώς οι σωλήνες έχουν διάμετρο πολύ μεγαλύτερη από των κοίλων ινών και μικρή επιφάνεια προς όγκο, περίπου $70-100 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, για αυτό δεν προτιμώνται m^3 [20], [21], [22].



Εικόνα 2.5. Γεωμετρία σωληνοειδούς μεμβράνης

2.3. Κατηγορίες μορφολογίας μεμβρανών

Για τον διαχωρισμό αερίων, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξαρτάται από την εκλεκτικότητα και την διαπερατότητα της μεμβράνης που χρησιμοποιείται. Αυτές οι ιδιότητες σχετίζονται με την δομή του υλικού, έτσι οι μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: πορώδεις, συμπαγείς και υποστηριζόμενες (λεπτού υμενίου και αυτογενούς διαχωριστικού στρώματος) [23].

Πορώδεις μεμβράνες

Οι πορώδεις μεμβράνες είναι άκαμπτες και περιέχουν πόρους διαφόρων μεγεθών, τυχαία κατανεμημένους συνδεδεμένους μεταξύ τους. Ο διαχωρισμός εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των μορίων της μεμβράνης και την κατανομή του μεγέθους των πόρων.

Οι πόροι ταξινομούνται ανάλογα με το μέγεθός τους σε:

- μικροπόρους, διαμέτρου $d < 20 \text{ \AA}$
- μεσοπόρους, διαμέτρου $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$
- μακροπόρους, διαμέτρου $d > 500 \text{ \AA}$

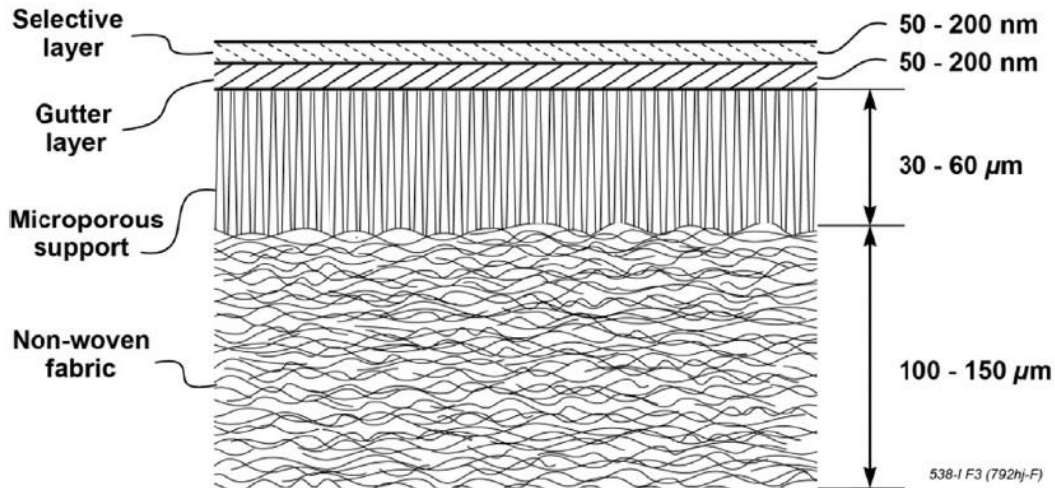
Γενικά, οι πορώδεις μεμβράνες τείνουν να έχουν υψηλή διαπερατότητα και χαμηλή εκλεκτικότητα σχετικά με τις συμπαγείς [19].

Συμπαγείς μεμβράνες

Οι συμπαγείς μεμβράνες κατά βάση είναι πολυμερικές. Είναι ισότροπα υλικά με ίδια πυκνότητα σε όλο τους το πάχος [19]. Παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα γιατί μπορούν να διαχωρίσουν μόρια παρόμοιου μεγέθους εάν έχουν διαφορετική διαλυτότητα στο πολυμερές.

Μεμβράνες λεπτού υμενίου (thin film composite)

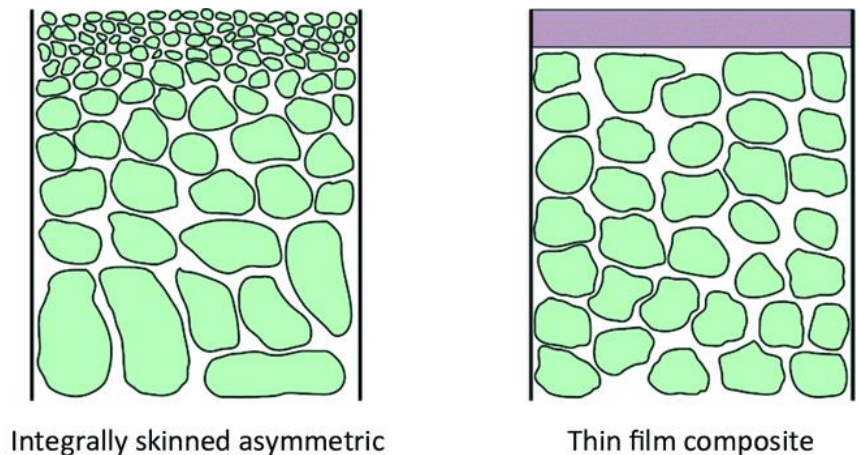
Οι thin film composite είναι σύνθετες, υποστηριζόμενες μεμβράνες καθώς αποτελούνται από δύο (τουλάχιστον) διαφορετικά στρώματα (εικόνα 2.3). Το διαχωριστικό στρώμα είναι ένα λεπτό, συμπαγές και εκλεκτικό υμένιο, συνήθως πολυμερικό. Το υπόστρωμα (support layer) είναι παχύ, πορώδες στρώμα που προσφέρει κυρίως μηχανική στήριξη και σταθερότητα δομής στη μεμβράνη. Το υπόστρωμα πρέπει να έχει μεγάλη διαπέραση, ιδανικά τουλάχιστον δεκαπλάσιο του διαχωριστικού στρώματος, για να μην μειώνεται η συνολική διαπέραση. Συχνά ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται πολυιμίδιο (PI) ή πολυσουλφόνιο (PSF). Συνήθως στις μεμβράνες thin film προστίθεται και ένα ενδιάμεσο στρώμα (gutter layer) όπου εξομαλύνει την επιφάνεια του υποστρώματος για να είναι ομοιόμορφο το διαχωριστικό στρώμα και βελτιώνει τη συνάφεια μεταξύ των δυο [24].



Εικόνα 2.6. Δομή μεμβράνης λεπτού υμενίου [23]

Μεμβράνες αυτογενούς διαχωριστικού στρώματος (integrally skinned)

Οι μεμβράνες αυτογενούς διαχωριστικού στρώματος ανήκουν και αυτές στις υποστηριζόμενες μεμβράνες (εικόνα 2.4). Είναι ασυμμετρικές και παράγονται από ένα υλικό, συνήθως πολυμερές, με βαθμιαία αλλαγή της πυκνότητας στη δομή της, ώστε να δημιουργηθεί συμπαγής επιφάνεια και σταδιακά να γίνεται πορώδης με αύξηση του μεγέθους των πόρων. Έτσι, η συμπαγής, λεπτή επιφάνεια διαχωρίζει τα αέρια και η πορώδης δομή λειτουργεί ως υπόστρωμα, αντιστοιχία με τις μεμβράνες λεπτού υμενίου [25].



Εικόνα 2.7. Δομή integrally skinned και thin film composite μεμβράνης

2.4. Στοιχεία θεωρίας διάχυσης αερίων

Μηχανισμοί διάχυσης αερίων

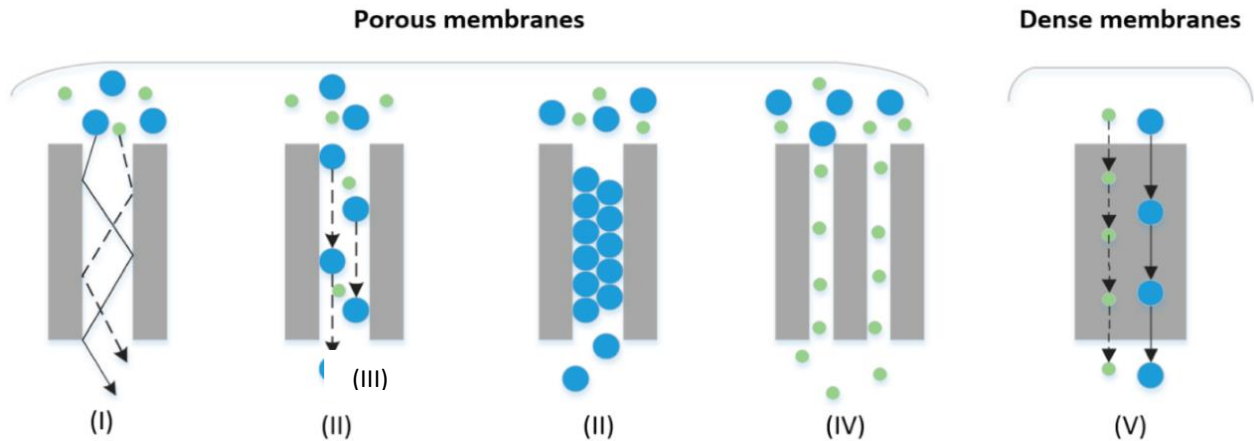
Η κίνηση της ύλης σε ένα σύστημα, για να το οδηγήσει σε κατάσταση ισορροπίας ονομάζεται διάχυση. Η μεταφορά συστατικού ή συστατικών κατά τη διάχυση είναι αποτέλεσμα διαφοράς συγκέντρωσης ή γενικότερα διαφοράς χημικού δυναμικού, του ή των μεταφερόμενων συστατικών. Όταν αέρια μεταφέρονται μέσω μιας μεμβράνης, τότε ο μηχανισμός της διάχυσης και κατά συνέπεια του διαχωρισμού των αερίων είναι κάποιος από τους ακόλουθους [26] (εικόνα 2.2).

1. *Διάχυση Knudsen*, όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μέση απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων των πόρων. Η μεταφορά αερίων πραγματοποιείται μέσω σύγκρουσης των μορίων μεταξύ των τοιχωμάτων του πόρου και ανάκλαση τους. Ο διαχωρισμός αερίων επιτυγχάνεται λόγω των διαφορετικών ταχυτήτων του κάθε αερίου.
2. *Επιφανειακή διάχυση*, όπου συμβαίνει εάν μόρια του αερίου παρουσιάζουν συνάφεια με τα τοιχώματα των πόρων. Τότε τα μόρια προσροφώνται στα τοιχώματα και λόγω του χημικού τους δυναμικού κινούνται από τη μια θέση προσρόφησης στην επόμενη. Η επιφανειακή διάχυση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις.
3. *Τριχοειδής συμπύκνωση*, όταν ένα συστατικό του αερίου περιέχει συμπυκνωμένους ατμούς και προσροφάται στην επιφάνεια των πόρων. Τότε, η αύξηση μερικής πίεσης αυξάνει τον όγκο των ροφημένων μορίων που γεμίζουν τους πόρους και εμποδίζουν τη διάχυση των υπόλοιπων αερίων. Αυτός ο μηχανισμός έχει υψηλή διαχωριστική ικανότητα.
4. *Μοριακό κοσκίνισμα*, που πραγματοποιείται όταν το μέγεθος πόρων είναι κοντά στο μέγεθος των διερχόμενων αερίων και έτσι κάποια μεγέθη ή σχήματα μορίων δεν περνάνε. Τα μόρια μικρότερου μεγέθους έχουν την μεγαλύτερη διαπερατότητα.
5. *Διάλυση-Διάχυση*, που εμφανίζεται μόνο στις πολυμερικές μεμβράνες μέσω της μέσου της διάσπασης των αερίων στο εσωτερικό της μεμβράνης, και διάλυσής του στην άλλη πλευρά. Αυτός ο μηχανισμός έχει ως κινητήρια δύναμη την μερική πίεση των αερίων και ο διαχωρισμός εξαρτάται από την διαφορετική διαλυτότητά τους στο υλικό της μεμβράνης.

Στις πορώδεις μεμβράνες, η διάχυση πραγματοποιείται με κάποιον από τους 4 πρώτους προαναφερθέντες μηχανισμούς. Στην πραγματικότητα, η διάχυση στηρίζεται σε συνδυασμό των παραπάνω μηχανισμών, όπου η συνεισφορά του καθενός εξαρτάται από το μέγεθος πόρων, τη σύσταση και το μέγεθος μορίων του αερίου και τις συνθήκες λειτουργίας [26].

Οι συμπαγείς μεμβράνες βασίζονται στον μηχανισμό της διάχυσης-διάλυσης των αερίων στο εσωτερικό της μεμβράνης. Η διαπέραση των αερίων συνήθως είναι χαμηλή λόγω της

χαμηλής ταχύτητας ροής του μηχανισμού διάλυσης-διάχυσης και του μεγάλου πάχους που έχουν (~ 50μm) σε σχέση με τις thin film μεμβράνες [23].



Εικόνα 2.8. Μηχανισμοί διάχυσης στις μεμβράνες [(I) Διάχυση Knudsen, (II) Επιφανειακή Διάχυση, (III) τριχοειδής συμπίκνωση, (IV) μοριακό κοσκίνισμα, (V) διάλυση – διάχυση] [29]

Φυσική της διάχυσης

Η μονοδιάστατη μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης σε ένα ισότροπο μέσο περιγράφεται με τον 1^ο νόμο του Fick, δηλαδή την εξής ποσοτική εξίσωση:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

όπου J ($mol/cm^2 \cdot s$) είναι η πυκνότητα ροής της διαχεόμενης ουσίας, c (mol/cm^2) η συγκέντρωσή της διαχεόμενης ουσίας, x (cm) η διεύθυνση της διάχυσης και D (cm^2/s) ο συντελεστής διάχυσης. Ο 1^ο ν. Fick μπορεί να εφαρμοστεί στην διάχυση αερίων μέσω πολυμερικών συμπαγών μεμβρανών. Ο συντελεστής διάχυσης D εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς, την αλληλεπίδρασή του με το διαχεόμενο αέριο, τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση του αερίου [19].

Στις μεμβράνες που τα αέρια διαχέονται με το μηχανισμό διάχυσης-διάλυσης η διαπερατότητα συνδέεται με τον συντελεστή διάχυσης μέσω της εξίσωσης:

$$Pe' = D \cdot S \quad (5)$$

όπου Pe' είναι η διαπερατότητα και S ο συντελεστής διαλυτότητας. Ο συντελεστής διαλυτότητας για τα αέρια συναντάται ως:

$$S = (c/p) \quad (6)$$

Δηλαδή την συγκέντρωση c του αερίου στη μεμβράνη προς την πίεση p όταν η μεμβράνη βρίσκεται σε ισορροπία. Ο συντελεστής S εκφράζεται σε ($cm^3(STP)/cm^3 \cdot cmHg$) [19].

Στο φαινόμενο της ροής αερίων (και γενικά ρευστών) σε πορώδεις υλικά, ανάλογος του 1^{ου} v. Fick είναι ο νόμος του Darcy που εκφράζεται ως:

$$Q = \frac{-k \cdot A \cdot \Delta p}{\mu \cdot L} \quad (7)$$

Όπου είναι ο ρυθμός ροής σε μονάδες όγκου προς χρόνο, k ο συντελεστής ενδογενούς διαπερατότητας του μέσου σε διαστάσεις μήκους στο τετράγωνο, A το εμβαδό διατομής ροής, Δp η πτώση πίεσης του αερίου στο πορώδες μέσο, μ το ιξώδες και L το μήκος κατά το οποίο η πτώση πίεσης λαμβάνει χώρα

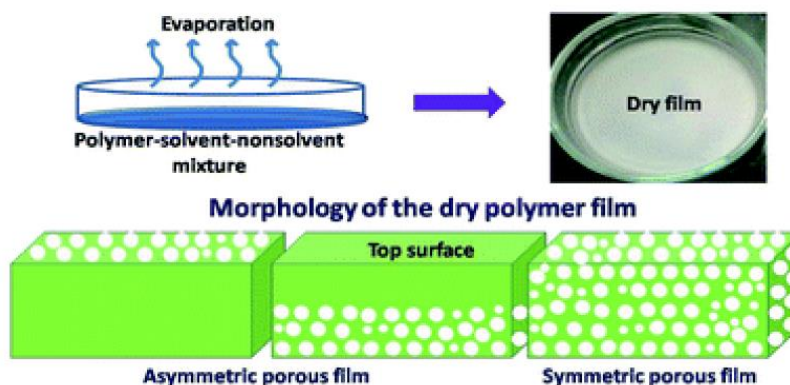
2.5. Μέθοδοι παραγωγής μεμβρανών

2.5.1. Πολυμερικές μεμβράνες

Πολυμερισμός σε διεπιφάνεια φάσεων (interfacial polymerization)

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για παραγωγή σύνθετων μεμβρανών λεπτού υμενίου. Αρχικά, ένα πορώδες υπόστρωμα (συνήθως χρησιμοποιείται πολυσουλφόνιο) βρέχεται σε διάλυμα υδατικής διαμίνης και στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με οργανικό διάλυμα ακυλοχλωριδίου ή άλλου παρόμοιου μονομερούς. Έτσι δημιουργείται ένα λεπτό διαχωριστικό στρώμα πολυαμιδίου στην διεπιφάνεια της υδατικής και οργανικής φάσης, το οποίο παραμένει πάνω στο υπόστρωμα που το διατηρεί ανθεκτικό στις υψηλές πιέσεις των διαδικασιών διαχωρισμού. Αυτές οι μεμβράνες επιπέδου φύλλου εφαρμόζονται κυρίως στην νανοδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στο διαχωρισμό αερίων O_2 .

Εξάτμιση από διάλυμα (solvent evaporation)



Εικόνα 2.9. Εξάτμιση διαλύματος

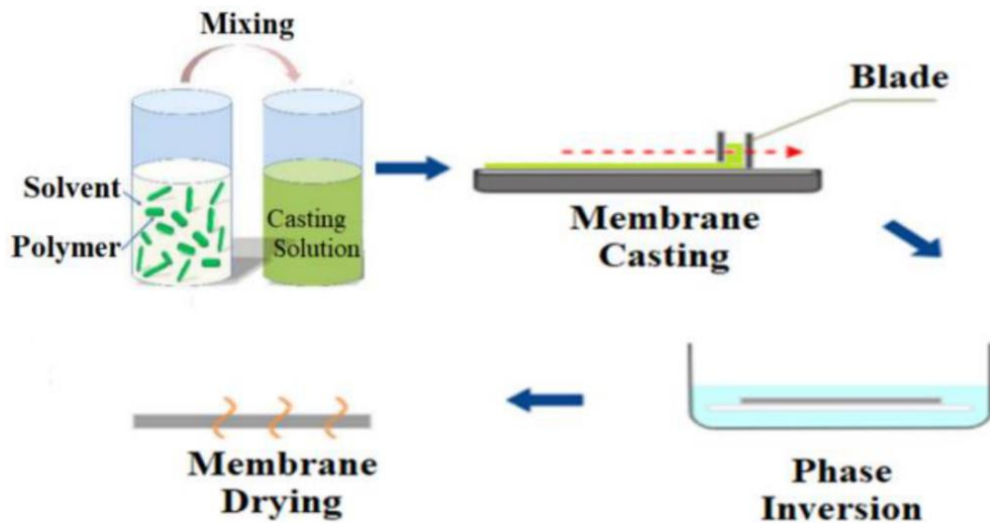
Στην συγκεκριμένη μέθοδο παραγωγής ασυμμετρικών μεμβρανών, το πολυμερές αρχικά διαλύεται σε ομογενές μίγμα διαλύτη και μη – διαλύτη (συνήθως αιθανόλη ή νερό) , όπου ο διαλύτης εξατμίζεται πιο εύκολα από τον μη – διαλύτη. Ο διαλύτης εξατμίζεται πρώτος και στο δοχείο του διαλύματος παραμένει υμένιο πλούσιο σε μη – διαλύτη. Με την εξαίτιση αυτού δημιουργούνται οι πόροι. Η δομή της μεμβράνης μπορεί να ρυθμιστεί από την αναλογία πολυμερούς – διαλύτη – μη – διαλύτη [30] (εικόνα 2.9).

Εκβολή τήγματος (melt spinning)

Η εκβολή τήγματος χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεμβρανών κοίλης ίνας. Η πηκτώδης ίνα πολυμερούς, σε λιωμένη μορφή, εξέρχεται από ακροφύσιο εκβολής σε αέρα ή υγρό και ψύχεται δημιουργώντας στερεή ίνα. Έτσι, μπορούν να παρασκευαστούν συμπαγείς κοίλες ίνες θερμοπλαστικών πολυμερών οικονομικά, καθώς δεν χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες νερού ή άλλου διαλύτη, ούτε δημιουργούνται τοξικά παραπροϊόντα. Π.χ. Οι κοίλες ίνες του πολυμερούς PMP μέσω εκβολής τήγματος παρουσιάζουν μεγάλες τιμές διαπερατότητας [31].

Αντιστροφή φάσης (phase inversion)

Η αντιστροφή φάσης είναι η ευρύτερα χρησιμοποιημένη μέθοδος παρασκευής μεμβρανών εμπορικής χρήσης. Εφαρμόζεται με διάφορους τρόπους, για την κατασκευή μεμβρανών επιπέδου φύλλου και κοίλης ίνας [31].



Εικόνα 2.10. Διαδικασία καθίζησης μέσω βύθισης

Μια συνήθης τεχνική που βασίζεται στην αντιστροφή φάσης είναι η καθίζηση μέσω βύθισης (immersion precipitation) (εικόνα 2.10). Σε αυτήν την διαδικασία, το διάλυμα πολυμερούς χύνεται πάνω σε υπόστρωμα, συνήθως γυάλινη πλάκα, και διαμορφώνεται ομοιόμορφα το πάχος της χρησιμοποιώντας κατάλληλη λεπίδα (doctor blade). Στη συνέχεια βυθίζεται μαζί με το υπόστρωμα σε λουτρό θρόμβωσης ενός μη – διαλύτη,

συνήθως σε νερό [30]. Εκεί πραγματοποιείται η αντιστροφή φάσης καθώς ο διαλύτης αλλάζει θέση με τον μη – διαλύτη δημιουργώντας συμμετρική μεμβράνη με συμπαγές διαχωριστικό στρώμα και πορώδες υπόστρωμα. Η συμπαγής δομή δημιουργείται μέσω εξάτμισης του διαλύτη πριν τη βύθιση και η πορώδης δημιουργείται κατά την αντιστροφή φάσης. Έτσι, με την ρύθμιση της σύστασης του διαλύματος, τη θερμοκρασία του λουτρού και του χρόνου εξάτμισης του διαλύτη πριν την βύθιση μπορεί να επιτευχθεί η επιθυμητή δομή και λειτουργία της μεμβράνης, καθώς και να παραχθούν εξολοκλήρου πορώδεις ή συμπαγείς μεμβράνες [31].

Η αντιστροφή φάσης εφαρμόζεται και στην ινοποίηση. Αυτή η μέθοδος γενικά στηρίζεται σε τρεις τεχνικές, την ξηρή, υγρή και ξηρή/υγρή νηματοποίηση [31].

- Στην ξηρή νηματοποίηση το διάλυμα πολυμερούς συνήθως είναι σε πίεση και θερμοκρασία υψηλότερες του περιβάλλοντος και εξέρχεται από δοχείο μέσω ακροφυσίου εκβολής (spinneret). Στην επαφή του με τον ατμοσφαιρικό αέρα ο διαλύτης εξατμίζεται και η ίνα στερεοποιείται. Η συγκεκριμένη τεχνική δεν χρησιμοποιείται εμπορικά.
- Στην υγρή νηματοποίηση, το διάλυμα πολυμερούς χύνεται από το ακροφύσιο εκβολής σε λουτρό θρόμβωσης, όπου πραγματοποιείται η αντιστροφή φάσης. Σε αυτή την περίπτωση, αλλάζοντας τις συνθήκες όπως την θερμοκρασία ή τη σύσταση του υγρού θρόμβωσης, μπορούν να παρασκευαστούν διαφορετικές μορφολογίες μεμβρανών.

Η ξηρή/υγρή νηματοποίηση είναι συνδυασμός των παραπάνω τεχνικών. Η ίνα εξέρχεται σε ένα διάκενο αέρα και μετά βυθίζεται σε λουτρό θρόμβωσης. Η ίνα που δημιουργείται συλλέγεται από περιστρεφόμενο τύμπανο. Αυτή είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική, καθώς μέσω του καταλλήλου ύψους διακένου μπορεί να δημιουργηθεί κοίλη ίνα με λεπτό επιφανειακό στρώμα χωρίς ατέλειες [31].

