



Μεμβράνες Διαχωρισμού Αερίων

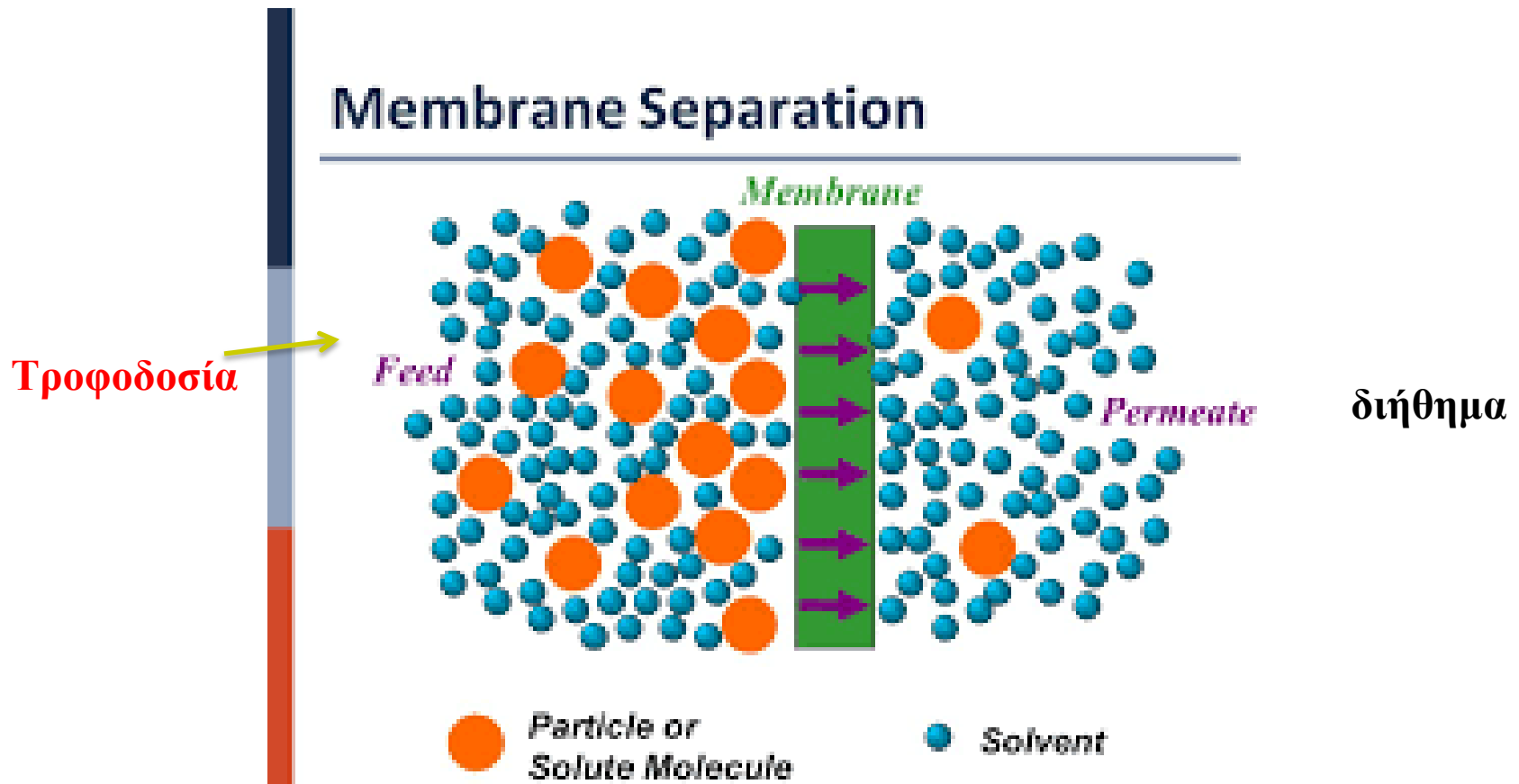
Μεμβράνες

• **Μεμβράνες:** υλικό σε λεπτό στρώμα ή στοιβάδα που παρεμβάλλεται ανάμεσα σε δύο ρευστές φάσεις (μίγματα ή διαλύματα) και το οποίο είναι διαπερατό από τα συστατικά των δύο φάσεων