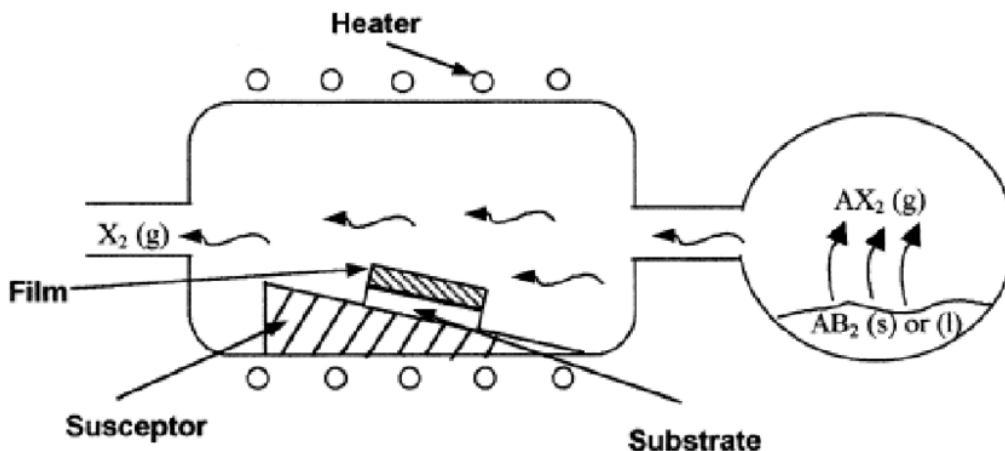
2.5.2. Μεταλλικές Μεμβράνες

Χημική/ Φυσική εναπόθεση ατμού (Chemical/Physical Vapor Deposition, CVD/PVD)

Η χημική εναπόθεση ατμού είναι διαδικασία τοποθέτησης λεπτού στρώματος οξειδίου πάνω σε πορώδες υπόστρωμα για παραγωγή μεμβράνης. Σε αυτή την μέθοδο, ένα οργανομεταλλικό συστατικό εξατμίζεται στο φέρον αέριο και παρέχεται στην μια πλευρά του υποστρώματος και το δεύτερο αντιδρών συστατικό στην άλλη πλευρά. Έτσι, τα αέρια διαχέονται και αντιδρούν στους πόρους, όπου εναποτίθεται το προϊόν. Η διαδικασία συνήθως πραγματοποιείται σε θερμαινόμενο περιβάλλον. Υπάρχει και εναλλακτική μέθοδος της CVD, όπου τα αντιδρώντα παρέχονται στην ίδια πλευρά της μεμβράνης και στην άλλη πλευρά εφαρμόζεται κενό (εικόνα 2.11). Η CVD συνήθως πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορεί να παράγει μεμβράνες πιο ομοιόμορφες και συμπαγείς σχετικά με αυτές που δημιουργούνται μέσω εξάτμισης, καθώς δεν μεσολαβεί απομάκρυνση κάποιου διαλύτη ή συμπύκνωση.

Η φυσική εναπόθεση ατμού είναι παρόμοια μέθοδος με την CVD, χωρίς να πραγματοποιείται χημική αντίδραση. Ένα μέταλλο εξαχνώνεται σε φέρον αέριο και με τη

βοήθεια κενού συμπυκνώνεται και εναποτίθεται στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων ψυχρότερου υποστρώματος.



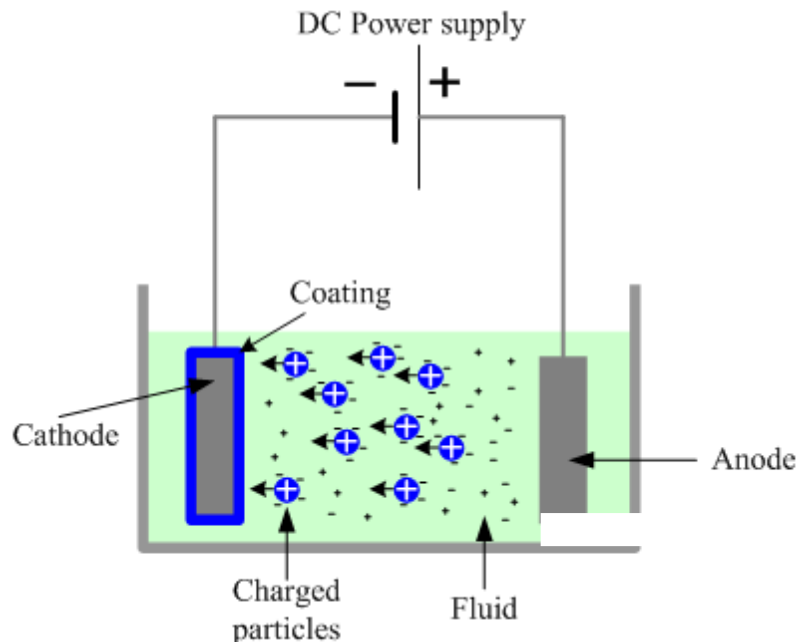
Εικόνα 2.11. Διάγραμμα διαδικασίας CVD

Μη ηλεκτρολυτική επικάλυψη (Electroless plating)

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται για παραγωγή υποστηριζόμενων μεταλλικών μεμβρανών, κυρίως παλλαδίου, καθώς οι συμπαγείς μεμβράνες Pd έχουν θεωρητικά άπειρη εκλεκτικότητα στο υδρογόνο. Υπάρχουν πολλοί τρόποι επικάλυψης. Συνήθως γίνεται καθαρισμός του υποστρώματος και στη συνέχεια εμφάνισή του σε διάλυμα του μετάλλου επίστρωσης, το οποίο μπορεί να βρίσκεται σε μορφή νανοσωματιδίων. Η διαδικασία είναι αυτοκαταλυτική οπότε μπορεί να μεσολαβεί εμφάνιση σε διάλυμα ευαισθητοποίησης (sensitization solution) για να δημιουργηθεί καταλυτική επιφάνεια στο υπόστρωμα. Μια συνήθης τεχνική είναι η εμφάνιση κεραμικού πορώδους υποστρώματος σε διάλυμα $SnCl_2$ για τη δημιουργία καταλυτικού περιβάλλοντος και στη συνέχεια εμφάνιση σε διάλυμα $PdCl_2$ για την εναπόθεση νανοσωματιδίων Pd στην επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων. Η μέθοδος του electroless plating προτιμάται γιατί είναι φθηνή, χρειάζεται απλό εξοπλισμό και δημιουργεί ομοιόμορφη επίστρωση μεμβράνης [32].

Ηλεκτροχημική εναπόθεση (Electrochemical deposition)

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση βασίζεται στην μεταλλική επικάλυψη ενός υποστρώματος μέσω ηλεκτρικού ρεύματος που ανάγει τα κατιόντα του μετάλλου. Είναι διαδικασία ηλεκτρόλυσης, με το υπόστρωμα ως κάθοδο, διάλυμα άλατος του μετάλλου επικάλυψης ως ηλεκτρολύτη και ράβδο του μετάλλου επικάλυψης ως άνοδο. Η κάθοδος συνδέεται στον αρνητικό πόλο εξωτερικής πηγής τάσης DC και η άνοδος στον θετικό. Με εφαρμογή τάσης, η κάθοδος οξειδώνεται και δέχεται ιόντα μετάλλου από την άνοδο μέσω του διαλύματος (εικόνα 2.12). Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την σύνθεση μεμβρανών οργανομεταλλικών ενώσεων.



Εικόνα 2.12. Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εναπόθεσης

2.5.3. Λοιποί τύποι μεμβρανών

Μεμβράνες Άνθρακα

Οι μεμβράνες άνθρακα παρασκευάζονται με πυρόλυση πολυμερικών μεμβρανών. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερικά υλικά, όπως η κυτταρίνη ή το πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVDC) μέσω πυρόλυσης μετατρέπονται σε μοριακά κόσκινα άνθρακα, κατάλληλα για τον διαχωρισμό αερίων. Οι διαστάσεις των πόρων του άνθρακα εξαρτώνται από τη μορφολογία της πρόδρομης μεμβράνης [22].

Κεραμικές μεμβράνες

Οι κεραμικές μεμβράνες μπορούν να παρασκευαστούν με υδροθερμικές μεθόδους, όπως η παρακάτω, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση μεμβράνης ζirkονίας (οξειδίο του ζirkονίου) σε κεραμικό υπόστρωμα. Αρχικά γίνεται διάλυση πρόδρομης ένωσης του οξειδίου (οξυχλωρίδιο ζirkονίου) σε νερό και στη συνέχεια τοποθέτηση του διαλύματος μαζί με το υπόστρωμα σε κλίβανο όπου πραγματοποιείται κρυσταλλοποίηση του οξειδίου στους πόρους του υποστρώματος [33].

Επίσης κεραμικές μεμβράνες συχνά παρασκευάζονται με τεχνικές sol – gel , δηλαδή επαφής του υποστρώματος με διάλυμα του υλικού επικάλυψης και στη συνέχεια εξάτμιση του διαλύτη για τη δημιουργία στρώματος μεμβράνης, όπως στις πολυμερικές.

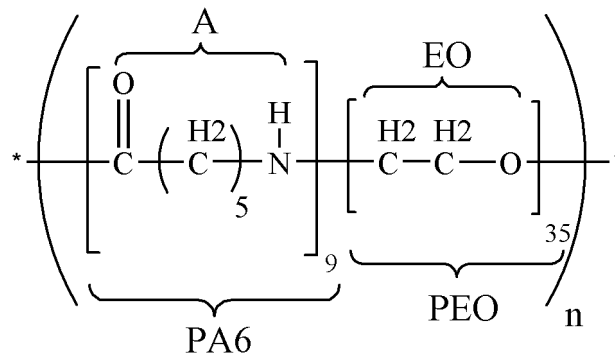
Άλλοι τύποι μεμβρανών συντίθενται είτε με κάποιον από τους προαναφερόμενους τρόπους είτε με πιο εξειδικευμένες μεθόδους.

Κεφάλαιο 3. Μεμβράνες συμπολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλης / πολυαμιδίου για διαχωρισμούς CO₂

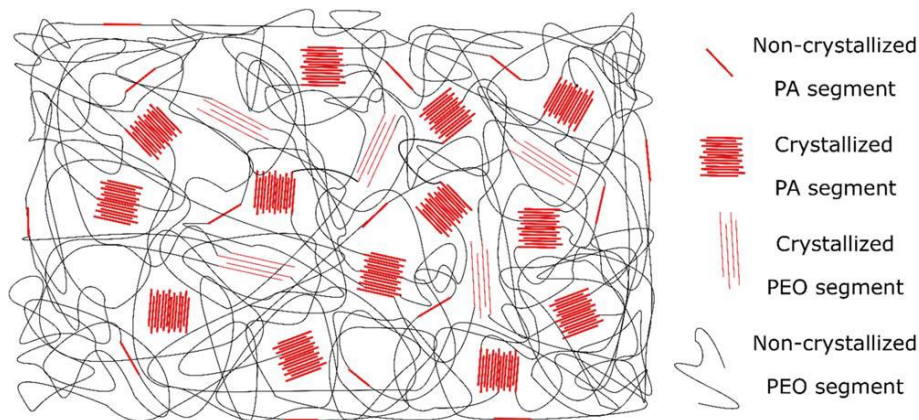
Σε αυτή την διατριβή παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν πολυμερικές μεμβράνες του συστατικού συμπολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλης / πολυαμιδίου PEO-b-PA6 (polyethyleneoxide-block-polyamide6) αναλογίας PEO:PA6 60/40 κατά βάρος, με εμπορική ονομασία Pebax-1657.

3.1. Διάφοροι τύποι πολυμερών Pebax®

Γενικά, τα συμπολυμερή τύπου poly(ether-b-amide) (PEBA) είναι θερμοπλαστικά ελαστομερή, γνωστά με τις εμπορικές τους ονομασίες, PEBAX® (Arkema) και VESTAMID® E (Evonik Industries). Ανήκουν στα πιο υποσχόμενα υλικά για σύνθεση μεμβρανών διαχωρισμού αερίων και συγκεκριμένα το Pebax-1657 είναι το πιο δημοφιλές λόγω της διαλυτότητάς του σε μίγμα αιθανόλης / νερού 70/30, το οποίο είναι φθηνό, οικολογικό και μη τοξικό. Το Pebax-1657 έχει πετύχει αποδόσεις στο διαχωρισμό του CO₂ συγκρίσιμες εμπορικά με τις εναλλακτικές τεχνολογίες δέσμευσης CO₂.



Εικόνα 3.1. Μοριακή δομή του Pebax-1657. A: επαναλαμβανόμενη μονάδα αμιδίου, EO: επαναλαμβανόμενη μονάδα εθυλενογλυκόλης, PA6: πολυαμίδιο ηγίση 6, PEO: πολυαιθυλενογλυκόλη



Εικόνα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση της μικροδομής του Pebax-1657 [34]

Τα συμπολυμερή τύπου (PEBA) διακρίνονται σε διαφορετικές ποιότητες (grades) σχετικά με τον τύπο αμιδίου και αιθυλενοξειδίου που περιέχει καθώς και την μεταξύ τους αναλογία. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ιδιότητες και διαφορών ποιοτήτων Pebax, οι διαλύτες τους και επιδόσεις τους στο διαχωρισμό αερίων.

Πίνακας 3.1: Διαλύτες, τυπικές ιδιότητες και επιδόσεις διαχωρισμού αερίων διαφόρων ποιοτήτων Pebax [35]

Grade	PE type	PA type	PE/PA (wt.%)	X _c of PA (%) ⁱ	Density (g·cm ⁻³)	PA melting point (°C)	Permeability *	Selectivity*		Solvent	Ref.
							CO ₂ (Barrer)	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂		
1041	PTMO	PA12	75:25		1.04	170	39.7 ; 3	11	22.6	DMAc	[35] ; [37]
1074	PEO	PA12	55:45	40 ⁱ	1.09	158	155 ; 591 ; 125 ; 120GPU	11 ; 24	15 ; 51.4	n-butanol, DMF, 1-propanol/ H ₂ O (2:1 w/w) **	[35] ; [38] ; [39] ; [39]
1657	PEO	PA6	60:40		1.14	204				ethanol / water (7:3 w/w)	[35]
2533	PTMO	PA12	80:20	14 ⁱ	1.01	134	171 ; 386.3	12	15.5 ; 23.5	ethanol, 1-propanol / n-butanol (3:1 v/v), n-butanol **	[41] ; [42] ; [42]
3533	PTMO	PA12	70:30		1.01	144	243 ; 127	5.7	21.4	1-propanol / n-butanol (3:1 v/v)	[35] ; [43]
4033	PTMO	PA12	53:47	32 ⁱ	1.01	160	84.4 ; 113	6.5	20	1-propanol / n-butanol (3:1 v/v)	[35] ; [39]
5533	PTMO	PA12	38:62	30 ⁱ	1.01	159			9.2 [^]	ethanol / water (7:3 w/w)	[45]
6333	PTMO	PA12	24:76		1.01	169	7.4	3.9	7.9 [^]		[35]
7033	PTMO	PA12	25:75		1.01	172			6.2 [^]		[45]

* Οι τιμές διαπερατότητας και εκλεκτικότητας προέρχονται από πειραματικά δεδομένα διαφορετικών τύπων μεμβρανών και συνθηκών, επομένως είναι ενδεικτικές [35].

i Το μέγεθος χ_c είναι η κρυσταλλικότητα % των κρυστάλλων πολυαμιδίου στο Pebax, οι τιμές προέρχονται από [46].

^ Οι τιμές είναι για CO_2/O_2 και προέρχονται από [45].

** Οι ποιότητες 1074 και 2533 μπορούν να χρησιμοποιηθούν με διαφορετικούς διαλύτες.

Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι τύποι Pebax είναι οι ποιότητες 1657, 2533 και 1074. Το 2533 γενικά παρουσιάζει μεγαλύτερη διαπερατότητα λόγω της μεγάλης ποσότητας PEO που περιέχει, ενώ τα 1657 και 1074 είναι πιο εκλεκτικά και σταθερά μηχανικά. Το Pebax-1657 προτιμάται στις διαδικασίες δέσμευσης CO_2 μέσω μεμβρανών π.χ. για καθαρισμό υδρογόνου και syngas. Για διαχωρισμό CO_2 από φυσικό αέριο, τα 1657 και 1074 είναι κατάλληλα.

3.2. Μεμβράνες με βάση το Pebax®

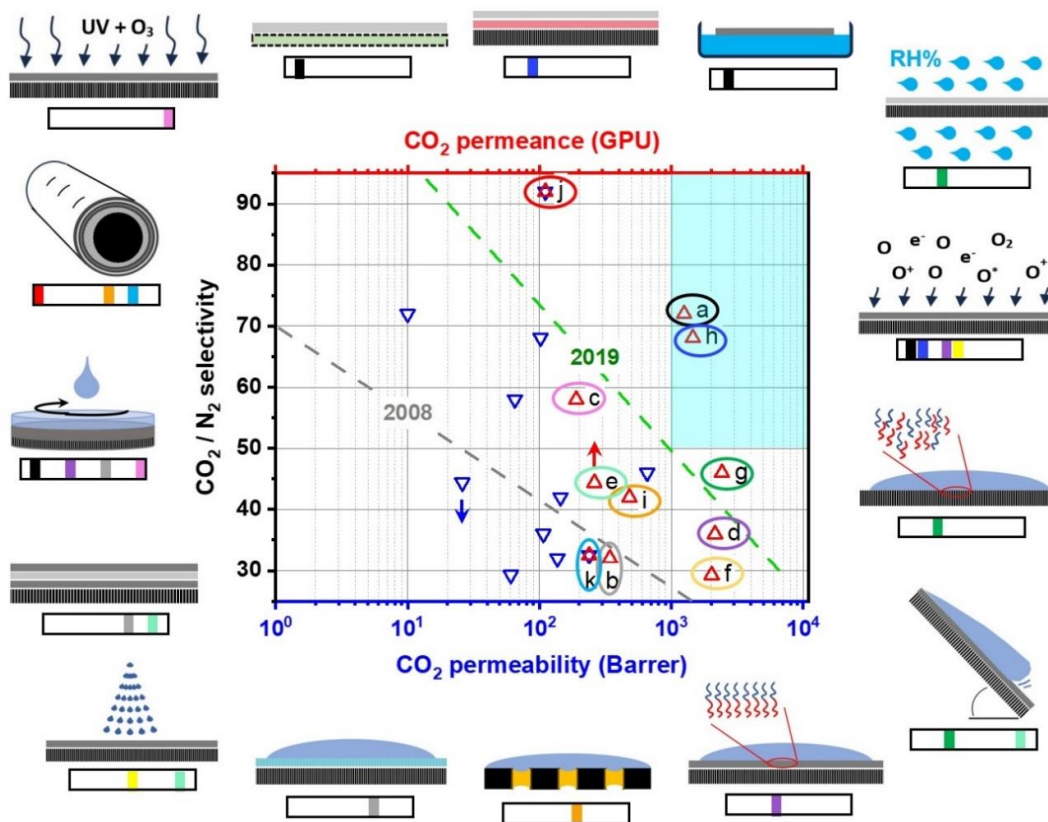
Το Pebax χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεμβρανών διαχωρισμού CO_2 σε αγνή μορφή, ως μονοστρωματική μεμβράνη είτε ως διαχωριστικό στρώμα ασυμμετρικής μεμβράνης. Επίσης μπορεί, με την ενσωμάτωση πρόσθετων στη μήτρα του Pebax (πχ PVA, PEI) για την ενίσχυση των ιδιοτήτων του, να παρασκευαστεί μεμβράνης σύνθετης μήτρας.

3.2.1. Μεμβράνες Pebax-1657 χωρίς πρόσθετα υλικά

Οι μεμβράνες καθαρού Pebax-1657 που έχουν πετύχει αξιολογήματα σε μετρήσεις διαχωρισμού αερίων είναι μορφής συμπαγούς επιπέδου φύλλου, υποστηριζόμενου επιπέδου φύλλου και υποστηριζόμενης κοίλης ίνας. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι κορυφαίες από αυτές στην βιβλιογραφία καθώς και οι τρόποι παρασκευής τους [47].

Οι λιγοστές μεμβράνες υψηλής απόδοσης (εικόνα 3.3), εμπορικής εκμεταλλευσιμότητας για διαχωρισμό CO_2/N_2 , είναι υποστηριζόμενες γεωμετρίας επιπέδου φύλλου. Συγκεκριμένα, είναι οι (a) με εκλεκτικότητα 72 και διαπερατότητα 1249 GPU και (h) με εκλεκτικότητα 68.1 και διαπερατότητα 1455 GPU.

Οι κοίλες ίνες δεν έχουν εξελιχθεί ακόμα επαρκώς, ώστε να επιτύχουν τόσο υψηλές αποδόσεις, παρόλα αυτά είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν σε δομοστοιχεία μεγάλης κλίμακας, δεδομένου του πολύ μεγαλύτερου λόγου επιφάνειας προς όγκο.



Εικόνα 3.3. Διάγραμμα Robeson (2008, 2019) εκλεκτικότητας/διαπερατότητας (μπλε ανάποδα τρίγωνα) και εκλεκτικότητας/διαπεράσεως (κόκκινα τρίγωνα) των κορυφαίων μεμβρανών καθαρού Pebax-1657 στο διαχωρισμό CO_2/N_2 στη βιβλιογραφία (a-k, πηγές τους είναι αντίστοιχα οι [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58]). Το γαλάζιο ορθογώνιο είναι η περιοχή βιομηχανικής εφαρμογής (κόστος κάτω των 30\$/ τόνο CO_2). Τα σχήματα γύρω από το διάγραμμα είναι οι τεχνικές παρασκευής τους [47].

* Η συσχέτιση Robeson είναι ένα εμπειρικό γράφημα που δείχνει την αντιστάθμιση της εκλεκτικότητας με την διαπεράσεως σε μια μεμβράνη. Το άνω όριο (upper bound), είναι μέτρο αξιολόγησης της μεμβράνης, καθώς εάν βρίσκεται πάνω από αυτό, η μεμβράνη θεωρείται εμπορικά εκμεταλλεύσιμη (σύμφωνα με την τεχνολογία του αντίστοιχου έτους).

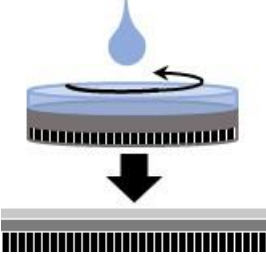
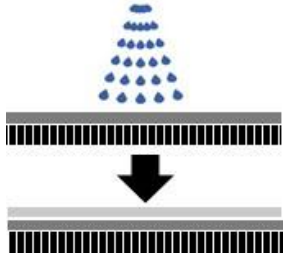



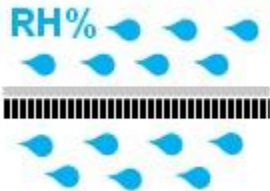
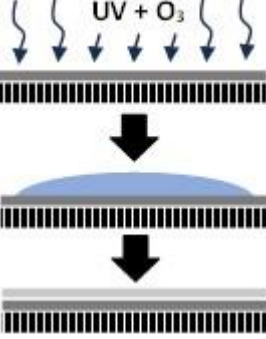
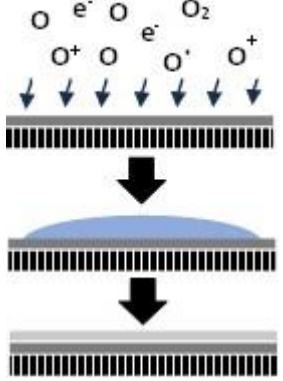
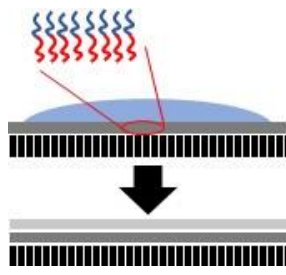
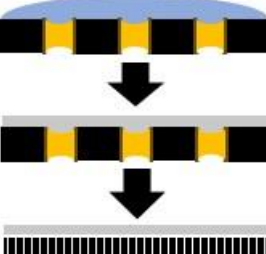
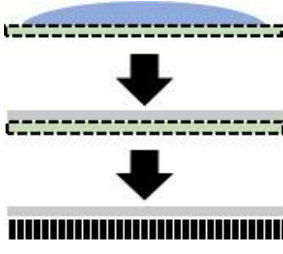
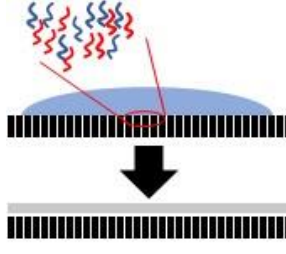
** Τα χρώματα κάτω από κάθε τεχνική αντιστοιχούν στα σημεία ίδιου χρώματος. Οι τεχνικές παρασκευής εξηγούνται στον πίνακα 3.2.










*** Όλες οι μεμβράνες είναι επιπέδου φύλλου εκτός από τις l,j,k που είναι κοίλης ίνας.

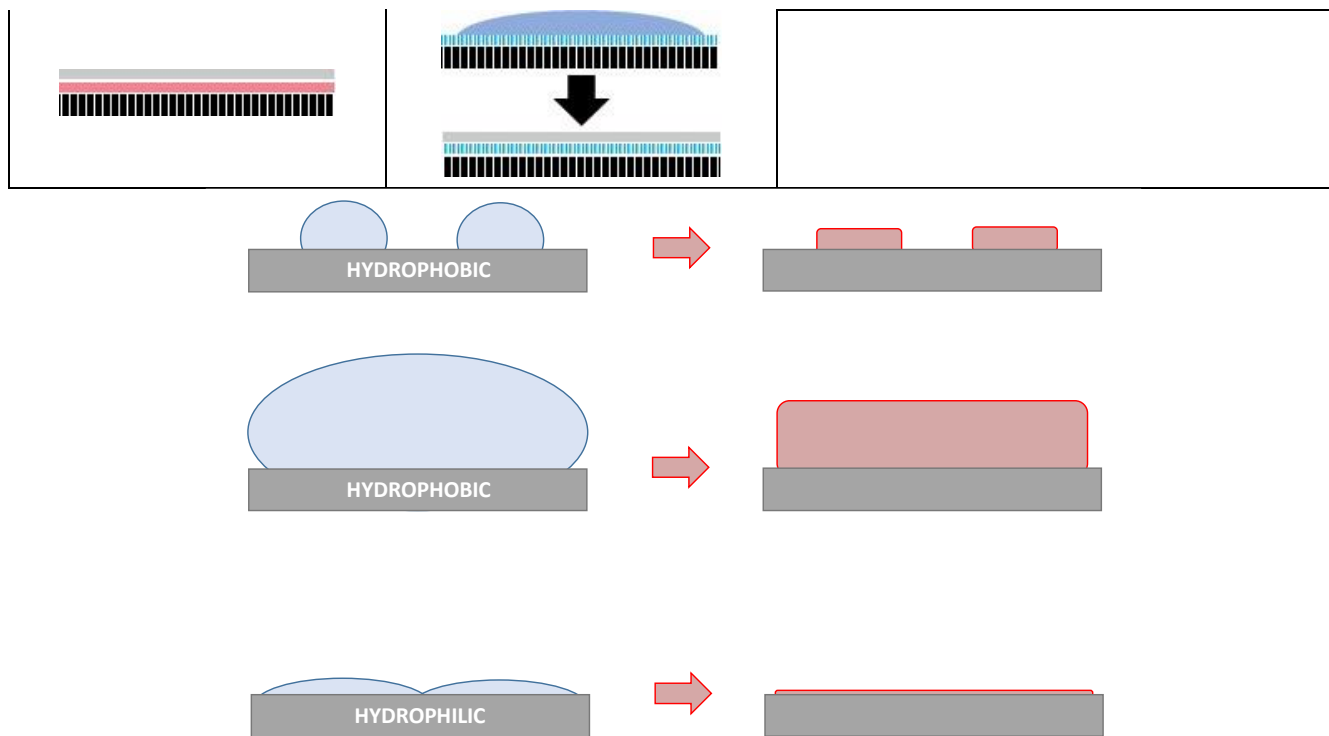
Οι παρακάτω τεχνικές παρασκευής των κορυφαίων υπερ-λεπτών μεμβρανών (πίνακας 3.2) (ελληνική μετάφρασή τους στο **παράρτημα 2**) εστιάζουν στην λείανση, υδροφιλικότητα και διόρθωση δομικών ατελειών του υποστρώματος.

Επισημαίνεται ότι ως υδροφιλικότητα ορίζεται η ιδιότητα μιας επιφάνειας, κατά την επαφή της με σταγόνα νερού, να σχηματίζει γωνία επαφής με το νερό μικρότερη των 90° . Σε αντίθετη περίπτωση, η επιφάνεια παρουσιάζει υδροφοβικότητα. Όπως περιγράφεται σχηματικά στην εικόνα 3.4 για υδατικά (ή περιέχοντα νερό) διαλύματα επικάλυψης η υδροφιλικότητα είναι επιθυμητή, διότι σχηματίζεται λεπτό επίστρωμα πολυμερούς, υπό τον όρο ότι δεν γίνεται σημαντική εισχώρηση διαλύματος στους πόρους.

Πίνακας 3.2: Επεξήγηση σχημάτων τεχνικών παρασκευής της εικόνας 3.3

<p>Spin coating</p> 	<p>Spray coating</p> 	<p>Coating on tilted substrate</p> 
<p>Defect-sealing protective layer</p> 	<p>Floating gutter layer formation</p> 	<p>Humid measurement conditions</p> 
<p>Ozone treatment</p> 	<p>O₂ plasma treatment</p> 	<p>Block copolymer gutter layer</p> 
<p>Substrate with filled pores</p> 	<p>Pre-coating on sacrificial layer</p> 	<p>Agent blended into substrate</p> 
<p>High permeance gutter layer</p>	<p>Porous hydrophilic layer</p>	

-  Water
-  Pebax solution
-  Separation layer
-  Gutter layer
-  Porous substrate
-  Sacrificial layer
-  Advanced gutter layer
-  Pore-filling liquid
-  Porous hydrophilic layer



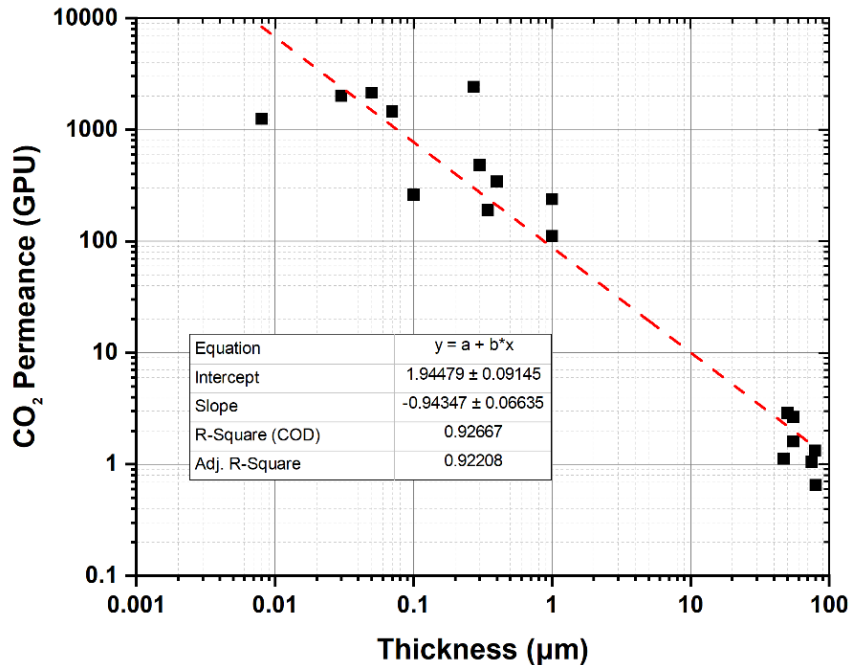
Εικόνα 3.4. Η υδροφιλικότητα μιας επιφάνειας βοηθάει στην ομοιομορφία και μείωση του πάχους μεμβράνης που εναποτίθεται πάνω της από εξάτμιση διαλύματος.

3.2.2. Πάχος μεμβράνης και δομικές ατέλειες

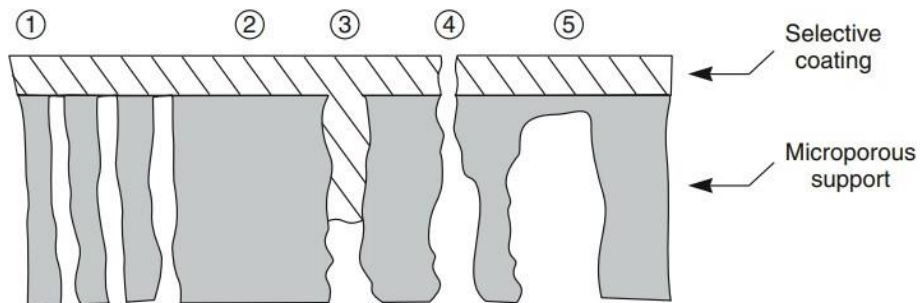
Οι επίδοση του Pebax-1657 στο διαχωρισμό αερίων επηρεάζεται από το πάχος της μεμβράνης, μόνο στην περίπτωση των υποστηριζόμενων μεμβρανών. Σύγκριση δημοσιευμένων τιμών συμπαγών μεμβρανών Pebax ακριβώς μετρήσιμου πάχους έδειξε ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του πάχους μεμβράνης και της εκλεκτικότητας ή διαπερατότητας, αλλά πως οι διαφορές επίδοσης σχετίζονται με την μικροδομή του πολυμερούς. Αντίθετα, στις υποστηριζόμενες μεμβράνες φαίνεται να υπάρχει ισχυρή εξάρτηση της διαπερατότητας από το πάχος του διαχωριστικού στρώματος. Με βάση δημοσιευμένα πειραματικά δεδομένα από διαχωρισμό CO_2/N_2 δείχνουν σχεδόν γραμμική σχέση μεταξύ του λογαρίθμου της διαπερατότητας CO_2 και πάχους του στρώματος Pebax-1657 [47].

Για να επιτευχθούν τιμές διαπερατότητας άνω των 1000 GPU, που είναι το όριο για εμπορική χρήση της μεμβράνης, σύμφωνα με το διάγραμμα (εικόνα 3.5), χρειάζεται πάχος διαχωριστικού στρώματος μικρότερο από 300 nm [47].

Η απόδοση μιας μεμβράνης επηρεάζεται σημαντικά και από την ύπαρξη δομικών ατελειών στην μικροδομή της. Στις υποστηριζόμενες μεμβράνες, ατέλειες μπορεί να δημιουργηθούν στο διαχωριστικό ή/και στο πορώδες υπόστρωμα (εικόνα 3.6).



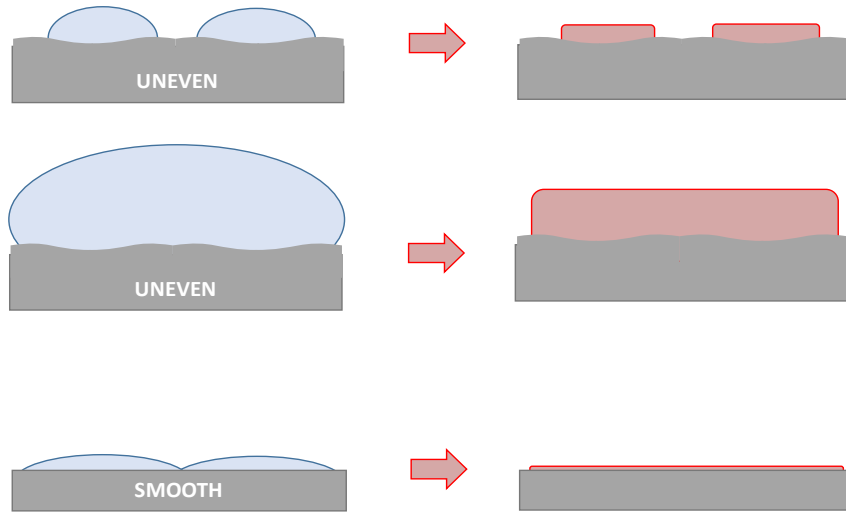
Εικόνα 3.5. Διάγραμμα πάχους μεμβράνης / διαπερατότητας CO₂ πειραματικών δεδομένων υποστηριζόμενων μεμβρανών Pebax-1657



- ① The ideal situation: No penetration, high pore density
- ② Low pore density: Low flux
- ③ Pore penetration: Low flux
- ④ Incomplete coating, pin holes: Low selectivity, high flux
- ⑤ Support with thin, dense skin layer: Support affects membrane selectivity; low flux and anomalous selectivity

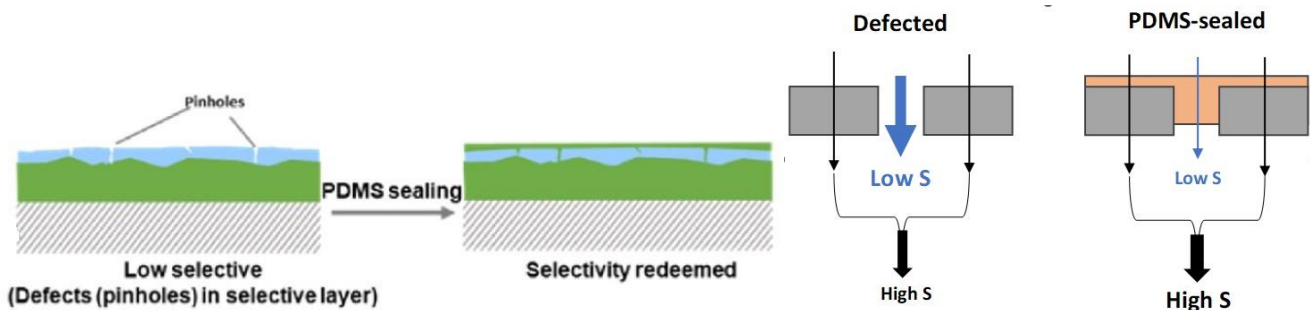
Εικόνα 3.6. Δομικές ατέλειες μεμβράνης. Ιδανική περίπτωση (1). Στην περιπτώσεις (2),(3) η εκλεκτικότητα δεν επηρεάζεται, αλλά μειώνεται η διαπερατότητα λόγω απουσίας πόρων (2), ή αύξησης του πάχους διαχωριστικού στρώματος λόγω εισχώρησης του σε πόρους (3). Στην περίπτωση (4) υπάρχουν κενά (pinholes) στο διαχωριστικό στρώμα που μειώνουν την εκλεκτικότητα και αυξάνουν τη διαπερατότητα. Στην περίπτωση (5), έχει δημιουργηθεί λεπτό, συμπαγές υπόστρωμα που μειώνει τη διαπερατότητα και πολύ πιθανόν επηρεάζει την εκλεκτικότητα [59].

Η επισκευή των παραπάνω δομικών ατελειών συνήθως πραγματοποιείται με την επικάλυψη του υποστρώματος πρώτα με ενδιάμεσο στρώμα, το οποίο εξομαλύνει και λειαίνει την επιφάνεια του (εικόνα 3.7), και στη συνέχεια με το διαχωριστικό. Σύμφωνα με την μελέτη [58], ενδιάμεσο στρώμα πάχους ίσο με 1-2 φορές την ακτίνα των πόρων, μεγιστοποιεί την διαπερατότητα της μεμβράνης χωρίς μείωση της εκλεκτικότητας, με την προϋπόθεση πως η διαπερατότητα του ενδιάμεσου στρώματος να είναι 5-10 φορές υψηλότερη από αυτή του διαχωριστικού.



Εικόνα 3.7. Η επίστρωση του διαχωριστικού στρώματος σε λεία επιφάνεια είναι σημαντική για την διατήρηση της ομοιομορφίας του.

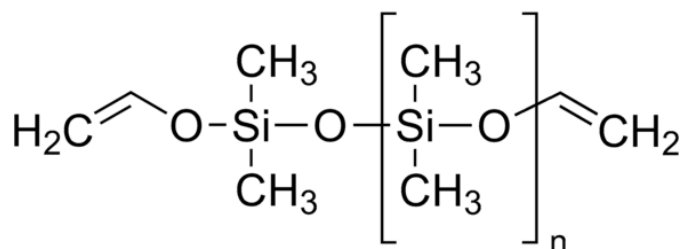
Στην περίπτωση που υπάρχουν κενά στην δομή του διαχωριστικού στρώματος (περίπτωση (4) εικόνας 3.6), μπορεί να γίνει επικάλυψη με πολυμερές PDMS, πάνω από το διαχωριστικό, που γεμίζει τα κενά και παράλληλα προστατεύει το ευαίσθητο στρώμα Pebax από γήρανση (εικόνα 3.8.a) [51]. Υπάρχει η πιθανότητα εισχώρησης του στρώματος PDMS στους πόρους του υποστρώματος αυξάνοντας την εκλεκτικότητα (εικόνα 3.8.b).



Εικόνα 3.8.(a-b). Επικάλυψη διαχωριστικού (a) στρώματος ή υποστρώματος (b) με PDMS για την επικάλυψη ατελειών.

Επιλογή ενδιάμεσου στρώματος

Το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο υλικό ενδιάμεσου στρώματος είναι το ελαστομερές σιλικόνης PDMS (πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο), καθώς έχει υψηλή διαπερατότητα στο CO₂, διαλύεται σε μη τοξικό διαλύτη (εξάνιο), είναι σχετικά φθηνό και έχει καλή μηχανική αντοχή μέσω δημιουργίας σταυροδεσμών όπως στο εμπορικό προϊόν Sylgard 184 (εικόνα 3.9). Το PDMS έχει διαπερατότητα CO₂ 3800 Barrer. Εναλλακτικά υλικά υψηλής διαπερατότητας CO₂ είναι το PTMSP και το Teflon AF2400 (πίνακας 3.3).



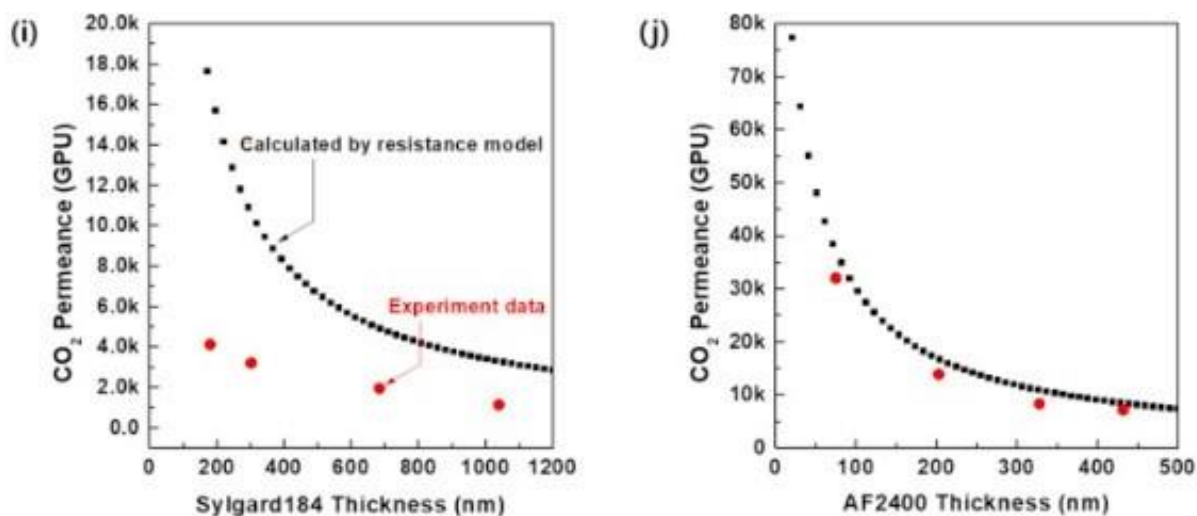
Εικόνα 3.9. Χημική δομή του PDMS Sylgard 184

Το AF2400 προτιμάται όταν απαιτείται plasma treatment για αύξηση υδροφιλικότητας καθώς τα PDMS & PTMSP σχηματίζουν υδροφοβικές ομάδες SiO₂. Το μειονέκτημά του PDMS είναι πως όταν το πάχος του στρώματος μειώνεται κάτω του 1 μm, χαμηλώνει η διαπερατότητά του [60]. Έτσι, στην πράξη το AF2400 είναι πιο διαπερατό από το PDMS [62] (εικόνα 3.10). Το μειονέκτημα του PTMSP είναι πως η διαπερατότητα του είναι πολύ υψηλή, μειώνεται με την πάροδο του χρόνου λόγω φαινομένων γήρανσης [62]. Άρα καλύτερη απόδοση έχει το Teflon AF2400, μετά το cross-PDMS, μετά το PTMSP.

Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά προτιμώμενων υλικών ενδιάμεσου στρώματος			
	Διαπερατότητα (Barrer)	Τιμή (ανά g)	Τυπικός διαλύτης
PDMS (Sylgard-184)	3800	0,5 \$	Εξάνιο*
Teflon AF2400	2800	15 – 20 \$	Υπερφθορανθρακικοί διαλύτες** [64]
PTMSP	35700	51 \$	Κυκλοεξάνιο

* Το PDMS επίσης διαλύεται στους περισσότερους χλωριούχους, υδατανθρακικούς ή αιθέριους διαλύτες

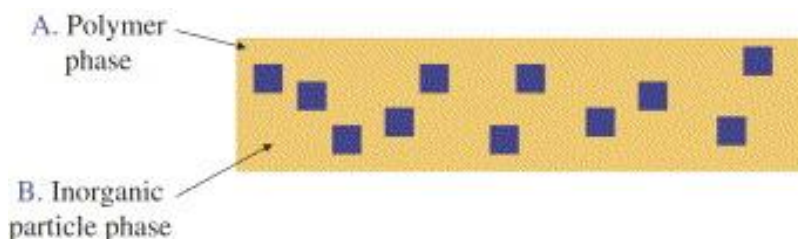
** Το AF2400 συσκευάζεται ως διάλυμα 1% σε διαλύτη Fluorinert® FC-40



Εικόνα 3.10. (i-j) Διαγράμματα διαπερατότητας – πάχους μεμβράνης των (i) Sylgard184-PAN (PDMS) και (j) AF2400-PAN [63]

3.2.3. Μεμβράνες σύνθετης μήτρας με βάση το Pebax

Οι μεμβράνες σύνθετης μήτρας (mixed matrix membrane, MMM) αναπτύχθηκαν στην προσπάθεια για ενίσχυση των ιδιοτήτων πολυμερικών μεμβρανών, με την προσθήκη ανόργανων υλικών, καθώς στην παρασκευή απολύτως ανόργανων μεμβρανών είναι δύσκολο να εξομαλυνθούν οι δομικές ατέλειες.



Εικόνα 3.11. Σχήμα μεμβράνης σύνθετης μήτρας

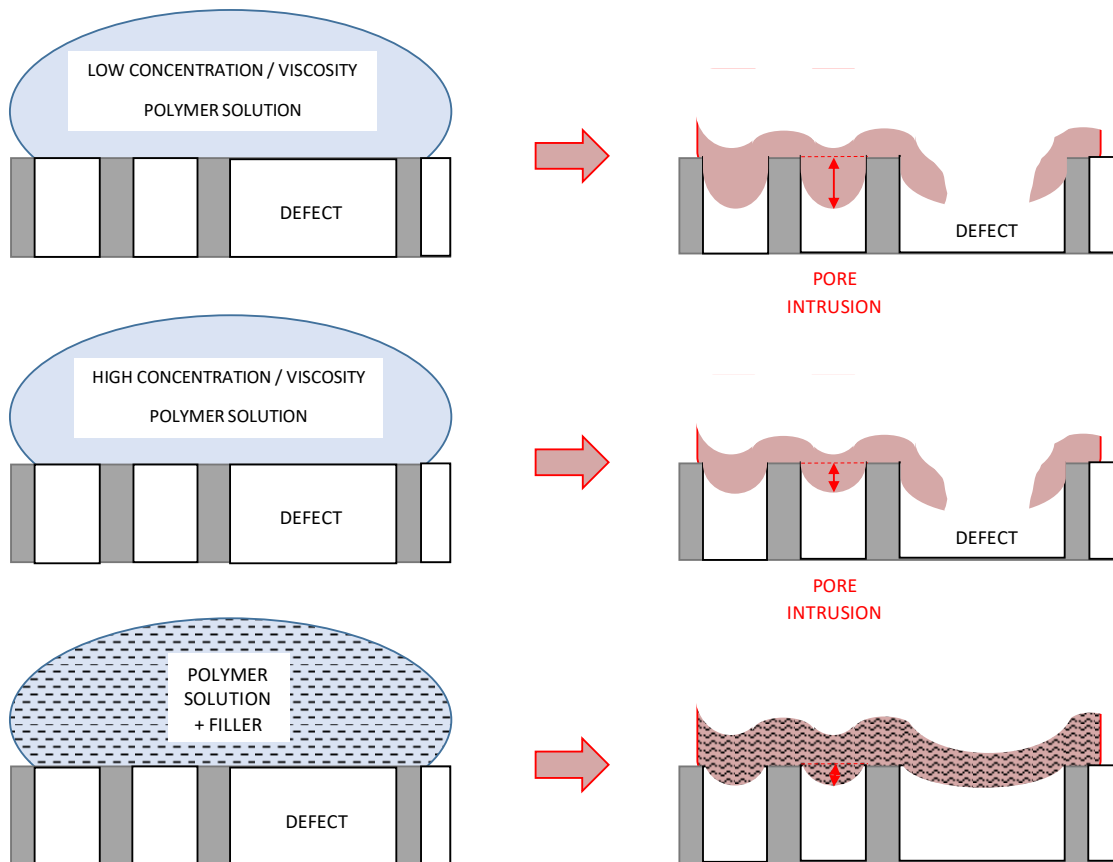
Έτσι, μια υποσχόμενη μορφολογία μεμβράνης είναι η MMM, που αποτελείται από πολυμερική, συνεχή φάση και φάση ανόργανων σωματιδίων διασπαρμένων στην πολυμερική μήτρα (εικόνα 3.11). Τα ανόργανα σωματίδια μπορούν να είναι ζεόλιθοι, μοριακά κόσκινα άνθρακα ή νανοσωματίδια. Οι MMM έχουν τη δυνατότητα υψηλότερης εκλεκτικότητας και διαπερατότητας, σε σχέση με τις αντίστοιχες πολυμερικές, καθώς και καλύτερων μηχανικών ιδιοτήτων [65].