• Κάθε συστατικό έχει διαφορετική ικανότητα διέλευσης μέσω της μεμβράνης όπου μπορούμε με την **επιβολή κατάλληλης κινητήριας δύναμης** (πχ. Πίεση) να επιτύχουμε την **μετακίνηση υλικού (μεταφορά μάζας) από τη μία φάση στην άλλη**

Μεμβράνες

Membrane Separation



Τεχνολογία μεμβρανών

- Δε χρησιμοποιεί άλλα υλικά για την πρόκληση του διαχωρισμού και επομένως είναι **φιλική προς το περιβάλλον**
- διενεργείται σε **ήπιες συνθήκες λειτουργίας**
- οι μεμβράνες διατίθενται από τους κατασκευαστές σε «στοιχεία» (modules), συνήθως σωληνοειδούς μορφής, τα οποία συναρμολογούνται και συνδέονται εύκολα μεταξύ τους, με συνέπεια να είναι εύκολη η επέκταση σε **μεγαλύτερη κλίμακα και υψηλότερες δυναμικότητες**
- είναι **ανταγωνιστική ως προς το κόστος** (πάγιο όσο και λειτουργικό)
- μπορεί να έχει **πολύ ικανοποιητική απόδοση** (σημαντικό βαθμό διαχωρισμού με μικρό αριθμό βαθμίδων)