Κάποιες MMM με βάση το Pebax που έχουν παρασκευαστεί και χαρακτηριστεί εργαστηριακά είναι οι εξής:

- Στην μελέτη [67] (2017) παρασκευάστηκαν μεμβράνες Pebax-1657 με ενσωματωμένα νανοσωματίδια ZIF-8 (ζεολιθικά ιμιδαζολικά πλέγματα) σε διάφορες αναλογίες, καθώς

και μεμβράνες καθαρού Pebax. Οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν είναι σε γεωμετρία επιπέδου φύλλου, με την τεχνική εξάτμισης διαλύτη και κοίλης ίνας, με την τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση. Μετρήσεις διαχωρισμού αερίων (CO_2/N_2) έδειξαν ότι η προσθήκη του ZIF-8 αύξησε την διαπερατότητας από 110 GPU σε 200 GPU, με μικρή πώση της εκλεκτικότητας των μεμβρανών από 47 σε 41, και πρόσθεσε μηχανική σταθερότητα στην περίπτωση της μεμβράνης επιπέδου φύλλου. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι για αναλογία 20wt% ZIF-8/Pebax.

- Στην μελέτη [68] (2018), παρασκευάστηκαν MMM συνεχούς φάσης Pebax-1657 και διεσπαρμένων MOF σωματιδίων Fe-BTC (BTC: 1,3,5-benzenetricarboxylate). Οι μεμβράνες είναι επιπέδου φύλλου παρασκευασμένες με την τεχνική της αντιστροφής φάσης. Τα αποτελέσματα μετρήσεων διαχωρισμού CO_2/CH_4 για αναλογία 40wt% Fe-BTC/Pebax σε σχέση με καθαρό Pebax ήταν διαπερατότητα 425 GPU έναντι 71 και εκλεκτικότητα 12.3 έναντι 18.4.
- Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν MMM κοίλης ίνας μήτρας Pebax-1657 με διεσπαρμένα GNPs, όπως περιγράφεται στα επόμενα κεφάλαια. Η προσθήκη GNPs στοχεύει στην βελτίωση της μηχανικής αντοχής του στρώματος για την διόρθωση δομικών ατελειών (εικόνα 3.12).



Εικόνα 3.12. Αναπαράσταση διόρθωσης δομικών ατελειών μέσω προσθέτων στην πολυμερική μήτρα

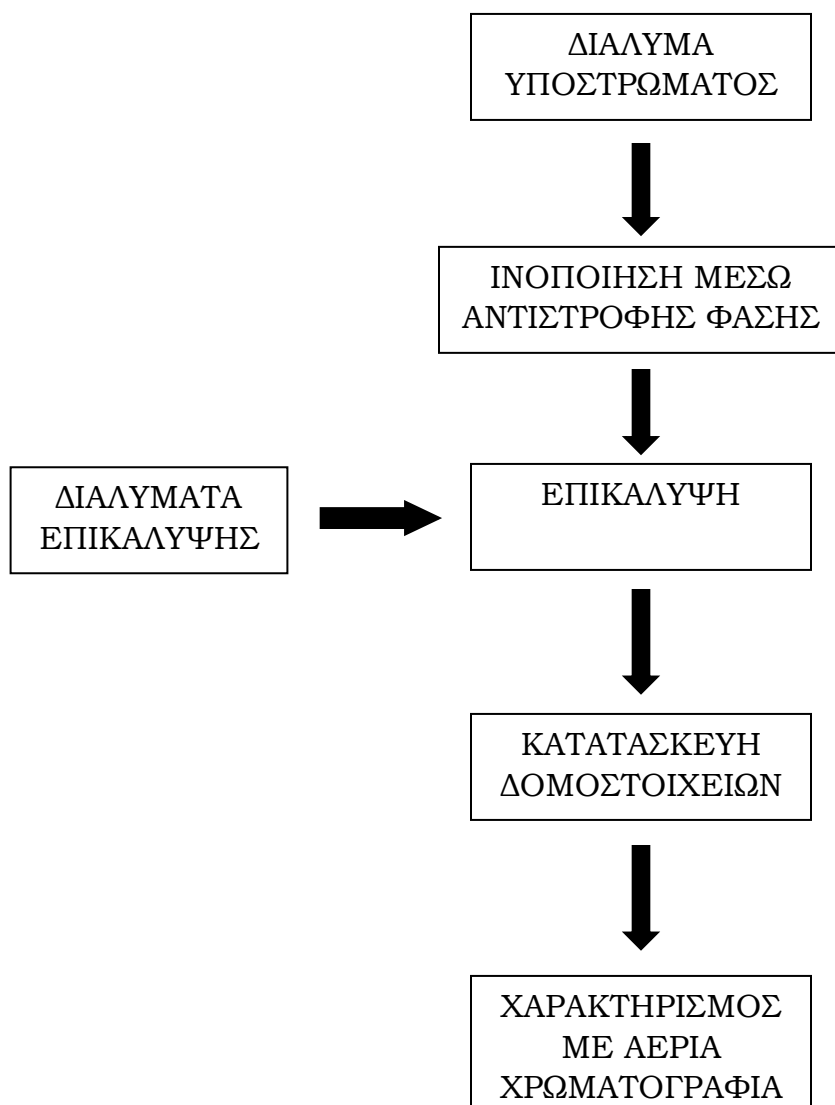
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4. Πειραματικές μέθοδοι

4.1. Πειραματική Μεθοδολογία

Το κύριο πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε αυτή την διατριβή είναι η παραγωγή και ο χαρακτηρισμός σύνθετων κοίλων ινών όπως συνοψίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.

Διάγραμμα διαδικασίας παραγωγής και χαρακτηρισμού κοίλων ινών



4.2. Παρασκευή μεμβρανών

Κατά τη διάρκεια αυτής της μελέτης, εκτός από την παραγωγή μεμβρανών κοίλης ίνας, πραγματοποιήθηκαν και διάφορα πειράματα παρασκευής μεμβρανών επιπέδου φύλλου, μονοστρωματικές και υποστηριζόμενες.

4.2.1. Σύνθετες μεμβράνες κοίλης ίνας

Το κύριο μέρος των πειραμάτων αυτής της μελέτης αποτέλεσε η παραγωγή και μέτρηση εκλεκτικότητας/διαπερατότητας σύνθετων πολυμερικών μεμβρανών κοίλης ίνας υποστρώματος πολυιμιδίου P84 και διαχωριστικού στρώματος Pebax-1567. Παρασκευάστηκαν διάφορες παραλλαγές αυτής της μεμβράνης, με τοποθέτηση ενδιάμεσου στρώματος από PDMS ή/και προσθήκη GNPs στην μήτρα του Pebax.

4.2.1.1. Παρασκευή πορωδών υποστρωμάτων κοίλης ίνας

Για το υπόστρωμα των κοίλων ινών χρησιμοποιήθηκε το πολυιμιδίο P84 (BTDA-TDI/MDI co-polyimide) (εικόνα 4.6). Παρασκευάστηκαν δείγματα, από P84 διαλυμένο σε μίγμα NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) και GBL (γ-butyrolactone), καθώς γίνεται προσπάθεια αντικατάστασης του τοξικού διαλύτη NMP με το “πράσινο” GBL. Επίσης παρασκευάστηκαν και δείγματα με πρόσθετα GNPs, τα οποία διαλύθηκαν στον ίδιο διαλύτη. Το διάλυμα πολυμερούς παρασκευάστηκε ως εξής: Αρχικά το P84 αποξηράθηκε στους 120°C σε κενό για 16 ώρες ώστε να αφυδατωθεί και μετά προστέθηκε στο διαλύτη. Στη συνέχεια το διάλυμα αναμίχθηκε στους 50°C για 16 ώρες και τοποθετήθηκε στους υπέρηχους για μισή ώρα.



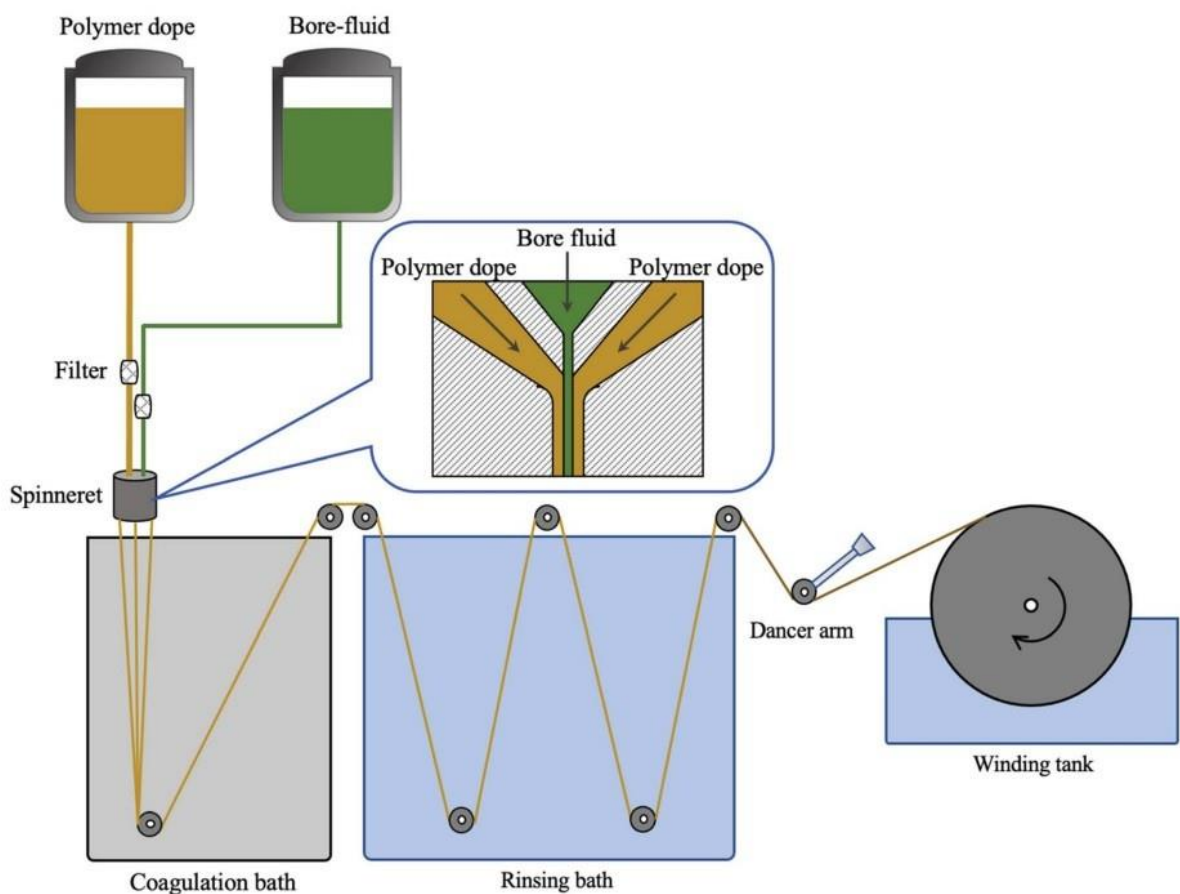
Εικόνα 4.6.(αριστερά) Κοίλη ίνα πολυιμιδίου. Στην περίπτωση που προστεθούν GNPs η ίνα έχει γκριζο χρώμα.



Εικόνα 4.7.(δεξιά) Ακροφύσιο εκβολής (spinneret)

Η παραγωγή των κοίλων ινών πραγματοποιήθηκε μέσω αντιστροφής φάσης με την τεχνική της υγρής/ξηρής νηματοποίησης σε κατάλληλη διάταξη ινοποιητικής (εικόνα 4.8). Η διαδικασία της νηματοποίησης είναι η εξής: Το διάλυμα πολυμερούς (dope solution) τοποθετείται σε δοχείο από το οποίο μπορεί να ρέει μέσω αντλίας με ρυθμιζόμενη σταθερή ροή στο ακροφύσιο εκβολής (spinneret).

Το spinneret έχει δυο εισόδους από τις οποίες διέρχονται το dope solution και το υγρό διάτρησης. Ως υγρό διάτρησης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα GBL με απιονισμένο νερό σε αναλογία 70/30 %v/v. Το υγρό διάτρησης επίσης έχει σταθερή, ρυθμιζόμενη ροή. Στο spinneret το υγρό διάτρησης εκβάλλεται εσωτερικά του dope για να δημιουργηθεί η κοίλη ίνα (εικόνα 4.7). Το διάλυμα (παχύρρευστο υγρό) πέφτει μέσα σε H₂O, μετά από διάκενο (air gap) από το spinneret. Κατά την επαφή με το νερό πραγματοποιείται η αντιστροφή φάσης και το πολυιμίδιο αρχίζει να στερεοποιείται, καθώς είναι υδρόφοβο. Στη συνέχεια, για να πάρει τη μορφή ίνας, διέρχεται με τη βοήθεια ράουλων σε λουτρό H₂O περίπου 3 μέτρων για να αδειάσει πλήρως από διαλύτη και να σχηματιστεί η πορώδης δομή. Τέλος, μαζεύεται από περιστρεφόμενο τύμπανο ως συνεχόμενη στερεή ίνα. Η διαδικασία πρέπει να εκτελείται με σταθερή ταχύτητα ώστε να μην υπάρχει συγκέντρωση ρευστού κατά την κάθοδο του dope. Η εικόνα 4.8 απεικονίζει τη διαδικασία.



Εικόνα 4.8. Διαδικασία παραγωγής κοίλης ίνας

Η ίνες που παρήχθησαν κόπηκαν σε κομμάτια (1-1,5 m) τα οποία ξεπλύθηκαν με νερό για 16 ώρες και στη συνέχεια με αιθανόλη για 6 ώρες ώστε να απαλλαχθούν από υπολείμματα διαλύτη. Τέλος, οι ίνες κρεμάστηκαν για να στεγνώσουν και να στερεοποιηθούν πλήρως, με βαρίδια στο κάτω άκρο για να διατηρηθούν ευθείες (εικόνα

4.9). Επίσης, σημαντική λεπτομέρεια είναι, σε αυτό το βήμα αλλά και μετά τις επιστροφές, να στηρίζονται από σχετικά μεγάλα μανταλάκια στο κάτω μέρος, ώστε να μην ακουμπάνε και κολλάνε μεταξύ τους.

Είναι σημαντικό να δοθεί προσοχή στην επιλογή καταλλήλου διάκενου γιατί αυτό καθορίζει την επιτυχία της αντιστροφής φάσης καθώς και το πάχος και την πυκνότητα της ίνας που θα προκύψει. Επίσης η ταχύτητα εκβολής του dope και του bore liquid πρέπει να είναι συγχρονισμένη με την ταχύτητα περισυλλογής από το περιστρεφόμενο τύμπανο ώστε η ίνα να παρασκευάζεται συνεχόμενα χωρίς να κόβεται ή να δημιουργούνται συσσωματώματα κατά μήκος της. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η επιλογή κατάλληλου μεγέθους spinneret καθορίζει την εσωτερική διάμετρο και το πάχος της ίνας, από τα οποία εξαρτάται η διαπερατότητά της.



Εικόνα 4.9. Κρεμασμένες ίνες. Χρησιμοποιήθηκαν σιδερένια βαρίδια αντί για μανταλάκια την ώρα της επικάλυψης λόγω του μικρού τους όγκου προς αποτροπή διαφυγής υγρού κατά τη συλλογή του.

4.2.1.2. Επικάλυψη υποστρωμάτων με εμφάνιση

Αρχικά, το διαχωριστικό και το ενδιάμεσο στρώμα των μεμβρανών εναποτέθηκαν μέσω εμφάνισης των υποστρωμάτων στο διάλυμα επικάλυψης, αλλά εμφανίστηκαν προβλήματα, κυρίως στο ότι οι ίνες κολλούσαν μεταξύ τους, καταστρέφοντας το στρώμα. Έτσι τελικά οι επικαλύψεις έγιναν με χρήση πρωτότυπης συσκευής επικάλυψης, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Παρασκευή διαλυμάτων επικάλυψης

Έγιναν πολλαπλές επικαλύψεις με συνδυασμούς διαλυμάτων των Pebax-1657, Pebax-1657 με πρόσθετα GNPs, PDMS (Sylgard-184) και PDMS με πρόσθετα GNPs. Η προσθήκη GNPs στη μήτρα των πολυμερών δύναται να βελτιώσει την επικάλυψη.

Τα διαλύματα επικάλυψης παρασκευάστηκαν ως εξής:

Διάλυμα Pebax 5% σε EtOH / H₂O

Αρχικά παρασκευάστηκε μίγμα αιθανόλης / H₂O αναλογίας 70/30 wt%, το οποίο είναι ο διαλύτης. Στη συνέχεια προστέθηκαν σφαιρίδια Pebax για την παρασκευή διαλύματος 5% wt. Η διάλυση πραγματοποιήθηκε με ανάδευση στους 80°C για μια ώρα με τη βοήθεια γυάλινου συμπυκνωτήρα.

Διάλυμα Sylgard 13% σε Hexane

Τα δυο συστατικά του Sylgard-184 αναμίχθηκαν σε αναλογία 10/1 για 3 λεπτά, στη συνέχεια διαλύθηκαν σε εξάνιο και έγινε ανάδευση στους 75°C για 7 λεπτά με τη βοήθεια συμπυκνωτή. Το διάλυμα αποθηκεύτηκε στο ψυγείο καθώς στερεοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου. Για το τελικό διάλυμα επικάλυψης, αραιώθηκε σε εξάνιο σε τελική συγκέντρωση 1 wt%.

Διάλυμα GNPs σε EtOH / H₂O

Στον διαλύτη (EtOH / H₂O 70/30 wt%) προστέθηκαν οξειδωμένα GNPs σε αναλογία 0,053 wt% και η διάλυση έγινε μέσω υπερήχησης για 90 λεπτά.

Διάλυμα Pebax /GNPs σε EtOH / H₂O

Τα παραπάνω διαλύματα Pebax 5% και GNPs 0,053% (filler) αναμίχθηκαν για την παραγωγή αυτού του σύνθετου διαλύματος με διαλύτη EtOH / H₂O 70/30 wt%. Για την διάλυση χρησιμοποιήθηκε η Priming Technique. Αρχικά προστέθηκε του 1/10 της ποσότητας του Pebax στο filler διάλυμα, έγινε ανάδευση για 1 ώρα και υπερήχηση για 30 λεπτά. Έπειτα προστέθηκαν άλλα 4/10 του διαλύματος Pebax στο filler και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία. Τέλος προστέθηκε το υπόλοιπο διάλυμα και αναδεύτηκε για 2 ώρες. Σε όλη την διάρκεια της ανάμιξης τα δοχεία παρέμειναν κλειστά για να μην εξατμιστεί η αιθανόλη. Το τελικό διάλυμα περιέχει GNPs σε αναλογία 0,7% με το Pebax.

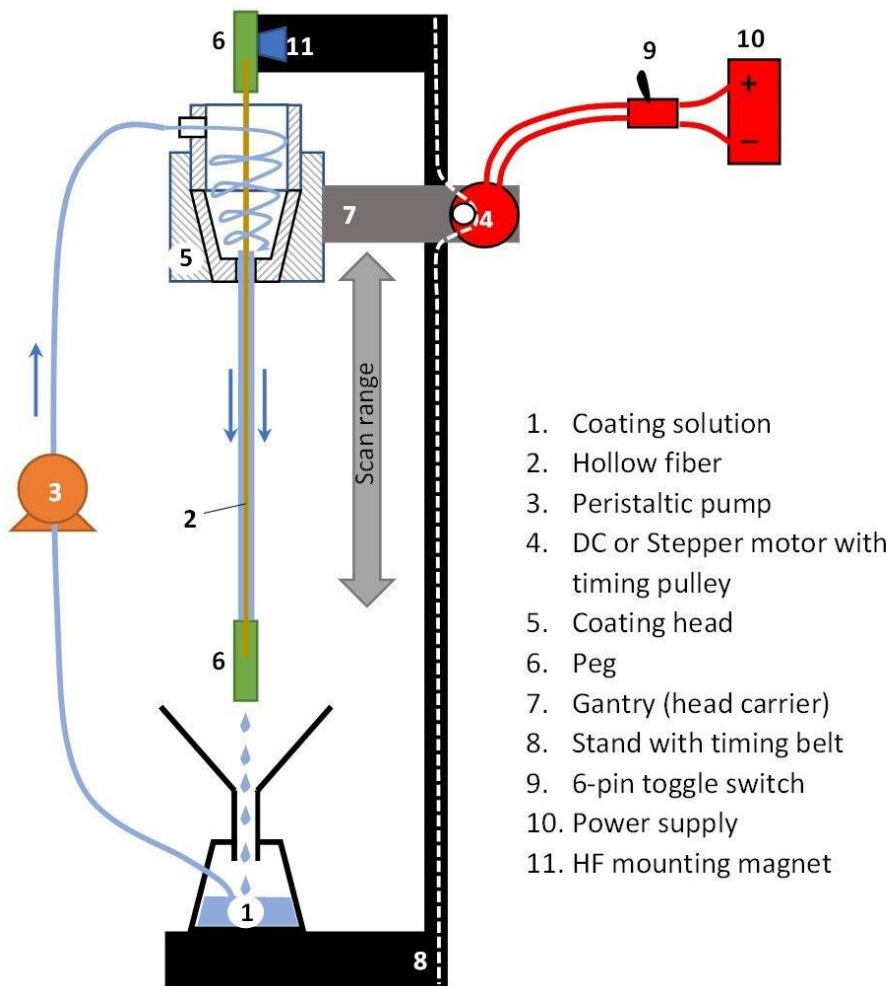
Διάλυμα Sylgard / GNPs σε Hexane

Για αυτό το σύνθετο διάλυμα αρχικά διαλύθηκαν μη οξειδωμένα GNPs σε εξάνιο σε περιεκτικότητα 0,053 wt% (Τα οξειδωμένα GNPs είναι υδρόφιλα άρα δεν διαλύονται στο εξάνιο). Η διάλυση πραγματοποιήθηκε με υπερήχηση 30 λεπτών με συμπυκνωτή, καθώς το εξάνιο εξατμίζεται γρήγορα. Στη συνέχεια το παραπάνω διάλυμα Sylgard 13% αραιώθηκε με προσθήκη εξανίου σε συγκέντρωση 4,29%. Τέλος, τα δύο αυτά διαλύματα

αναμείχθηκαν μέσω Priming Technique παρόμοια με τη διαδικασία του διαλύματος Pebax/ GNPs. Το τελικό διάλυμα περιέχει GNPs σε αναλογία 0,82% με το Sylgard.

Συσκευή επικάλυψης

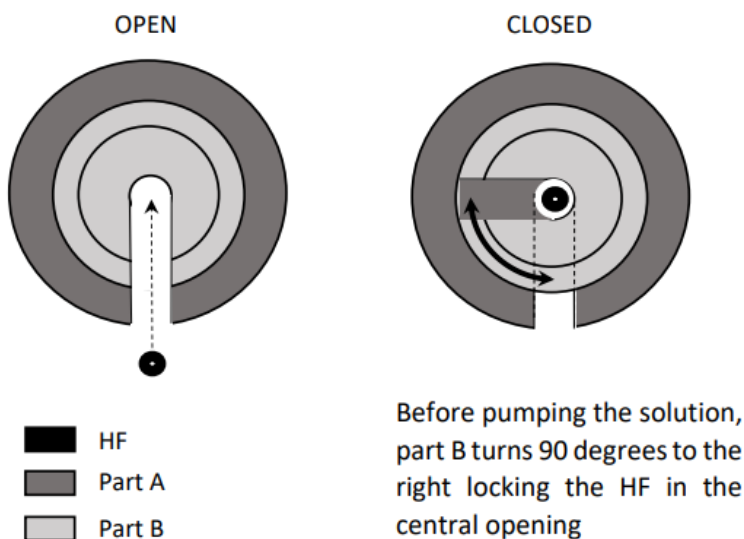
Η εμφύσηση των ινών με τα παραπάνω διαλύματα πραγματοποιήθηκε με μια καινοτόμο μέθοδο που ελαχιστοποιεί την ποσότητα διαλύματος που χρησιμοποιείται, δεν φέρνει την ίνα σε επαφή με μηχανικά μέρη και μπορεί να επικαλύψει μεγάλη ποσότητα ινών σε μικρό χρονικό διάστημα. Αποτελείται από μια πρωτότυπη συσκευή (εικόνα 4.10) η οποία περιλαμβάνει μια βάση στήριξης (8) που κρατάει σταθερή μια κρεμάμενη ίνα (2) και την κινούμενη κεφαλή επικάλυψης (5). Η κεφαλή είναι συνδεδεμένη με φορέα (7) που έχει τοποθετημένο κινητήρα DC (4) και μετακινείται μέσω ράγας κάθετα κατά το μήκος της ίνας χωρίς την κεφαλή να την ακουμπάει. Ο κινητήρας συνδέεται εξωτερικά με ρεύμα (10) και διακόπτη (9) για τον έλεγχο της κίνησης. Η ίνα είναι κρεμασμένη από ένα μανταλάκι (6), που προσκολλάται σε μαγνήτη στη βάση (11), και έχει βαρίδι στο κάτω άκρο της για να παραμένει ευθεία.



Εικόνα 4.10. Διάταξη συσκευής επικάλυψης [69]

Η κεφαλή επικάλυψης αποτελείται από δυο μέρη A και B (εικόνα 4.11) , με το B να χωράει ακριβώς μέσα στο A ώστε να μπορεί να περιστρέφεται γύρω από την ίνα (HF). Έτσι η κεφαλή μπορεί να είναι ανοιχτή όταν οι οπές των δυο μερών ευθυγραμμίζονται ή κλειστή. Ανοιχτή είναι όταν τοποθετείται η ίνα και κλειστή για να κλειδωθεί η ίνα κατά την διαδικασία επικάλυψης. Η γεωμετρία της κεφαλής δημιουργεί έναν ελεύθερο κυλινδρικό χώρο ύψους περίπου 5 εκ. στον οποίο βρίσκεται η ίνα. Επίσης το μέρος B περιέχει σωληνάκι από όπου ρέει το διάλυμα επικάλυψης (1) το οποίο δημιουργεί δίνη σε αυτόν τον χώρο περιβρέχοντας την ίνα από όλες τις πλευρές. Το υγρό ρέει κατά το μήκος της ίνας και καθώς φτάνει στο κάτω άκρο στάζει και μαζεύεται από κωνί σε δοχείο. Είναι σημαντικό ότι αυτή η ροή διαλύματος κατά το μήκος της ίνας καθαρίζει το υπόστρωμα από τυχόν σωματίδια που μπορεί να προκαλέσουν ελαττώματα. Μια περισταλτική αντλία (3) επανακυκλοφορεί το διάλυμα από το παραπάνω δοχείο ξανά στην κεφαλή. Η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με στάσιμη την κεφαλή είτε με την μετακίνησή της κατά το μήκος της ίνας που βοηθάει στο να διαβραχούν ομοιόμορφα όλα τα σημεία.

Ο καθαρισμός των σωληνώσεων μετά από χρήση διαλύματος είναι εύκολος, τοποθετώντας στο δοχείο διαλύματος τον αντίστοιχο διαλύτη ή νερό/αιθανόλη/ακετόνη και στη συνέχεια φυσώντας πεπιεσμένο αέρα στις σωληνώσεις. Έτσι μπορεί να γίνει αλλαγή διαλύματος για διαφορετική επικάλυψη εάν υπάρχει πρόγραμμα πολλαπλών επικαλύψεων.



Εικόνα 4.11. Κεφαλή επικάλυψης σε ανοιχτή και κλειστή θέση

Η εμφάνιση των ινών έγινε με διαφορετικούς συνδυασμούς πολλαπλών στρώσεων PDMS και μετά Pebax με ή χωρίς GNPs σε διαφορετικά υποστρώματα. Μετά το τέλος επικαλύψεων οι ίνες κόπηκαν σε μέρη περίπου 12 cm για την κατασκευή των δομοστοιχείων μεμβράνης. Είναι σημαντικό να δοθεί προσοχή στην λεπτή διαχείριση των ινών κατά την κοπή τους (ιδανικά να κρατούνται μόνο από τις άκρες τους) καθώς κάθε επαφή μπορεί να καταστρέψει το ευαίσθητο διαχωριστικό στρώμα.

4.2.1.3. Σχηματισμός δομοστοιχείων μεμβράνης με εγκιβωτισμό

Για τις μετρήσεις εκλεκτικότητας και διαπερατότητας οι ίνες πρέπει να μετασχηματιστούν σε κατάλληλα δομοστοιχεία (modules) ώστε να μπορούν να τοποθετηθούν στην συσκευή μέτρησης. Ως περιβλήματα χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικοί ανοξείδωτοι ατσάλινοι σωλήνες ύψους 10 cm και διαμέτρου 0.95 cm με 2 οπές στις βάσεις και άλλες 2 στην παράπλευρη επιφάνεια (εικόνα 4.12). Σε κάθε δομοστοιχείο τοποθετήθηκαν 6 ίνες για συνολικό ενεργό εμβαδόν περίπου 9 cm². Η τοποθέτηση των ινών πρέπει να γίνει προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η επαφή τους με το εσωτερικό του περιβλήματος. Επίσης καλό είναι το εσωτερικό να είναι λείο και καθαρό από υπολείμματα.



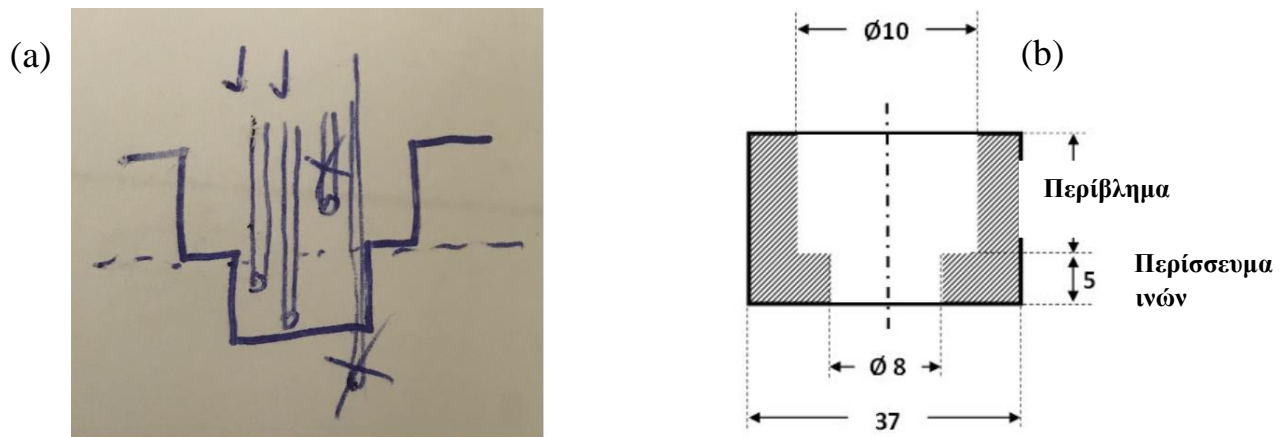
Εικόνα 4.12. Ατσάλινο περίβλημα δομοστοιχείου

Ο εγκιβωτισμός (rotting) εκτελέστηκε τοποθετώντας τα ατσάλινα περιβλήματα με τις ίνες μέσα στις υποδοχές πρωτότυπης βάσης σιλικόνης (τεχνικό σχέδιο της βάσης στο **παράρτημα 4**). Η βάση περιέχει 21 θέσεις για την γρήγορη κατασκευή πλήθους δομοστοιχείων διαφορετικών δειγμάτων (εικόνα 4.13).



Εικόνα 4.13. Βάση σιλικόνης με τα δομοστοιχεία

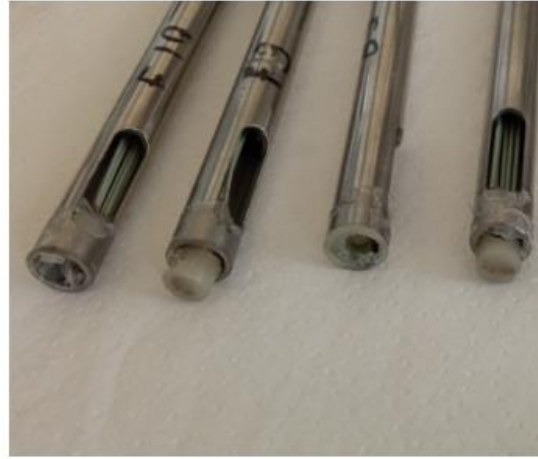
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε το σφράγισμα των δυο βάσεων των δομοστοιχείων. Αρχικά, για την πρώτη βάση, ο κάθε σωλήνας ανασηκώθηκε με το χέρι 2-3 cm ώστε να παραμείνει ανοιχτή η οπή το κάτω άκρο των ινών. Τοποθετήθηκε ρητίνη Araldite-2012 από ακροφύσιο εκβολής στην υποδοχή, τριγύρω από τις ίνες. Ο σωλήνας ανατοποθετήθηκε μέσα με πίεση και με περιστροφικές κινήσεις για να απλωθεί καλύτερα η ρητίνη. Ακολουθήθηκε η διαδικασία για όλα τα δείγματα και μετά αφήθηκαν δυο ημέρες για να πήξει η ρητίνη. Την επόμενη ημέρα, για το σφράγισμα της δεύτερης βάσης, αρχικά κόπηκαν τα περισσεύματα ίνας με ψαλίδι, ώστε να είναι όλα στο ίδιο μήκος και να χωράνε στις υποδοχές της βάσης (εικόνα 4.14). Στη συνέχεια, ο κάθε σωλήνας ανασηκώθηκε, η ρητίνη τοποθετήθηκε στην υποδοχή και ο σωλήνας ανατοποθετήθηκε παρόμοια με την διαδικασία της πρώτης βάσης.



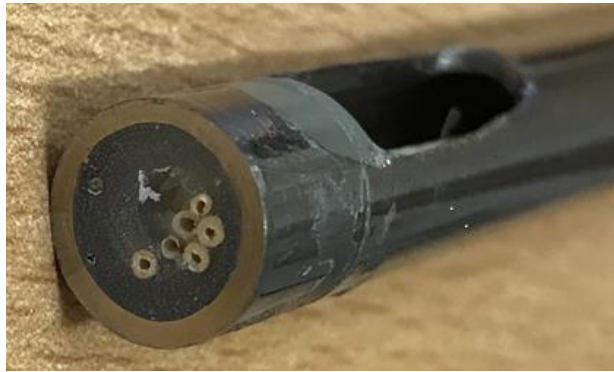
Εικόνα 4.14. (α) Σκαρίφημα της υποδοχής βάσης με τις ίνες. (β) Σχέδιο διαστάσεων (mm) υποδοχής βάσης. Ο πάνω χώρος ύψους 9mm είναι για την τοποθέτηση του περιβλήματος (ίδιας διαμέτρου) ενώ ο κάτω για το περίσσευμα των ινών. Πρέπει να κοπούν ώστε να αφήνουν περίσσευμα 0-5 mm. Εάν είναι μικρότερα τότε η ρητίνη θα επικαλύψει πλήρως την οπή των ινών, ενώ εάν είναι μακρύτερα θα πιεστούν στον πάτο της βάσης.

Είναι σημαντικό να τοποθετηθεί περίσσεια ρητίνης στην κάθε υποδοχή και να περιστραφεί το περίβλημα κατά την ανατοποθέτησή του ώστε να καλυφθεί όλος ο όγκος της οπής χωρίς κενά και να περάσει η ρητίνη ανάμεσα στις ίνες. Σε αντίθετη περίπτωση το σφράγισμα θα αποτύχει και το δείγμα θα καταστραφεί (εικόνα 4.15.b). Επίσης, αυτή η διαδικασία πρέπει να γίνει γρήγορα, καθώς η ρητίνη Araldite-2012 πήζει ταχύτατα και εάν υπάρχει περίσσεια ρητίνης γύρω από τον σωλήνα καλό είναι να απομακρυνθεί καθώς εάν πήξει είναι πολύ δύσκολη η κοπή της στη συνέχεια.

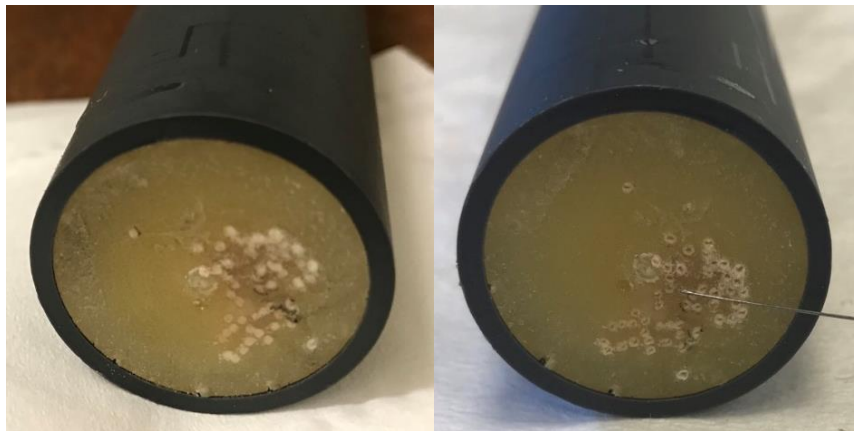
Το επόμενο και τελευταίο βήμα στην κατασκευή των δομοστοιχείων είναι η κοπή της περίσσειας ρητίνης στις δυο βάσεις των περιβλημάτων. Χρησιμοποιήθηκε τόννος που έκοψε στις διατομές των δυο βάσεων στις άκρες του περιβλήματος, αφήνοντας έτσι ανοιχτές τις οπές των ινών. Επίσης κόπηκαν παράπλευρά υπολείμματα ρητίνης, όπως αυτά στην εικόνα (4.15.a). Η κοπή μέσω τόννου χρειάστηκε καθώς η ρητίνη, μετά την πήξη της, είναι πολύ σκληρή. Επίσης, μετά την κοπή είναι πιθανό κάποιες οπές ινών να είναι φραγμένες από ποσότητα ρητίνης, οπότε με άκρως λεπτό σύρμα (διάμετρος 292 μm) οι οπές τρυπήθηκαν για να ανοίξουν (εικόνα 4.16, εικόνα 4.17).



Εικόνα 4.15.α-β Επιτυχημένος και αποτυχημένος εγκιβωτισμός.



Εικόνα 4.16. Δομοστοιχείο, μετά από κοπή της ρητίνης και άνοιγμα των οπών. Τώρα μπορεί να τοποθετηθεί στη διάταξη μετρήσεων.



Εικόνα 4.17. Δομοστοιχείο μεγαλύτερης διαμέτρου, με περισσότερες ίνες, πριν και μετά το άνοιγμα των οπών.

4.3.1. Μονοστρωματικές πολυμερικές μεμβράνες επίπεδου φύλλου

Μεμβράνη Pebax-1657 επιπέδου φύλλου

Η μονοστρωματική μεμβράνη Pebax-1657 επίπεδου φύλλου παρασκευάστηκε με την τεχνική εξάτμισης από διάλυμα Pebax 5%. Ο διαλύτης EtOH / H₂O αναλογίας 70/30 wt%, παρασκευάστηκε με ανάδευση για μισή ώρα σε κλειστό δοχείο. Στη συνέχεια προστέθηκαν σφαιρίδια Pebax για την παρασκευή διαλύματος 5% wt. Η διαδικασία διάλυσης έγινε μέσω ανάδευσης του διαλύματος στους 80°C για μια ώρα με τη βοήθεια γυάλινου συμπυκνωτήρα (εικόνα 4.1). Ο συμπυκνωτήρας είναι απαραίτητος για να μην εξατμιστεί η αιθανόλη.

Μετά την ολοκλήρωση της διάλυσης, η μεμβράνη παρασκευάστηκε με τοποθέτηση ποσότητας του διαλύματος πάνω σε υπόστρωμα novatex (non-woven polypropylene substrate) το οποίο βρισκόταν σε βυθό ποτηριού. Με την εξάτμιση του διαλύτη παρέμεινε παχύ στρώμα μεμβράνης πάνω στο υπόστρωμα.

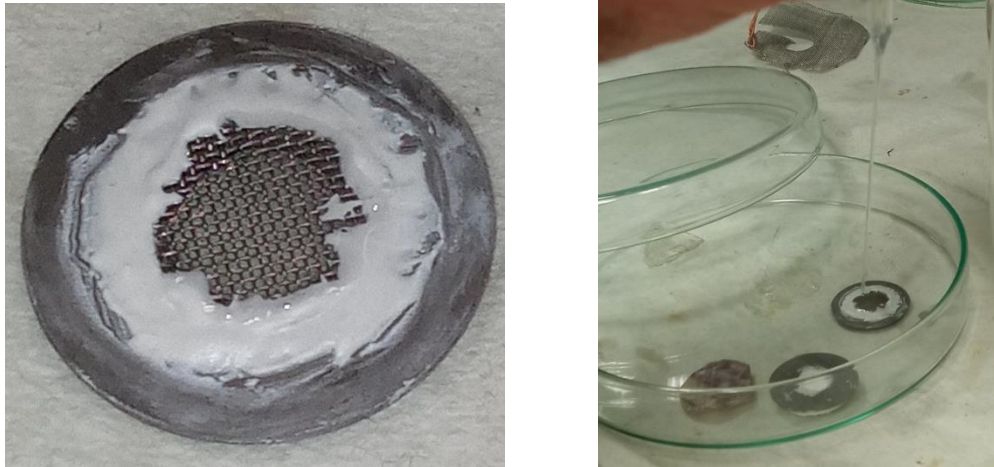
Στη συνέχεια κατασκευάστηκε το δομοστοιχείο της μεμβράνης για να μπορεί να τοποθετηθεί στη συσκευή μετρήσεων. Αρχικά κόπηκε με ψαλίδι κυκλικός δίσκος της μεμβράνης μαζί με το υπόστρωμα στο μέγεθος κατάλληλου για το δομοστοιχείο o-ring (εικόνα 4.1). Στη συνέχεια, το κομμάτι αυτό μαζί με το o-ring τοποθετήθηκε μέσα σε σιδερένιο περίβλημα, που με βιδωτό τρόπο ασφαλίζει τη μεμβράνη και εφαρμόζει στη συσκευή μέτρησης.



Εικόνα 4.1.α-β. α) Κοπή της μεμβράνης στο σχήμα του o-ring. Πρέπει να δοθεί προσοχή για την ελάχιστη επαφή με τη μεμβράνη, καθώς είναι πολύ ευαίσθητη. β) Μεμβράνη μέσα στο μεταλλικό δομοστοιχείο. Πρέπει να δοθεί προσοχή κατά την ασφάλιση καθώς το περιστρεφόμενο μέρος μπορεί να τσαλακώσει τη μεμβράνη.

Μεμβράνη PDMS επιπέδου φύλλου

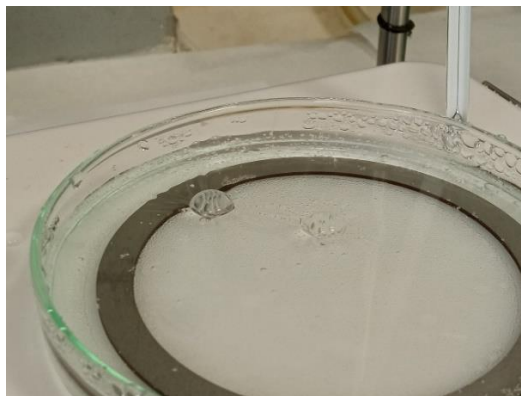
Πραγματοποιήθηκε δοκιμαστικά παραγωγή μονοστρωματικής μεμβράνης PDMS Sylgard-184, με την τεχνική της εναπόθεσης σταγόνας PDMS πάνω σε επιφάνεια νερού. Το Sylgard 184 συσκευάζεται σε δυο συστατικά (πολυμερές και καταλύτης). Αυτά αναμίχθηκαν σε αναλογία 10/1 και αναδεύτηκαν 2 λεπτά. Τοποθετήθηκαν σταγόνες του πάνω σε επιφάνεια νερού θερμοκρασίας 40°C, σε δοχείο με υπόστρωμα ανοξειδωτού πλέγματος στον πυθμένα. Η διαδικασία πρέπει να γίνει ταχύτατα μετά την ανάμιξη καθώς το μη-διαλυμένο PDMS δημιουργεί πολύ γρήγορα σταυροδεσμούς και πήζει. Την επόμενη μέρα, που το νερό εξατμίστηκε, η μεμβράνη θερμάνθηκε στους 80°C για να σιγουρευτεί η στερεοποίησή της, και συγκολλήθηκε σε o-ring με κόλλα Torr Seal για μέτρηση (εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2. Μεμβράνη PDMS με το υπόστρωμα και κολλημένη στο o-ring και εναπόθεση σταγόνας διαλύματος Pebax επάνω της.

Το συγκεκριμένο πείραμα επαναλήφθηκε, με εναπόθεση σταγόνας διαλύματος PDMS 15% σε εξάνιο, σε petri με νερό 50°C. Στον πυθμένα του δοχείου βυθίστηκε υπόστρωμα novatex συγκρατούμενο από βαρίδι για να είναι ευκολότερη η περισυλλογή της μεμβράνης (εικόνα 4.3). (Δείγμα **Syl_SS**)

Παρατηρήθηκε πως εάν το νερό είναι σε θερμοκρασία δωματίου το PDMS δεν στερεοποιείται ομοιόμορφα και δεν δημιουργεί μεμβράνη, επίσης η διαδικασία πρέπει να γίνει σε κλειστό δοχείο, αλλιώς το εξάνιο, ειδικά σε υψηλή θερμοκρασία, εξατμίζεται πριν προλάβει το PDMS να στερεοποιηθεί. Προσπάθεια για μεμβράνη PDMS από έκχυση διαλύματος σε δοχείο απευθείας πάνω σε novatex, χωρίς επιφάνεια νερού, απέτυχε, καθώς το PDMS δεν στερεοποιήθηκε ενιαία. Επίσης, παρατηρήθηκε πως το PDMS, έχει καλύτερη χημική συνάφεια με μέταλλα παρά με το χαρτί, καθώς κολλήθηκε εύκολα στο o-ring ενώ όχι στο novatex.



Εικόνα 4.3. Μembrάνη PDMS πάνω σε επιφάνεια νερού στο petri με υπόστρωμα Novatex στον πυθμένα. Ένας τρόπος επιβεβαίωσης ή μη για την δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης είναι η εναπόθεση σταγόνας νερού επάνω της. Εδώ φαίνεται πως η σταγόνα νερού συγκρατείται πάνω στην μεμβράνη.