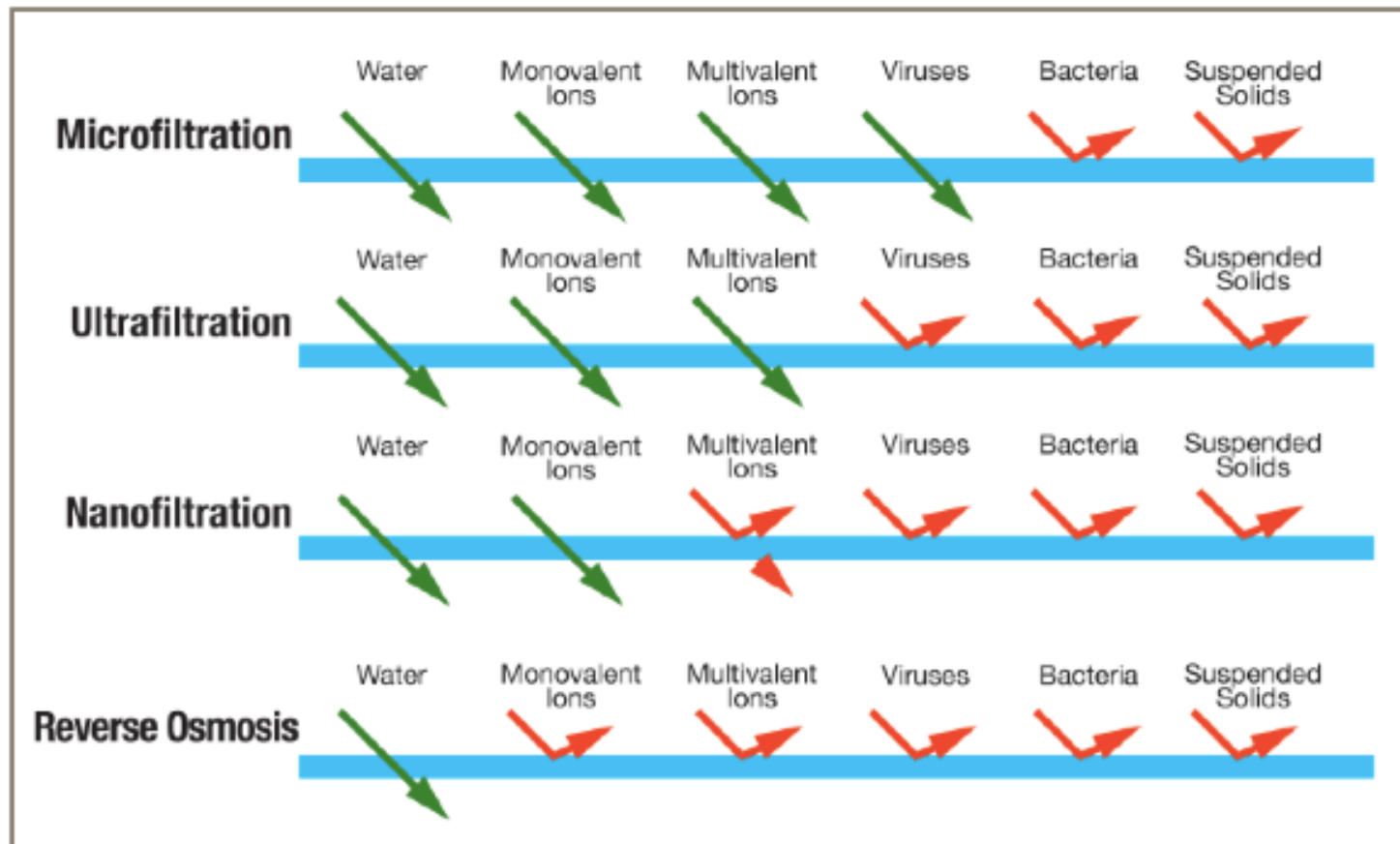
Διαχωρισμοί με μεμβράνες

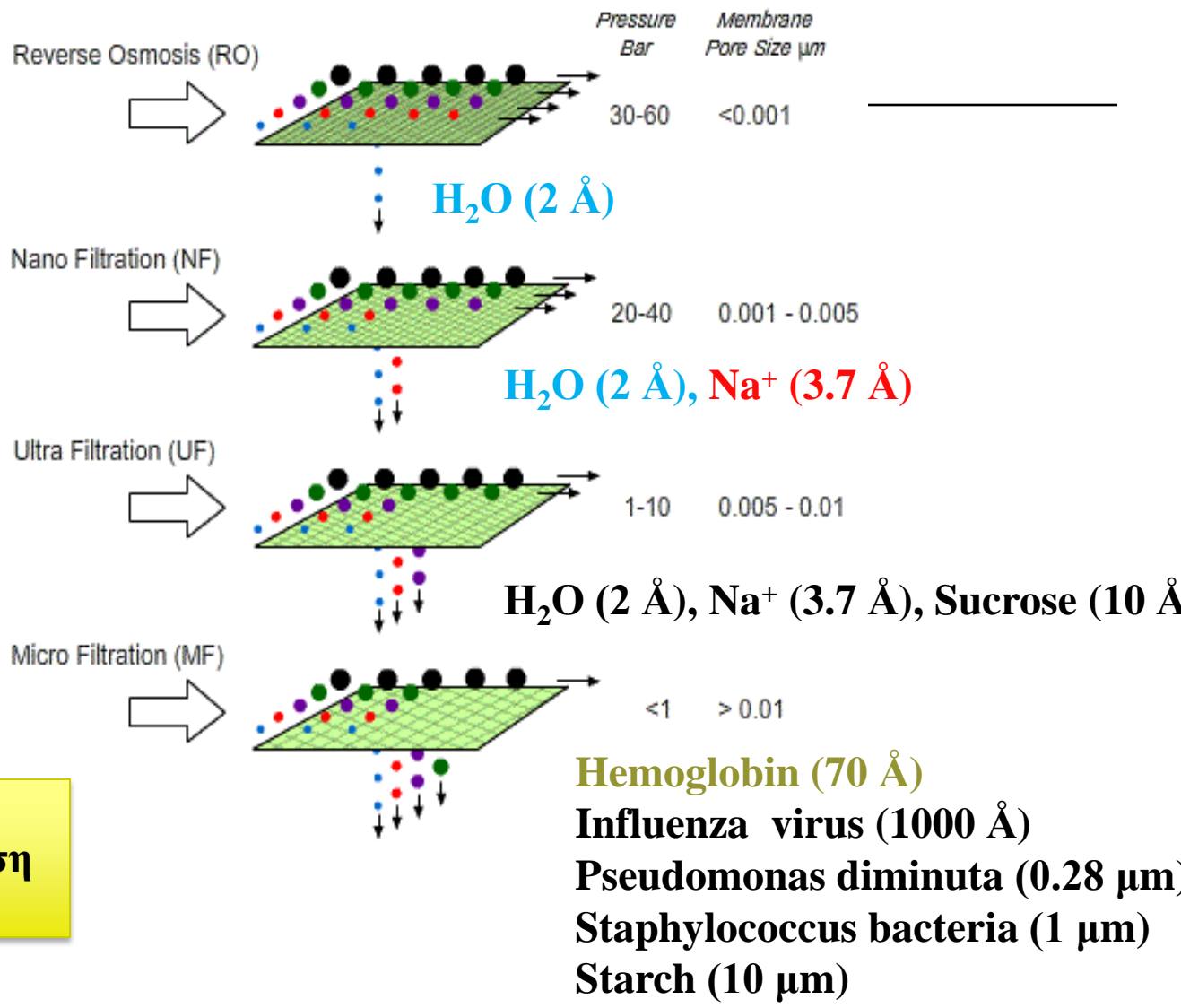
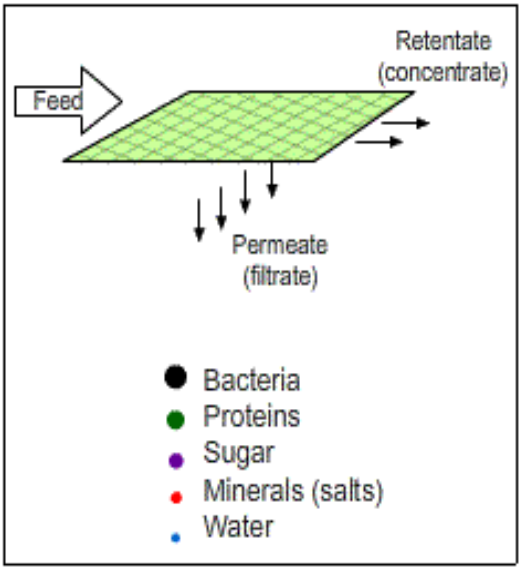
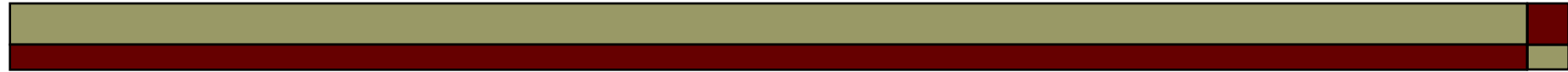
- Διαχωρισμοί αερίων μιγμάτων
- Διαχωρισμοί διαλυμένων στερεών από Υγρά