4.3.2. Σύνθετες μεμβράνες επίπεδου φύλλου

Μεμβράνη Pebax / PDMS επιπέδου φύλλου

Στην μονοστρωματική μεμβράνη PDMS (μη-διαλυμένου σε εξάνιο) επί ανοξειδωτου πλέγματος του προηγούμενου πειράματος, εναποτέθηκε σταγόνα διαλύματος Pebax 3% σε ΕΤΟΗ / H₂O αναλογίας 70/30 wt% (εικόνα 4.2). (Δείγμα **Sy1_SS/Pebax**)

Μεμβράνη Ultem / PDMS επιπέδου φύλλου

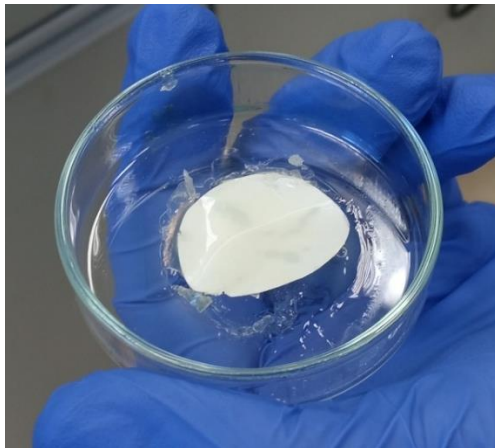
Το πολυμερικό υπόστρωμα Ultem (πολυαιθεριμιδίο) παρασκευάστηκε ως εξής. Αρχικά, το Ultem, σε στερεή μορφή διαλύθηκε σε διαλύτη NMP σε αναλογία 25% w/w, με μηχανική ανάδευση στους 60°C για περίπου 24 ώρες. Το NMP στερεοποιείται πολύ εύκολα στο νερό, άρα είναι πολύ σημαντικό ο διαλύτης να είναι αφυδατωμένος. Για αυτό το λόγο η φιάλη NMP τοποθετήθηκε σε αφυγραντικούς ζεόλιθους για μια μέρα πριν τη διάλυση και αμέσως μετά από αυτήν, το διάλυμα αποθηκεύτηκε σε αφυγραντήρα.

Έπειτα, η μεμβράνη δημιουργήθηκε μέσω έκχυσης του διαλύματος σε γυάλινη πλάκα και διαμόρφωσης του πάχους με doctor blade, σε δυο μεγέθη, 25mm και 45mm. Στη συνέχεια οι πλάκες βυθίστηκαν σε δοχείο με νερό για να πραγματοποιηθεί η αντιστροφή φάσης, δημιουργώντας πορώδεις μεμβράνες.

Το διάλυμα 15% PDMS σε εξάνιο, εναποτέθηκε στα υποστρώματα με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- Τοποθέτηση του υποστρώματος στον πυθμένα δοχείου με νερό στους νερό 50°C, ρίψη πολλών σταγονών PDMS και δημιουργία μεμβράνης μέσω εξάτμισης του νερού, όπως παραπάνω. (Δείγμα **Sy1_UL10_1**)

- Ρίψη του διαλύματος απευθείας πάνω στο Ultem ώστε να το καλύψει πλήρως (εικόνα 4.4). Σε αυτή την διαδικασία χρειάζεται προσοχή ώστε να μην περάσει το διάλυμα PDMS από την κάτω πλευρά του υποστρώματος κολλώντας το στο δοχείο και καταστρέφοντάς το. (Δείγμα **Sy1_UL10_2**)



Εικόνα 4.4. Δημιουργία μεμβράνης PDMS πάνω και γύρω από το υπόστρωμα Ultem

- Εμβάπτιση ολόκληρης της μεμβράνης Ultem σε petri με το διάλυμα PDMS, έως ότου να εξατμιστεί ο διαλύτης (εικόνα 4.5). (Δείγμα **Sy1_UL10_3**)



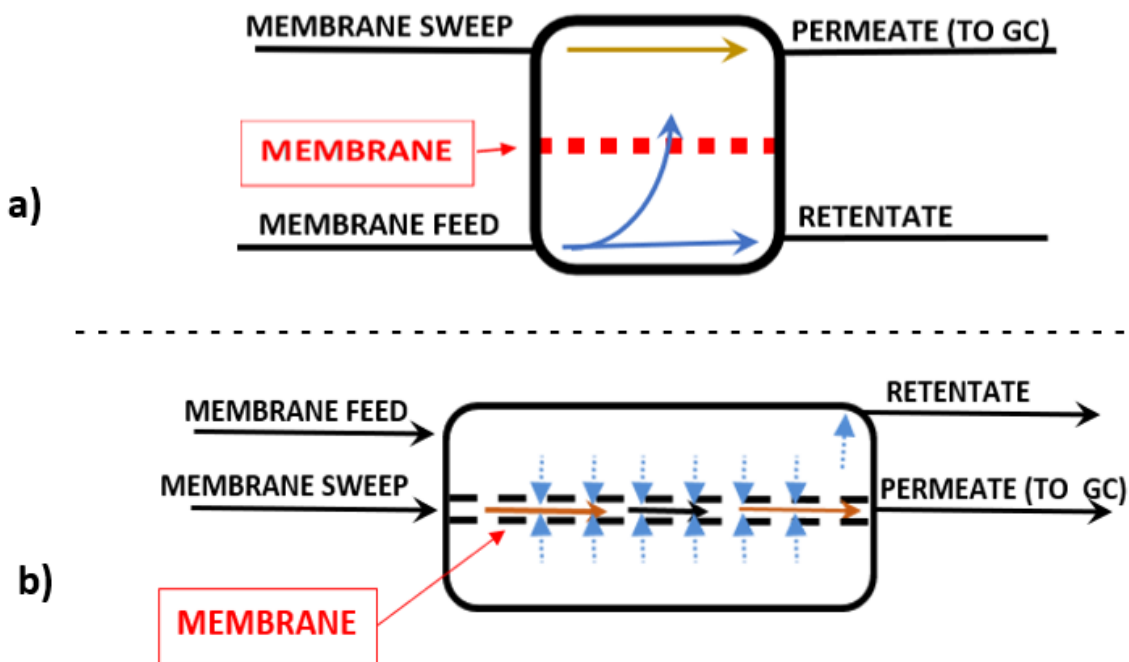
Εικόνα 4.5. Βύθιση των υποστρωμάτων σε δοχείο με διάλυμα PDMS. Το μεταλλικό δαχτυλίδι συγκρατεί στον πυθμένα τα φύλλα μεμβράνης.

4.3. Χαρακτηρισμός μεμβρανών

Οι παραπάνω παρασκευασμένες μεμβράνες χαρακτηρίστηκαν, μέσω μετρήσεων διαπερατότητας και εκλεκτικότητας στο CO₂. Χρησιμοποιήθηκε διάταξη αέριας χρωματογραφίας με αέριο μίγμα τροφοδοσίας CO₂ / CH₄ (με περιεκτικότητες 10% v/v CO₂ και 90% v/v CH₄) με He ως αέριο σάρωσης. Στη μέτρηση των επιπέδων μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε μίγμα CO₂ / N₂ ίδιας αναλογίας.

Διάταξη αέριας χρωματογραφίας

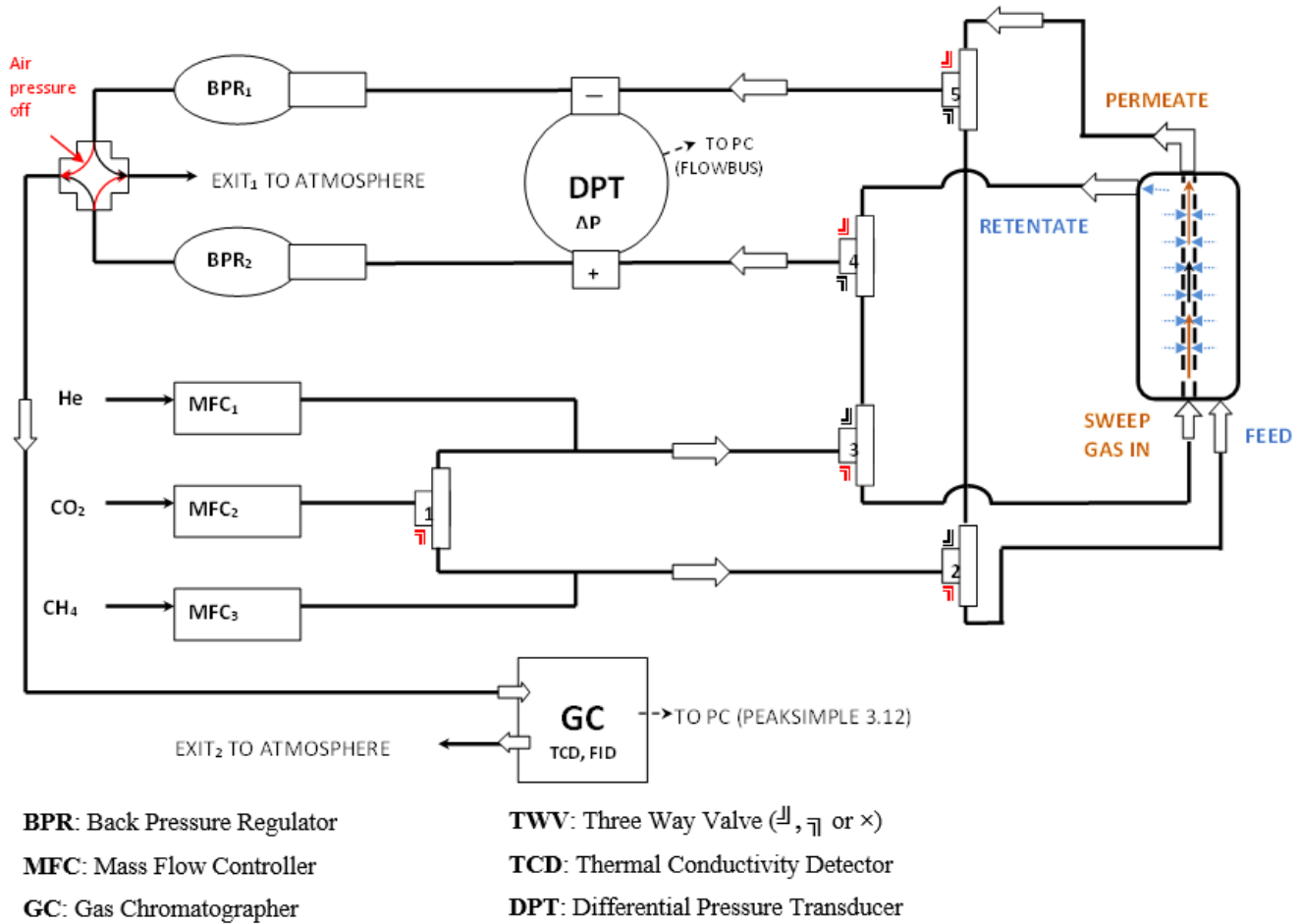
Οι μεμβράνες μετρήθηκαν στα δομοστοιχεία τους, τα οποία τοποθετήθηκαν σε αεροστεγείς θαλάμους, συνδεδεμένους με δύο εισόδους για το αέριο σάρωσης (membrane sweep) και το αέριο τροφοδοσίας (membrane feed), και δύο εξόδους. Το αέριο σάρωσης δίνει κατεύθυνση στη ροή και το μίγμα διαχωρίζεται μέσω της μεμβράνης σε αυτό που τη διαπέρασε (permeate) και αυτό που παρέμεινε (retentate). Το permeate κατευθύνεται στον χρωματογράφο για να μετρηθεί. Χρησιμοποιήθηκαν θάλαμοι δύο γεωμετριών, για δομοστοιχεία κοίλης ίνας και επιπέδου φύλλου (εικόνα 4.18).



Εικόνα 4.18. Σχεδιαγράμματα των θαλάμων μέτρησης που εισέρχονται τα δομοστοιχεία των μεμβρανών, α) επιπέδου φύλλου και β) κοίλης ίνας. Στο α) το αέριο τροφοδοσίας εισάγεται από την μια πλευρά της μεμβράνης και την διαπερνά, στο β) το αέριο τροφοδοσίας εισάγεται εξωτερικά των ινών και το permeate εξέρχεται από το εσωτερικό τους. Και στις δυο περιπτώσεις το αέριο σάρωσης διέρχεται από την ίδια πλευρά μεμβράνης με το permeate.

Όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 4.19, το μίγμα τροφοδοσίας προέρχεται από δυο φιάλες CO₂ και CH₄ και μέσω ρυθμιστών ροής (mass flow controllers) προσαρμόζεται στην κατάλληλη αναλογία συγκεντρώσεων. Το He σάρωσης επίσης ρυθμίζεται από MFC,

αλλά δεν εισέρχεται στο μίγμα λόγω της βαλβίδας 1, η οποία κατευθύνει το μίγμα στη μια πλευρά της μεμβράνης και το He στην άλλη.



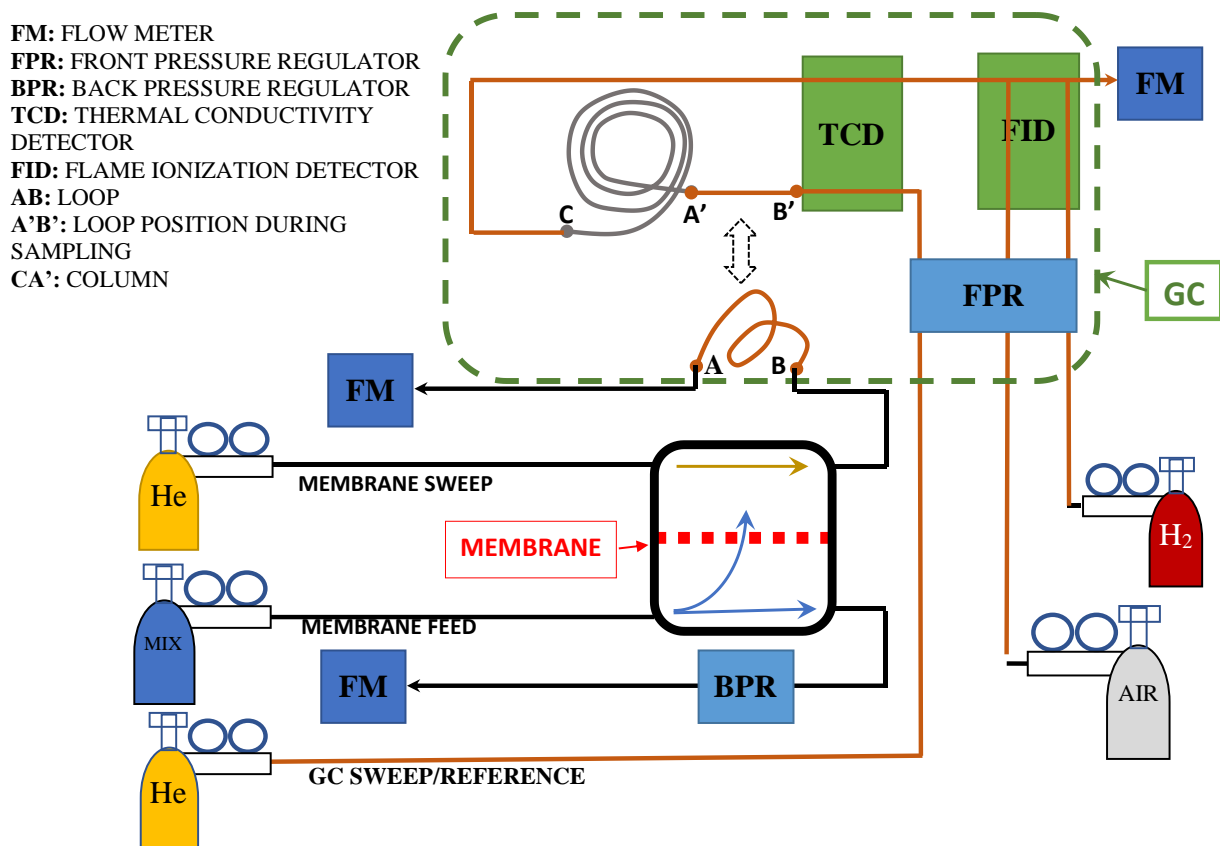
Εικόνα 4.19. Σχεδιάγραμμα της διάταξης αέριας χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε. Οι βαλβίδες είναι ανοιχτές προς την πλευρά με κόκκινη ένδειξη. Κατά τη ώρα που δεν υπάρχει μεμβράνη τοποθετημένη στον θάλαμο, προτιμάται οι βαλβίδες 3 και 4 να γυρίσουν ώστε οι αέριες ροές να την προσπεράσουν (bypass). Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των MFC και BPR Bronkhorst που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται στο παράρτημα 3.

Στις εξόδους permeate και retentate εφαρμόζεται πίεση από τους οπίσθιους ρυθμιστές πίεσης (back pressure regulators) 1 και 2 τέτοιες ώστε να δημιουργηθεί μια διαφορά πίεσης ανάμεσα στις δυο πλευρές της μεμβράνης που ωθεί το feed gas να την διαπεράσει. Στην διάταξη δεν χρησιμοποιήθηκε BPR₁, το permeate είχε έξοδο στην ατμόσφαιρα άρα πίεση 1 bar, και η διαφορά πίεσης ρυθμίστηκε από το BPR₂ (Bronkhorst) το οποίο επέβαλλε την αυξημένη πίεση στο retentate. Το διαφορικό πιεσόμετρο (DPT) μετράει αυτή την διαφορά πίεσης. Εάν εφαρμοστεί μια διαφορά πίεσης και στη συνέχεια αδυνατεί να διατηρηθεί, είναι ένδειξη πως η μεμβράνη δεν μπορεί να κρατήσει αυτή την πίεση και πιθανόν έχει σπάσει.

Λειτουργία του χρωματογράφου

Η συσκευή του χρωματογράφου (gas chromatographer, GC) κάνει ποιοτική και ποσοτική μέτρηση των συστατικών εισερχόμενου μίγματος αερίων για κάποιο χρονικό διάστημα.

Ο χρωματογράφος (εικόνα 4.20) δέχεται το μίγμα αερίων που διαπέρασαν τη μεμβράνη και μια σταθερή ροή ηλίου (GC sweep/reference) που παρασύρει το μίγμα και λειτουργεί ως σήμα βάσης για τις μετρήσεις. Η ροή του ρυθμίζεται από εμπρόσθιο ρυθμιστή πίεσης.



Εικόνα 4.20. Σχεδιάγραμμα του χρωματογράφου

Το δείγμα μίγματος αερίων εισέρχεται στη συσκευή στο βρόχο AB, ο οποίος συνδέεται στον βρόχο A'B' κατά την αρχή της μέτρησης. Στη συνέχεια το αέριο μεταφέρεται στη χρωματογραφική στήλη CA'. Η στήλη, μήκους 30 m, αποτελείται από πορώδες υλικό που επιβραδύνει τη ροή του αερίου μίγματος, ανάλογα με το μέγεθος του μορίου που διέρχεται των πόρων, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των συστατικών του. Για συγκεκριμένη στήλη, ο χρόνος που το κάθε αέριο τη διασχίζει είναι σταθερός, για παράδειγμα, το CO₂ στη στήλη που χρησιμοποιήθηκε εμφανιζόταν στους ανιχνευτές σε

11 λεπτά μετά από την δειγματοληψία. Είναι σημαντικό ο χρωματογράφος να λειτουργεί στην θερμοκρασία που αναγράφεται από τον κατασκευαστή της στήλης.

Στη συνέχεια, τα αέρια περνούν από του ανιχνευτές TCD και FID, που μετρούν μια διαφορά δυναμικού, της οποίας το ολοκλήρωμα στο χρόνο είναι ανάλογο με την συγκέντρωση του αερίου, με ξεχωριστή σταθερά αναλογίας για κάθε αέριο. Ο ανιχνευτής TCD (thermal conductivity detector) λειτουργεί με σπειροειδή σύρματα, που θερμαίνονται από το μετρούμενο αέριο και δημιουργούν διαφορά δυναμικού σε σχέση με την θέρμανση από He (reference gas). Ο TCD μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση οποιουδήποτε αερίου. Ο ανιχνευτής FID (flame ionization detector), χρειάζεται τροφοδοσία αέρα και υδρογόνου για να λειτουργήσει και είναι κατάλληλος για την ανίχνευση υδρογονανθράκων. Δημιουργεί φλόγα υδρογόνου από την οποία διέρχεται το μετρούμενο αέριο και μετράει τα ιόντα που απελευθερώνονται από την καύση του άνθρακα. Ο FID έχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα και σταθερότητα στις μετρήσεις από τον TCD. Στα πειράματα που διεξήχθησαν, το CH₄ μετρήθηκε από τον FID και το CO₂ από τον TCD.

Οι ανιχνευτές του GC στέλνουν τα δεδομένα τους σε πρόγραμμα σε PC (χρησιμοποιήθηκε το peaksimple 3.12) που εμφανίζει το γράφημα της τάσης στο χρόνο μέτρησης και υπολογίζει ολοκληρώνοντας τις συγκεντρώσεις των αερίων του μίγματος, από τις οποίες υπολογίζεται η διαπερατότητα και εκλεκτικότητα της μεμβράνης. Πριν από τις μετρήσεις πρέπει να γίνει βαθμονόμηση με μέτρηση αερίων γνωστής συγκέντρωσης για τον υπολογισμό των σταθερών αναλογίας με το ολοκλήρωμα και τον χρόνο ανίχνευσης του κάθε αερίου.

Το συγκεκριμένο πρόγραμμα ρυθμίζει τον χρωματογράφο ώστε να εκτελεί μετρήσεις συγκεκριμένης διάρκειας και θερμοκρασίας. Η διάρκεια πρέπει να είναι μεγαλύτερη της τελευταίας εμφάνισης αερίου στους ανιχνευτές και η θερμοκρασία τέτοια ώστε να είναι στα όρια λειτουργίας της χρωματογραφικής στήλης.

Τέλος, ο υπολογισμός της διαπερατότητας περιλαμβάνει την ανηγμένη ροή, που μπορεί να μετρηθεί με μετρητές ροής (flow meters) (εικόνα 4.20) στα ακροφύσια που εκβάλλουν στην ατμόσφαιρα το permeate και το retentate.

Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1. Αρίθμηση δειγμάτων - Πειραματικές συνθήκες παρασκευής

Συνθήκες παρασκευής υποστρώματων

Παρασκευάστηκαν τρία διαφορετικά υποστρώματα κοίλων με ονομασίες G10, G11, H16 με ινοποίηση μέσω αντιστροφής φάσης σύμφωνα με τις συνθήκες του πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Πειραματικές συνθήκες ινοποίησης

Mixed Matrix Hollow Fiber	G10	G11	H16
GNPs (wt.% based on polymer)	1	1	0
Dope solution GNPs solution/GBL/NMP/P84 (ml/ml/ml/g)	19/31/50/28.5	19/31/50/28.5	0/60/0/18.9538
Dope solution P84/NMP/GBL/GNPs (wt.%)	20.93/37.75/41.08/0.24	20.93/37.75/41.08/0.24	22/0/78/0
Bore fluid (%v/v) (GBL/NMP/H ₂ O)	70/0/30	70/0/30	70/0/30
Dope flow rate (ml/min)	2	2	2
Bore liquid flow rate (ml/min)	0,83	0.83	0.80
$\omega = (Q_{\text{dope}}/Q_{\text{bore}})$	2.41	2.41	2.50
Air gap (cm)	18.5	11	0
Dope solution temperature (°C)	26.5	26.5	26
Coagulation bath temperature (°C)	25	25	25
Take-up velocity (m/min)	3.05	3.05	0.72

- Τα υποστρώματα G10 και G11 προήλθαν από διάλυμα P84 σε διαλύτη GBL/NMP
- ενώ το H16 μόνο από GBL (τοξικός διαλύτης).
- Τα G10 και G11 περιέχουν πρόσθετα GNPs.
- Τα G10 και G11 διαφέρουν ως προς το air gap της υγρής/ξηρής νηματοποίησης , ενώ το H16 παρασκευάστηκε μέσω υγρής νηματοποίησης καθώς το πολυμερές εκβαλλόταν απευθείας στο λουτρό H₂O.
- Τα υποστρώματα G10 και H16 που χρησιμοποιήθηκαν σε επιτυχημένες μεμβράνες σε μέτρηση διαπέρασης στη χρωματογραφική διάταξη εμφάνισαν τιμές διαπέρασης 1800 GPU και 119 GPU αντίστοιχα.

Συνοθήκες παρασκευής πρώτης σειράς δειγμάτων

Στη συνέχεια τα υποστρώματα επικαλύφθηκαν με συνδυασμούς των προαναφερόμενων διαλυμάτων επίστρωσης **PDMS**, **PDMS + GNPs**, **Pebax1657**, **Pebax1675 + GNPs**, **μήτρα GNPs** με την συσκευή επικάλυψης σε διαφορετικούς συνδυασμούς πολλαπλών επικαλύψεων σύμφωνα με τον πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Πρώτη σειρά δειγμάτων

OLD SAMPLE SERIES (COATING HEAD MOVED 2 TIMES UP AND DOWN)										
ox.GNP seed 0.053%wt	PDMS 1%wt	2.6% PDMS raw GNPs (dry0.82%)	3% Pebax	3% Pebax ox.GNPs (dry0.7%)	Substrate			INDEX	LENGTH	STATE
					G10	G11	H16			
1	1,2	1	1	1	0	0	0	F0	2X70	I
								F1	2X70	I
	1							F2	2X70	X
	1,3							F3	2X70	X
	1,2							F4	2X70	I
	1,2,4							F5	2X70	I
								F6	2X70	X
								F7	2X70	I
	2							F8	2X70	X
								F9	2X70	X
								F10	2X70	X
								F11	2X70	X
1		1	1	3	0	0	0	F12	2X70	I
								F13	2X70	X
	1							F14	2X70	I
	1,3							F15	2X70	I
	1,2							F16	2X70	I
	1,2,4							F17	2X70	I
								F18	2X70	I
								F19	2X70	X
	2							F20	2X70	I*
								F21	2X70	I
								F22	2X70	X
								F23	2X70	I
	F24	2X70	I							
1		1	1	3	0	0	0	F25	2X70	X
								F26	2X70	I
	1							F27	2X70	I
	1,3							F28	2X70	I*
	1,2							F29	2X70	I
	1,2,4							F30	2X70	I
								F31	2X70	I
								F32	2X70	I
								F33	2X70	I
								F34	2X70	I
								F35	2X70	I
								F36	2X70	I

X :POTTING PROBLEMS (Ανεπιτυχής εγκιβωτισμός)

!* :MAJOR DEFECT (Δεν κρατάει πίεση 1.33 bar κατά τη μέτρηση)

! :MINOR DEFECT (Κρατάει πίεση 1.33 bar αλλά δεν έχει εκλεκτικότητα)

OK :SUCCESFUL (Επιτυχημένη)

Παρασκευάστηκαν 37 δείγματα ινών (**F0-F36**). Ο αριθμός και η σειρά των επικαλύψεων που έγιναν σε κάθε δείγμα συμβολίζονται με τα νούμερα 0-4 στις 6 πρώτες στήλες του πίνακα (Το 0 αντιστοιχεί στο υπόστρωμα). Η στήλη state δείχνει την τελική κατάσταση του δείγματος σύμφωνα με τις χρωματογραφικές μετρήσεις (υπόμνημα πίνακα 5.2). Η κάθε επικάλυψη πραγματοποιήθηκε με μετακίνηση της κεφαλής της συσκευής επικάλυψης 2 φορές πάνω κάτω κατά μήκος της ίνας. Τα διαλύματα των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκαν σε ποσότητα 200ml.

Όπως φαίνεται στον πίνακα, κανένα δείγμα δεν λειτούργησε, κυρίως λόγω προβλημάτων στον εγκιβωτισμό (σύμβολο **X**), ή μη επαρκή επίστρωση που πιθανόν οδήγησε σε δομικές ατέλειες της μεμβράνης (σύμβολα **!**, **!*).**

Συυθήκες εγκιβωτισμού

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε βάση (καλούπι) από PVC, στην οποία η ρητίνη Araldite-2012 κολλούσε περισσότερο από ότι στο ατσάλι, έτσι καταστράφηκαν 7/21 δομοστοιχεία του πρώτου εγκιβωτισμού και τα υπόλοιπα ήταν πολύ δύσκολο να ξεκολλήσουν από αυτήν. Ο εγκιβωτισμός των επόμενων 16 δειγμάτων έγινε με βάση σιλικόνης (**παράρτημα 4**) από την οποία ο απεγκλωβισμός των δομοστοιχείων ήταν εύκολος.

Στα F22, F27 τα περιβλήματα ήταν πλαστικά, έτσι χρησιμοποιήθηκε Araldite-2021 που είναι καταλληλότερη. Έγινε δοκιμή της ακρυλικής ρητίνης Araldite 2048-1 στο δομοστοιχείο F8 μεταλλικού περιβλήματος και απέτυχε καθώς ήταν υπερβολικά παχύρρευστη και δεν κάλυψε όλη την επιφάνεια. Ο κατάλογος τύπων ρητινών Araldite βρίσκεται στο **παράρτημα 5**.

Στα F3, F19 έσπασε μια ίνα κατά τον εγκιβωτισμό, όσο ήταν μέσα στο περίβλημα, έτσι τοποθετήθηκε torr seal στην ανοικτή οπή της μέσω βελόνας για να την στεγανοποιήσει, και στη συνέχεια το δομοστοιχείο χρησιμοποιήθηκε με 5 ίνες αντί για 6. Αυτό, μπορεί να επηρεάσει τις μετρήσεις καθώς υπάρχει λιγότερο συνολικό εμβαδόν μεμβράνης, άρα μικρότερη ακρίβεια.

Συυθήκες παρασκευής δεύτερης σειράς δειγμάτων

Το πείραμα επαναλήφθηκε με 16 νέα δείγματα (**F0b-F14b**), με τις επικαλύψεις του πίνακα 5.3. Η παρασκευή της δεύτερης σειράς δειγμάτων διέφερε από την προηγούμενη στα εξής:

- Προστέθηκαν δείγματα με έως 5 επικαλύψεις αντί για 4 και όλα τα δείγματα επικαλύφθηκαν τουλάχιστον 3 φορές με PDMS (ενδιάμεσο στρώμα).
- Κατά τη διαδικασία της επικάλυψης η κεφαλή της συσκευής επικάλυψης μετακινήθηκε 6 φορές πάνω κάτω κατά το μήκος της ίνας αντί για 2.
- Η ίνες αναστράφηκαν κατά τη διάρκεια της επικάλυψης.
- Στον εγκιβωτισμό, παρασκευάστηκαν δομοστοιχεία μόνο με ατσάλινα περιβλήματα και με χρήση ρητίνης Araldite-2012 σε βάση σιλικόνης.

Πίνακας 5.3: Δεύτερη σειρά δειγμάτων

NEW SAMPLE SERIES (COATING HEAD MOVED 6 TIMES UP AND DOWN)												
PDMS 1%wt	2.6% PDMS raw GNPs (dry0.82%)	3% Pebax	3% Pebax ox.GNPs (dry0.7%)	Substrate		INDEX	LENGTH	STATE	FINAL COATING DATE			
				G10	H16							
1,2,3	1,2,3 1,2,3,4	4	4	0	0	F0b	2X70	OK	7/11/2023			
1,2,3		4,5		0	0	F1b	2X70	OK	7/11/2023			
1,2,3,4		5		0	0	F2b	2X70	OK	7/11/2023			
1,2,3		4		4,5	0	0	F3b	2X70	x	7/11/2023		
1,2,3					0	0	F4b	2X70	x	7/11/2023		
1,2,3,4					0	0	F5b	2X70	x	7/11/2023		
1,2,3		1,2,3,4		4	5	0	0	F6b	2X70	!	7/11/2023	
						0	0	F7b	2X70	OK	7/11/2023	
1,2,3		1,2,3 1,2,3,4		4	4	0	0	F8b	2X70	OK	7/11/2023	
1,2,3				4,5		0	0	F9b	2X70	OK	7/11/2023	
1,2,3,4				5		0	0	F10b	2X70	OK	7/11/2023	
1,2,3				4		4,5	0	0	F11b	2X70	OK	7/11/2023
1,2,3							0	0	F12b	2X70	!	7/11/2023
1,2,3,4							0	0	F13b	2X70	!	7/11/2023
1,2,3				1,2,3,4		4	5	0	0	F14b	2X70	!
	0		0					F15b	2X70	OK	7/11/2023	

* Ο συμβολισμός στήλης state είναι αυτός του υπομνήματος του πίνακα 5.2

Τα 9/16 δείγματα της δεύτερης σειράς ήταν επιτυχημένα (σύμβολο **OK**), καθώς εμφάνισαν εκλεκτικότητα στο CO₂ ως προς το CH₄ κατά τις χρωματογραφικές μετρήσεις.

5.2. Αποτελέσματα μετρήσεων διαπέρασης – εκλεκτικότητας

Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων μεμβρανών κοίλης ίνας

Στον πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι μετρήσεις εκλεκτικότητας και διαπερατότητας των παραπάνω δειγμάτων με μίγμα τροφοδοσίας CO₂/CH₄ περιεκτικότητας 10% CO₂.

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα μετρήσεων δεύτερης σειράς δειγμάτων

HOLLOW FIBER MEMBRANES SELECTIVITY-PERMEANCE RESULTS				
SAMPLE	P(bar(a))	CO ₂ /CH ₄ sel	SD	CO ₂ per (GPU)
F0b	1,33	25,984464	1,462678	0,515906
F1b	1,33	91,865192	4,299962	0,698370
F2b	1,33	8,279077	0,716866	0,697841
F7b	1,33	3,192167	0,241718	0,886123
F8b	1,33	3,436839	0,022398	1,927761
F9b	1,33	11,158302	0,470309	0,733042
F10b	1,33	5,659370	0,358732	0,770540
F11b	1,33	3,596409	0,059189	4,462872
F15b	1,33	6,987951	0,243068	3,660651

Πιο αναλυτικά, στον πίνακα 5.5 συγκρίνονται τα αποτελέσματα των μετρημένων μεμβρανών κατά αύξουσα εκλεκτικότητα με τις συνθήκες επικάλυψής τους. Με (!) συμβολίζονται τα μη εκλεκτικά δείγματα.

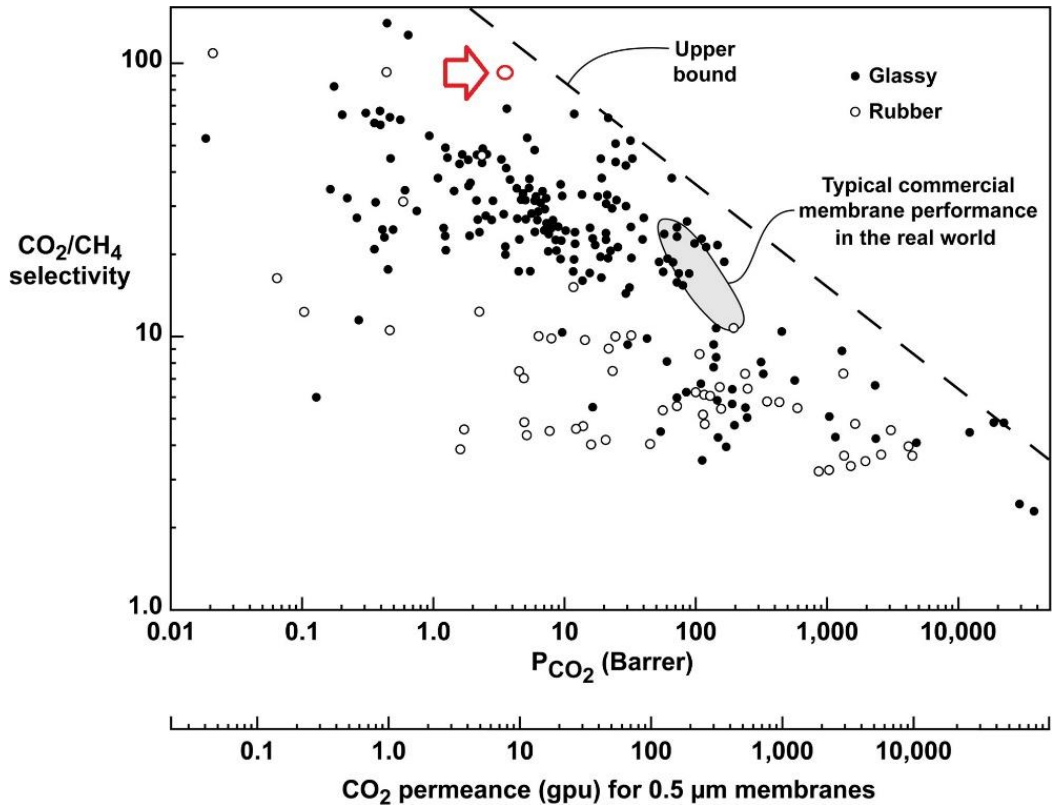
Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων και συνθήκες επικάλυψης

SELECTIVITY-PERMEANCE RESULTS				PDMS 1%wt	2.6% PDMS raw GNPs (dry0.82%)	3% Pebax	3% Pebax ox.GNPs (dry0.7%)	Substrate	
SAMPLE	P(bar)	CO ₂ /CH ₄ sel	CO ₂ per (GPU)					G10	H16
F6b	1,33	!	!		1,2,3		4	0	
F12b	1,33	!	!	1,2,3			4,5		0
F13b	1,33	!	!	1,2,3,4			5		0
F14b	1,33	!	!		1,2,3		4		0
F7b	1,33	3,192167	0,886123		1,2,3,4		5	0	
F8b	1,33	3,436839	1,927761	1,2,3		4			0
F11b	1,33	3,596409	4,462872	1,2,3			4		0
F10b	1,33	5,659370	0,770540	1,2,3,4		5			0
F15b	1,33	6,987951	3,660651		1,2,3,4		5		0
F2b	1,33	8,279077	0,697841	1,2,3,4		5		0	
F9b	1,33	11,158302	0,733042	1,2,3		4,5			0
F0b	1,33	25,984464	0,515906	1,2,3		4		0	
F1b	1,33	91,865192	0,698370	1,2,3		4,5		0	

Από τον πίνακα 5.5 μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις:

- Σχετικά με τα υποστρώματα, τα περισσότερα εκλεκτικά δείγματα υποστρώματος G10 εμφάνισαν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από τα ίδια επικάλυψης δείγματα υποστρώματος H16. Αντίθετα, τα τρία δείγματα μεγαλύτερης διαπερατότητας είναι υποστρώματος H16.
- Η προσθήκη GNPs στο διαχωριστικό στρώμα (Pebax) δεν ήταν επιτυχής καθώς τα περισσότερα τέτοια δείγματα δεν ήταν εκλεκτικά. Τα εκλεκτικά δείγματα με GNPs στο διαχωριστικό στρώμα είχαν GNPs και στο ενδιάμεσο στρώμα (PDMS).
- Φαίνεται πως τα δείγματα υψηλότερης εκλεκτικότητας ήταν αυτά ενδιάμεσου και διαχωριστικού στρώματος χωρίς πρόσθετα GNPs σε υπόστρωμα G10.

Από τα δείγματα που μετρήθηκαν, υψηλές επιδόσεις διαχωρισμού είχε το F1b, που σε πίεση 1.33 bar, είχε εκλεκτικότητα 91.9 ± 4.3 και διαπέραση 0.7 ± 0.02 GPU στο CO₂ ως προς το CH₄. Η συγκεκριμένη μεμβράνη ξεπέρασε σε εκλεκτικότητα αντίστοιχες μεμβράνες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία (εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1. Διάγραμμα Robeson (2008) εκλεκτικότητας/διαπεράσεως μεμβρανών στο διαχωρισμό CO_2/CH_4 . Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, η μεμβράνη F1b (κόκκινος κύκλος) συγκρίνεται με διάφορες άλλες πολυμερικές μεμβράνες [70]. Το πάχος των παραπάνω μεμβρανών δεν είναι γνωστό, οπότε η μετατροπή διαπεράσεως/διαπερατότητας έγινε υποθέτοντας πάχος διαχωριστικού στρώματος $0.5\mu\text{m}$. Οι παραπάνω μεμβράνες προέρχονται από πολυμερή σε υαλώδη ή ελαστική φάση. Τα υαλώδη πολυμερή τείνουν να έχουν υψηλότερη διαπερατότητα λόγω υψηλότερου συντελεστή διαλυτότητας. Αντίθετα, τα ελαστικά πολυμερή τείνουν να έχουν υψηλότερη διαπερατότητα [71].

Θεωρητικός υπολογισμός πάχους μεμβράνης

Το πάχος των παρασκευασμένων μεμβρανών δεν μετρήθηκε. Μπορεί να γίνει προσεγγιστικός, θεωρητικός υπολογισμός του πάχους διαχωριστικού στρώματος Pebax μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$Pe' = D \cdot S \quad (5)$$

Χρησιμοποιώντας βιβλιογραφικές τιμές [72] για τους συντελεστές διάχυσης και διαλυτότητας $D \approx 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $S \approx 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ του Pebax-1657 στο CO_2 σε θερμοκρασία 25°C , η διαπερατότητα του υπολογίζεται προσεγγιστικά ίση με $Pe' \approx 49 \text{ Barrer}$.

Από τη γνωστή σχέση διαπεράσεως - διαπερατότητας,

$$Pe' = Pe \cdot dx \quad (3)$$

χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα διαπέρασης, μπορεί να υπολογιστεί το πάχος του διαχωριστικού στρώματος. Ενδεικτικά, για το δείγμα υψηλότερης διαπέρασης F11b, με $Pe = 4.46 GPU$, υπολογίζεται πάχος $dx \approx 11 \mu m$.

Βέβαια, αυτός ο υπολογισμός του πάχους δεν είναι ακριβής, καθώς δεν γνωρίζουμε το πάχος του ενδιαμέσου στρώματος, το οποίο πιθανόν να επηρεάζει τη συνολική διαπέραση της μεμβράνης. Τα υποστρώματα είναι υψηλής διαπέρασης (>100 GPU) οπότε δεν επιδρούν στις μετρήσεις.

Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων μεμβρανών επιπέδου φύλλου

Επιπλέον, έγιναν πρόσθετες μετρήσεις διαπέρασης και εκλεκτικότητας σε κάποιες από τις μεμβράνες επιπέδου φύλλου που παρασκευάστηκαν με μίγμα τροφοδοσίας CO₂/N₂ περιεκτικότητας 10% CO₂ και συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα μετρήσεων μεμβρανών επιπέδου φύλλου

FLAT SHEET MEMBRANES SELECTIVITY-PERMEANCE RESULTS				
SAMPLE	P(bar(a))	CO2/N2 sel	SD	CO2 per (GPU)
Syl_UL10_1	1,33	-	-	!
Syl_UL10_2	1,33	-	-	!
Syl_UL10_3	0	6,40786	0,126335	4,801453297
	1,33	3,910582	3,930688	2,479931899
Syl_SS	1,33	1,267279	0,015637	!
Syl_SS/Pebax	1,33	1,891275	0,103364	1,230826918

* Ο συμβολισμός είναι αυτός του υπομνήματος του πίνακα 5.2

Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα

- Παρασκευάστηκαν υποστηριζόμενες μεμβράνες κοίλης ίνας. Τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν μέσω αντιστροφής φάσης με νηματοποίηση και το ενδιάμεσο και διαχωριστικό στρώμα τοποθετήθηκε μέσω επικάλυψη τους στο υπόστρωμα.
- Έγινε επιτυχής επικάλυψη μεμβρανών κοίλης ίνας με μια νέα τεχνική που χρησιμοποιεί μικρή ποσότητα διαλύματος επικάλυψης και έχει το πλεονέκτημα ότι μπορούν να επικαλυφθούν πολλές ίνες σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ενδεικτικά, εντός δύο ωρών επικαλύφθηκαν 32 ίνες μήκους 70 cm με μία επικάλυψη πολυμερούς.
- Παρατηρήθηκε πως συγκεκριμένη τεχνική επικάλυψης λειτουργεί καλύτερα εάν η διάρκεια επικάλυψης είναι μεγάλη και γίνουν πολλαπλές επικαλύψεις των υποστρωμάτων, το βέλτιστο είχε 2 επιστρώσεις διαχωριστικού στρώματος και 3 ενδιάμεσου.
- Διαπιστώθηκε πως η χρήση GNPs ως πληρωτικό υλικό στο Pebax , δεν είχε σημαντική επίδραση στο αποτέλεσμα.
- Έγινε για πρώτη φορά επιτυχημένος εγκιβωτισμός μεμβρανών κοίλης ίνας με καλούπι ελαστικής σιλικόνης. Με τη χρήση φθηνότερης ρητίνης σε σχέση με την Torr Seal που χρησιμοποιούνταν συνήθως, είναι δυνατός ο εγκιβωτισμός με μεγαλύτερη ποσότητα ρητίνης. Επίσης η συνολική διαδικασία γίνεται τεχνικά ευκολότερη (παραγωγή πολλών δειγμάτων ταυτόχρονα).
- Οι πρωτότυπες τεχνικές επικάλυψης και εγκιβωτισμού που χρησιμοποιήθηκαν είχαν επιτυχία, καθώς επιτεύχθηκε εκλεκτικότητα και διαπερατότητα στο CO₂ με τιμές συγκρίσιμες με μεμβράνες εμπορικής χρήσης.

Γ. Μελλοντικοί στόχοι

- Εξέταση της επίδρασης της αραίωσης του διαλύματος επικάλυψης μετά από σειρά διαδοχικών επικαλύψεων (βελτιστοποίηση ποσότητας διαλύματος).
- Ομοιομορφία πάχους κατά μήκος της ίνας θα μπορούσε να επιτευχθεί με χρήση αερόθερμου την ώρα της επικάλυψης (να ξηραίνει με αέρα ακολουθώντας την κεφαλή επικάλυψης, μόνο στις καθόδους της κεφαλής).
- Επίλυση του προβλήματος φραγής των κοίλων ινών κατά την κοπή τους μετά τον εγκιβωτισμό. Προτείνεται χρήση κατάλληλου διαλύματος.
- Το ακροφύσιο ανάμιξης των συστατικών της ρητίνης να γίνει επαναχρησιμοποιήσιμο (εύκολα καθαριζόμενο). Για παράδειγμα κατασκευή του από ανοξείδωτο χάλυβα με αποσπώμενο λαβύρινθο.
- Εξέταση άλλων, πιο φιλικών προς το περιβάλλον ρητινών για τον εγκιβωτισμό.
- Βελτιστοποίηση λειτουργικότητας της συσκευής επικάλυψης. Για παράδειγμα δυνατότητα ελέγχου της ταχύτητας μετακίνησης της κεφαλής.
- Τροποποίηση συσκευής με στόχο την διευκόλυνση επικάλυψης περισσότερων ινών. Για παράδειγμα θα μπορούσαν οι προς επικάλυψη ίνες να παραμένουν ακίνητες και να μετακινείται η κεφαλή από ίνα σε ίνα.
- Χρήση της συσκευής με δοκιμές σε διαφορετικά υποστρώματα και διαφορετικές επικαλύψεις ως προς την ποιότητα και τον αριθμό τους.

Δ. Παράρτημα

1) Ευρετήριο όρων

Ελληνικά	English
Απορρόφηση	Absorption
Ενεργοποιημένη διάχυση	Activated diffusion
Προσρόφηση	Adsorption
Διάκενο	Air gap
Βιοαέριο	Biogas
Υγρό διατήρησης	Bore liquid
Δέσμευση CO ₂	CO ₂ capture
Λουτρό θρόμβωσης	Coagulation bath
Συμπύκνωση	Condensation
Συμπυκνωτήρας	Condenser
Συμπαγής μεμβράνη	Dense membrane
Επικάλυψη με εμβάπτιση	Dip coating
Διάλυμα πολυμερούς	Dope solution
Επίπεδο φύλλο	Flat sheet
Καυσαέριο	Flue gas
Αναλυτής αερίων	Gas analyzer
Χρωματογράφος αερίων	Gas chromatographer (GC)
Ανιχνευτής αερίων	Gas detector
Διαχωρισμός αερίων	Gas separation
Σταθμική μέθοδος	Gravimetric method
Ενδιάμεσο στρώμα	Gutter layer
Κοίλη ίνα	Hollow fiber
Ισόθερμη	Isotherm
Διάχυση Knudsen	Knudsen diffusion
Υγρό άζωτο	Liquid Nitrogen
Μακροπόροι	Macropores
Ρυθμιστής ροής μάζας	Mass flow controller
Υδράργυρος	Mercury
Μεσοπόροι	Mesopores

Μικροζυγός	Microbalance
Μικροπόροι	Micropores
Μοριακή διάχυση	Molecular diffusion
Μονομοριακό στρώμα	Monolayer
Φυσικό αέριο	Natural gas
Μερική πίεση	Partial pressure
Αντιστροφή φάσης	Phase inversion
Πορομετρία	Porosimetry
Πορώδης μεμβράνη	Porous membrane
Μανόμετρο	Pressure gauge
Ρυθμιστής πίεσης	Pressure regulator
Αναρροή	Reflux
Σχετική υγρασία	Relative humidity
Διαχωριστικό στρώμα	Separation layer
Εξωτερικό συμπαγές στρώμα	Skin layer
Εξάτμιση διαλύτη	Solvent evaporation
Ροφημένη ουσία	Sorbate
Ροφητής	Sorbent
Ρόφηση	Sorption
Ροφημένη ποσότητα ανά γραμμάριο ροφητή	Sorption capacity
Επίστρωση περιστροφής	Spin coating
Ακροφύσιο εκβολής	Spinneret
Ινοποίηση	Spinning
Μεμβράνη σπειροειδούς περιέλιξης	Spiral wound membrane
Υπόστρωμα	Substrate
Ρυθμιστής θερμοκρασίας	Temperature controller
Τάση ατμών	Vapor pressure
Ογκομετρική μέθοδος	Volumetric method

2) Ορολογία Μεθόδων Πίνακα 3.2

Ελληνικά	English
Επίστρωση Περιστροφής	Spin Coating
Επίστρωση Ψεκασιμού	Spray Coating
Επίστρωση σε κεκλιμένο υπόστρωμα	Coating on tilted substrate
Προστατευτικό στρώμα στεγανοποίησης ατελειών	Defect-sealing protecting layer
Δημιουργία επιπλέοντος ενδιάμεσου στρώματος	Floating gutter layer formation
Παρασκευή σε υγρό περιβάλλον	Humid measurement conditions
Κατεργασία με όζον	Ozone treatment
Κατεργασία με πλάσμα και οξυγόνο	O ₂ plasma treatment
Ενδιάμεσο στρώμα συμπολυμερούς	Block copolymer gutter layer
Υπόστρωμα με πληρωμένους πόρους	Substrate with filled pores
Προ επικάλυψη σε προσωρινό στρώμα	Pre-coating on sacrificial layer
Ανάμιξη πρόσθετου στο υπόστρωμα	Agent blended into substrate
Ενδιάμεσο στρώμα μεγάλης διαπερατότητας	High permeance gutter layer
Πορώδες υδρόφιλο στρώμα	Porous hydrophilic layer

3) Τεχνικά χαρακτηριστικά Bronkhorst

Bronkhorst

BPR 1&2: 1000 mls/min Air, 80 bar (g) / 0 bar (g), 20 °C, N.C. Control Valve, Pressure tested 150 bar, He leak tested

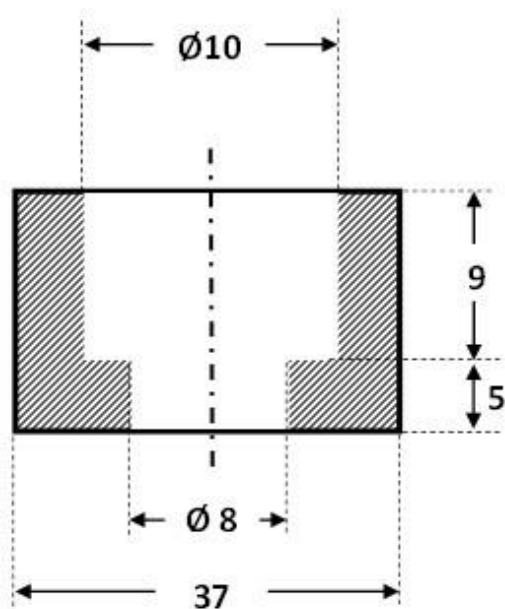
MFC₃: 1000 mls/min Air, 80 bar (g) / 64 bar (g), 20 °C, N.C. Control Valve, Pressure tested 150 bar, He leak tested

MFC₄: 1000 mls/min Air, 10 bar (g) / 0 bar (g), 20 °C, N.C. Control Valve, Pressure tested 100 bar, He leak tested

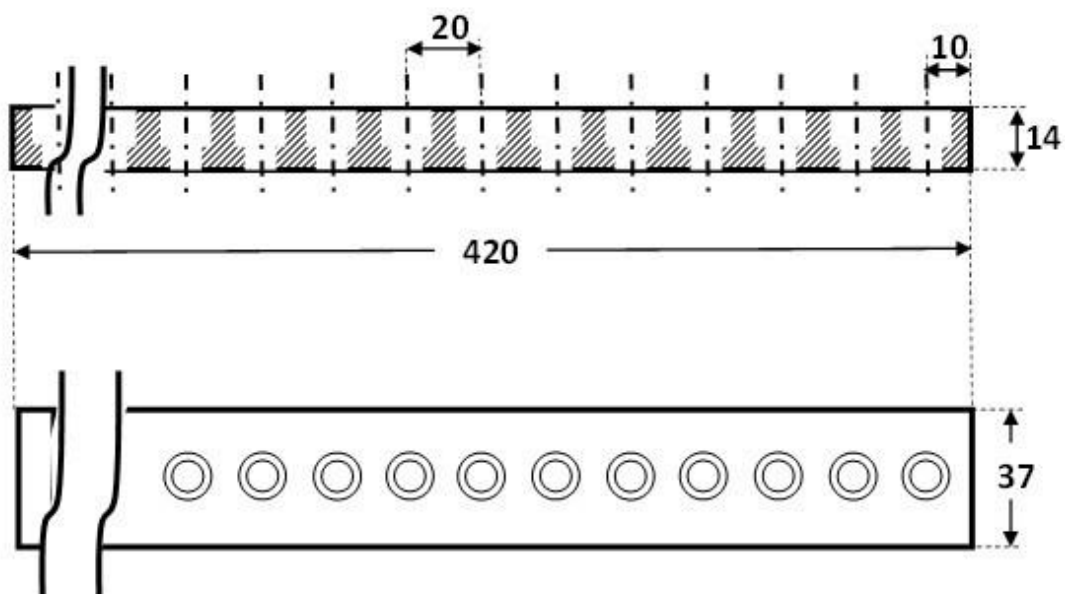
MFC₅: 100 mls/min Air, 50 bar (g) / 40 bar (g), 20 °C, N.C. Control Valve, Pressure tested 150 bar, He leak tested

* Pressure in bar (g) = (Absolut pressure in bar) – (1bar)

4) Τεχνικό σχέδιο βάσης σιλικόνης



ΣΥΝΟΛΙΚΑ 21 ΟΠΕΣ ΣΕ ΕΥΘΕΙΑ ΣΕΙΡΑ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΣΗ 20mm ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ ΤΟΥΣ ΚΑΙ 10 ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΚΡΗ. ΥΛΙΚΟ: ΣΙΛΙΚΟΝΗ ΓΙΑ ΚΑΛΟΥΠΙ



5) Κατάλογος ρητινών Araldite

Product	Size	Nozzle	Part No. (Nozzles)
Araldite 2010-1	200ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (200ml cartridges)	25000036
Araldite 2011	50ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (50ml cartridges)	25000035
	200ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (200ml cartridges)	25000036
	380ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (400ml cartridges)	25000036
Araldite 2012	50ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (50ml cartridges)	25000035
	200ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (200ml cartridges)	25000036
Araldite 2013-1	50ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (50ml cartridges)	25000035
	200ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (200ml cartridges)	25000036
	380ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (400ml cartridges)	25000036
Araldite 2014-2	50ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (50ml cartridges)	25000035
	200ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (200ml cartridges)	25000036
	380ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (400ml cartridges)	25000036
Araldite 2015 -1	50ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (50ml cartridges)	25000035
	200ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (200ml cartridges)	25000036
	380ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (400ml cartridges)	25000036
Araldite 2031-1	50ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (50ml cartridges)	25000035
	380ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (400ml cartridges)	25000036
Araldite 2018	200ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (200ml cartridges)	25000036
Araldite 2028-1	50ml	Araldite 2000 Mixer nozzle (50ml cartridges)	25000035
MMA Araldite 2021-1	50ml	Araldite 2000 Mixer New 1:1 MMA (50ml)	25000196
	380ml	Araldite 2000 Mixer New 1:1 MMA (380ml)	25000197
MMA Araldite 2022-1	50ml	Araldite 2000 Mixer New 1:1 MMA (50ml)	25000196
	380ml	Araldite 2000 Mixer New 1:1 MMA (380ml)	25000197
MMA Araldite 2047-1	50ml	Sulzer MBHX 05-16T (50ml)	25200125
	480ml	Sulzer MFHX 08-18T (480ml)	25200126
MMA Araldite 2048-1	50ml	Sulzer MBHX 05-16T (50ml)	25200125
	480ml	Sulzer MFHX 08-18T (480ml)	25200126
MMA Araldite 2052-1	50ml	Sulzer MBHX 05-16T (50ml)	25200125
	480ml	Sulzer MFHX 08-18T (480ml)	25200126

E. Βιβλιογραφία

- [1] F. Kadir Khan, P.S. Goh, A.F. Ismail, W.N.F. Wan Mustapa, M.H.M. Halim, W.K. Soh, S.Y. Yeo, Recent Advances of Polymeric Membranes in Tackling Plasticization and Aging for Practical Industrial CO₂/CH₄ Applications—A Review. *Membranes* (2022), 12, 71.
- [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_in_Earth%27s_atmosphere
- [3] https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change_el
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/United_Nations_Framework_Convention_on_Climate_Change
- [5] <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement>
- [6] https://www.reddit.com/r/dataisbeautiful/comments/ca5bku/oc_global_carbon_emissions_compared_to_ipcc/
- [7] D.S. Karousos, L. Lei, A. Lindbråthen, A. A. Sapolidis, E. P. Kouvelos, X. He, E. P. Favvas, Cellulose-based carbon hollow fiber membranes for high-pressure mixed gas separations of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂. *Separation and Purification Technology* 253 (2020)
- [8] G.V. Theodorakopoulos, D.S. Karousos, K.G. Mansouris, A. Sapolidis, E.P. Kouvelos, E.P. Favvas, Graphene nanoplatelets based polyimide/Pebax dual-layer mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ and He/N₂ separations. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 114 (2022)
- [9] CRS, Global CCS Institute. *Global Status Report 2021*, (2021)
- [10] X.I. Χαράρας, Διπλωματική διατριβή «Πειραματική μελέτη της ρόφησης CO₂ σε διαλύματα αμινών». Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, (2023)
- [11] W.F. Elmobarak, F. Almomani, M. Tawalbeh, A. Al-Othman, R. Martis, K. Rasool, Current status of CO₂ capture with ionic liquids: Development and progress. *Fuel*, Volume 344, (2023)
- [12] A. Zaker, S. B. Hammouda, J. Sun, X. Wang, X. Li, Z. Chen, Carbon-based materials for CO₂ capture: Their production, modification and performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 11, Issue 3, (2023)
- [13] <https://blog.novomof.com/mofs-vs.-other-porous-materials-for-carbon-capture>
- [14] R. Aniruddha, I. Sreedhar, Benjaram M. Reddy, MOFs in carbon capture-past, present and future. *Journal of CO₂ Utilization*, Volume 42, (2020)
- [15] <https://britannica.com/science/oxide>
- [16] N.H. Khadry, A.S. Alayyar, L.M. Alsarhan, S. Alshihri, M. Mokhtar, Metal Oxides as Catalyst/Supporter for CO₂ Capture and Conversion, Review. *Catalysts* (2022)
- [17] X. Κόμνος, Διπλωματική διατριβή «Χημική απορρόφηση CO₂ και διάβρωση». Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Θερμότητας, ΕΜΠ, (2019)
- [18] H.A. Alalwan, A.H. Alminshid, CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique. *Science of The Total Environment*, Volume 788, (2021)
- [19] Ε. Π. Φάββας, Διδακτορική διατριβή «Μελέτη Πολυμερικών Και Ανθρακοποιημένων Κοιλών Ινών Σε Διαχωρισμούς Αερίων». Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, (2009)
- [20] D. Li, R. Wang, T.-S. Chung, Fabrication of lab-scale hollow fiber membrane modules with high packing density. *Separation and Purification Technology*, 40(1) (2004) 15-30
- [21] P.M. Visakh, O.B. Nazarenko, *Nanostructured Polymer Membranes, Volume 2: Applications*, chapter 4.6.1, eds. (2016), Scrivener Publishing LLC Beverly, Massachusetts and John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, Table 4.5 p.195.
- [22] NOOR MUHAMMAD SYAHRIN BIN YAHYA, SELECTION OF MEMBRANE EQUIPMENT
K. Guan, Y. Sasaki, Y. Jia, R.R. Gonzales, P. Zhang, Y. Lin, Z. Li, H. Matsuyama, Interfacial polymerization of thin film selective membrane layers: Effect of polyketone substrates. *Journal of Membrane Science*, Volume 640, (2021) ,119801, ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119801>
- [23] P. Pandey, R.S. Chauhan, Membranes for gas separation. *Progress in Polymer Science*, Volume 26, Issue 6, (2001) K.A
- [24] M. Liu, M.D. Nothling, P. A. Webley, Q. Fu, G.G. Qiao, Postcombustion Carbon Capture Using Thin-Film Composite Membranes. *Accounts of Chemical Research*, (2019), 52 (7)1905-1914
- [25] L.Y. Jiang, Asymmetric Membrane. In: Drioli, E., Giorno, L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg (2016). https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_1762

- [26] Σ. Βαϊτση, Διδακτορική διατριβή «ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ». Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, (2011)
- [27] A.Atangana, Chapter 2 - Principle of Groundwater Flow. *Fractional Operators with Constant and Variable Order with Application to Geo-Hydrology*, Academic Press, 2018, Pages 15-47, ISBN 9780128096703, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809670-3.00002-3>
- [28] K.A. Lokhandwala, I. Pinnau, Z. He, K.D. Amo, A.R. DaCosta, J.G. Wijmans, R.W. Baker, Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment (2010), Pages 270-279,ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.046>
- [29] L. Vermaak, H. Neomagus, D. Bessarabov, Recent Advances in Membrane-Based Electrochemical Hydrogen Separation: A Review. *Membranes*. (2021) <https://doi.org/10.3390/membranes11020127>
- [30] X. Dong, D. Lu, T.A.L. Harris, I.C. Escobar, Polymers and Solvents Used in Membrane Fabrication: A Review Focusing on Sustainable Membrane Development. *Membranes* 2021, 11, 309. <https://doi.org/10.3390/membranes11050309>
- [31] A.F. Ismail, K.C. Khulbe, T. Matsuura, (2015). Membrane Fabrication/Manufacturing Techniques. *Gas Separation Membranes*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01095-3_4
- [32] A. Alkali, Electroless Plating of Palladium Membranes on Porous Substrates for Hydrogen Separation and the Effects of Process Factors on Plating Rate and Efficiency: A Review. *Journal of Power and Energy Engineering*, 8, 1-19 (2020)
- [33] R.V. Kumar, A.K. Ghoshal, G. Pugazhenthii, Fabrication of zirconia composite membrane by in-situ hydrothermal technique and its application in separation of methyl orange. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 121, (2015), Pages 73-79, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.05.006>.
- [34] J. Didden et al. Blending PPO based molecules with Pebax MH 1657 in membranes for gas separation. *Journal of Applied Polymer Science* (2018), <https://doi.org/10.1002/APP.46433>
- [35] M. H. Nematollahi, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, R. Abedini, Recent Progress on Pebax-Based Thin Film Nanocomposite Membranes for CO₂ Capture: The State of the Art and Future Outlooks. *Energy Fuels* (2022), 36, 12367–12428, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.2c01880>
- [36] Y. Ma, H. Guo, R. Selyanchyn, B. Wang, L. Deng, Z. Dai and X. Jiang, Hydrogen sulfide removal from natural gas using membrane technology: A review. *Journal of Materials Chemistry A* 9 (2021) 20211- 20240
- [37] J. Sánchez-Lainez, M. Ballester Catalán, E. Javierre-Ortín, C. Téllez, J. Coronas, Pebax®1041 supported membranes with carbon nanotubes prepared via phase inversion for CO₂/N₂ separation. *Dalton Transactions* 49(9) (2020) 2905–2913, <https://doi.org/10.1039/c9dt04424h>
- [38] F. Karamouz, H. Maghsoudi, R. Yegani, Synthesis and Characterization of High Permeable PEBA Membranes for CO₂/ CH₄ Separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* (2016), 35 (Part A), 980–985.
- [39] X. Guan, Y. Wu, Y. Zheng, and B. Zhang, Improved CO₂/N₂ separation performance of Pebax-1074 blend membranes containing poly(ethylene glycol). *Science Progress* 106(1) (2023), <https://doi.org/10.1177/00368504231156295>
- [40] V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas Transport Properties of Poly(Ether - b - Amide) Segmented Block Copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 15 (2000), 2051–2062.
- [41] J. Gao, H. Mao, H. Jin, C. Chen, A. Feldhoff, Y. Li, Functionalized ZIF -7/Pebax® 2533 mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 297 (2020)
- [42] G. Li, W. Kujawski, A. Tonkonogovas, K. Knozowska, J. Kujawa, E. Olewnik Kruszkowska, N. Pedišius, A. Stankevičius, Evaluation of CO₂ separation performance with enhanced features of materials – Pebax® 2533 mixed matrix membranes containing ZIF-8- PEI@[P(3)HIm][Tf₂N]. *Chemical Engineering Research and Design*, 181 (2022) 195-208, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.03.023>

- [43] J.M.P. Scofield, P.A. Gurr, J. Kim, Q. Fu, S.E. Kentish, G.G. Qiao, Development of novel fluorinated additives for high performance CO₂ separation thin film composite membranes. *Journal of Membrane Science* 499 (2016), 191 – 200, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.035>
- [44] L. Martínez - Izquierdo, M. Malankowska, C. Téllez, J. Coronas, Phase inversion method for the preparation of Pebax® 3533 thin film membranes for CO₂/N₂ separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4) (2021) 105624, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105624>
- [45] S.R. Armstrong, Novel applications of co-extruded multilayer polymeric films. PhD Thesis, August (2013), Case Western Reserve University
- [46] V.I. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(17) (1999). 2463–2475. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990901\)37:17%3C2463::AID-POLB18%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990901)37:17%3C2463::AID-POLB18%3E3.0.CO;2-H)
- [47] R. Castro-Muñoz, K. V. Agrawal, J. Coronas, Ultrathin permselective membranes: the latent way for efficient gas separation. *RSC Advances* 10(21) (2020) 12653-12670, <https://doi.org/10.1039/D0RA02254C>
- [48] O. Selyanchyn, R. Selyanchyn, Sh. Fujikawa, Critical role of the molecular interface in double-layered Pebax-1657/PDMS nanomembranes on highly efficient CO₂/N₂ gas separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 29 (2020) 33196–33209, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07344>
- [49] Y. Chen, B. Wang, L. Zhao, P. Dutta, W.S. W. Ho, New Pebax/zeolite Y composite membranes for CO₂ capture from flue gas. *Journal of Membrane Science* 495 (2015) 415–423, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.045>
- [50] R. Selyanchyn, M. Ariyoshi, S. Fujikawa, Thickness Effect on CO₂/N₂ Separation in Double Layer Pebax-1657®/PDMS Membranes. *Membranes* 8 (2018) 121, <https://doi.org/10.3390/membranes8040121>
- [51] J. Liu, Y. Pan, J. Xu, Z. Wang, H. Zhu, G. Liu, J. Zhong, W. Jin, Introducing amphiphatic copolymer into intermediate layer to fabricate ultra-thin Pebax composite membrane for efficient CO₂ capture. *Journal of Membrane Science* 667 (2023) 121183, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121183>
- [52] X. Jiang, C. Y. Chuah, K. Goh, R. Wang, A facile direct spray-coating of Pebax® 1657: Towards large-scale thin-film composite membranes for efficient CO₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 638 (2021) 119708, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119708>
- [53] X. Jiang, K. Goh, R. Wang, Air plasma assisted spray coating of Pebax-1657 thin-film composite membranes for post-combustion CO₂ capture. *Journal of Membrane Science* 658 (2022) 120741, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120741>
- [54] Y. Li, S. Wang, H. Wu, R. Guo, Y. Liu, Z. Jiang, Z. Tian, P. Zhang, X. Cao, B. Wang, High-Performance Composite Membrane with Enriched CO₂-philic Groups and Improved Adhesion at the Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014) 6654–6663.
- [55] M.J. Yoo, K.H. Kim, J.H. Lee, T.W. Kim, C.W. Chung, Y.H. Cho, H.B. Park, Ultrathin gutter layer for high-performance thin-film composite membranes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science* 566 (2018) 336–345.
- [56] H. Z. Chen, Z. Thong, P. Li, T.S. Chung, High performance composite hollow fiber membranes for CO₂/H₂ and CO₂/N₂ separation. *International journal of hydrogen energy*, 39 (2014) 5043-5053, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.047>
- [57] Y. Wang, T. Hu, H. Li, G. Dong, W. Wong and V. Chen, Enhancing membrane permeability for CO₂ capture through blending commodity polymers with selected PEO and PEO-PDMS copolymers and composite hollow fibers. *Energy Procedia* 63 (2014) 202–209, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.021>
- [58] Y. Zhang, K. Sheng, Z. Wang, W. Wu, B. H. Yin, J. Zhu and Y. Zhang, Rational Design of MXene Hollow Fiber Membranes for Gas Separations. *Nano Letters* 23 (2023) 7, 2710–2718, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c00004>
- [59] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications, 3rd Edition*. ISBN: 978-1-118-35969-3 July 2012, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom. Figure 3.26.

- [60] M. Kattula, K. Ponnuru, L.X. Zhu, W.G. Jia, H.Q. Lin, E.P. Furlani, Designing ultrathin film composite membranes: the impact of a gutter layer. *Scientific Reports* 5 (2015) 15016, <https://doi.org/10.1038/srep15016>
- [61] M.J. Yoo, K.H. Kim, J.H. Lee, T.W. Kim, C.W. Chung, Y.H. Cho, H.B. Park, Ultrathin gutter layer for high-performance thin-film composite membranes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, Volume 566, (2018), Pages 336-345, ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.017>.
- [62] S. Fujikawa, M. Ariyoshi, R. Selyanchyn, T. Kunitake, Ultra-fast, Selective CO₂ Permeation by Free-standing Siloxane Nanomembranes. *Chemistry Letters*, 48(11) (2019) 1351-1354, <https://doi.org/10.1246/cl.190558>
- [63] M.J. Yoo, K.H. Kim, J.H. Lee, T.W. Kim, C.W. Chung, Y.H. Cho, H.B. Park, Ultrathin gutter layer for high-performance thin-film composite membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, Volume 566, (2018), Pages 336-345, ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.017>.
- [64] T. Li, Y. Pan, K.-V. Peinemann, Z. Lai, Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers. *Journal of Membrane Science*, 425/426 (2013) 235-242, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.006>
- [65] Resnick, Paul & Buck, Warren. Teflon® AF: A Family of Amorphous Fluoropolymers with Extraordinary Properties. *Fluoropolymers* 2 (2002). https://doi.org/10.1007/0-306-46919-7_2
- [66] T.S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, Volume 32, Issue 4, (2007), Pages 483-507, ISSN 0079-6700
- [67] P.D. Sutrisna, J. Hou, H. Li, Y. Zhang, V. Chen, Improved operational stability of Pebax-based gas separation membranes with ZIF-8: A comparative study of flat sheet and composite hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, Volume 524, (2017), Pages 266-279, ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.048>.
- [68] F. Dorosti, A. Alizadehdakhel, Fabrication and investigation of PEBAX/Fe-BTC, a high permeable and CO₂ selective mixed matrix membrane. *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 136, (2018), Pages 119-128, ISSN 0263-8762, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.029>.
- [69] D.S. Karousos, F. Chiesa, G.V. Theodorakopoulos, M. Bouroushian, E. P. Favvas, Rapid hollow fiber-coating device for thin film composite membrane preparation. *Review of Scientific Instruments* 95, (2024), 033906. <https://doi.org/10.1063/5.0176413>
- [70] R.W. Baker, K. Lokhandwala, Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol. 47(7), (2008) <https://doi.org/10.1021/ie071083w>
- [71] R. Giro, H. Hsu, A. Kishimoto, T. Hama, R. Neumann, B. Luan, S. Takeda, L. Hamada, M. Steiner, AI powered, automated discovery of polymer membranes for carbon capture. *npj Computational Materials*. 9. (2023) <https://doi.org/10.1038/s41524-023-01088-3>
- [72] E. Lasseguette, L. Fielder-Dunton, Q. Jian, M.-C. Ferrari, The Effect of Solution Casting Temperature and Ultrasound Treatment on PEBAX MH-1657/ZIF-8 Mixed Matrix Membranes Morphology and Performance. *Membranes* 12 (2022) 584, <https://doi.org/10.3390/membranes12060584>