Διαχωρισμοί με μεμβράνες

- **Διαχωρισμοί διαλυμένων στερεών από Υγρά**
- **Αντίστροφη ώσμωση (reverse osmosis, RO): (διεργασία διαχωρισμού των διαλυτών συστατικών του νερού : αφαλάτωση υφάλμυρου νερού)**
- **Νανοδιήθηση (nanofiltration, NF): κυρίως για αποσκλήρυνση νερού**
- **Υπερδιήθηση (ultrafiltration, UF) : η μεμβράνη συγκρατεί μικρά ή μεγάλα σωματίδια 0,005-2 μm λόγω διαφοράς πίεσης (70-700 kPa). Χρησιμοποιείται για διαχωρισμό **πρωτεϊνών, κολλοειδών, ιών, ενδοτοξινών κτλ.****
- **Μικροδιήθηση (microfiltration, MF): απομακρύνονται σωματίδια 0,05-2 μm (π.χ. αιωρούμενα στερεά, βακτήρια) επιβάλλοντας σχετικά μικρή πίεση.**

Διαχωρισμοί με μεμβράνες

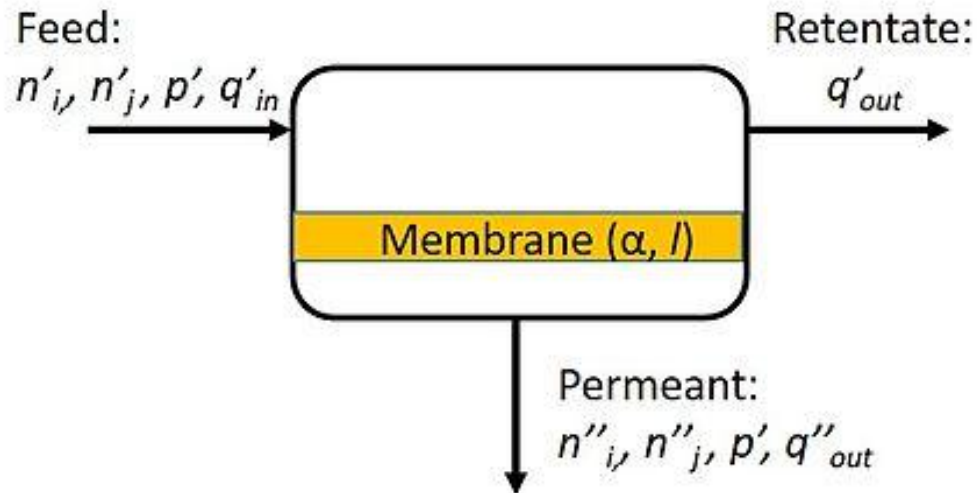




Κινητήριος δύναμη: Πίεση

Διαχωρισμός μιγμάτων αερίων με μεμβράνες

Ρεύμα τροφοδοσίας



Ρεύμα κατακράτησης

Ρεύμα διαχωρισμού (διήθημα)

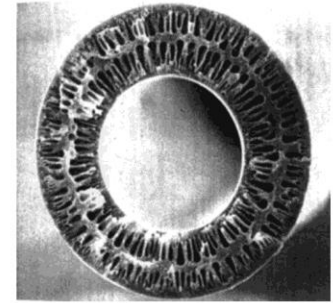
Διαχωρισμός μιγμάτων αερίων- Εφαρμογές

- Διαχωρισμός H_2 από CH_4
- Διαχωρισμός ατμοσφαιρικού αέρα (οξυγόνο, άζωτο και ενίοτε, αργό)
- Απομάκρυνση CO_2 και H_2S από το φυσικό αέριο
- Ανάκτηση He από το φυσικό αέριο
- Ρύθμιση του λόγου H_2 προς CO στο αέριο σύνθεσης
- Απομάκρυνση H_2 από την αμμωνία, (διαχ. N_2/H_2)
- Αφυδάτωση φυσικού αερίου και ατμοσφαιρικού αέρα
- Απομάκρυνση οργανικών ατμών από τον αέρα

Σε αυτούς, η τροφοδοσία είναι σε υψηλή πίεση, και περιέχει κάποιο συστατικό μικρού μοριακού βάρους (συνήθως κάτω από 50) που θα διαχωριστεί από άλλο, βαρύτερο συστατικό. Η άλλη πλευρά της μεμβράνης διατηρείται σε χαμηλή πίεση και η πτώση πίεσης φτάνει τα 20 με 40 bar.



Εισαγωγή



Hollow fiber cross section of $\varnothing \approx 1$ mm (Monsanto).

Χρήση μεμβρανών στον διαχωρισμό αερίων

- Η Monsanto (1980) έφερε την επανάσταση στις βιομηχανικές εφαρμογές με την χρήση των κοίλων ινών στοιχείων μεμβρανών για την ανάκτηση του υδρογόνου (διαχ. N_2/H_2) από μονάδες παραγωγής αμμωνίας.
- Οι συγκεκριμένες μεμβράνες αποτελούνται από ένα πολύ λεπτό πυκνό επάνω στρώμα (πάχος $<0,5$ mm) που υποστηρίζεται από ένα παχύτερο πορώδες υπόστρωμα, ως εκ τούτου, η ροή η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το πάχος της μεμβράνης μπορεί να αυξηθεί δραματικά.

ΒΑΣΙΚΗ ΑΡΧΗ

- Η κινητήρια δύναμη των μεμβρανών διαχωρισμού αερίων είναι η διαφορά των μερικών πιέσεων (συγκεντρώσεις) μεταξύ πλευράς τροφοδοσίας και διαχωρισμού



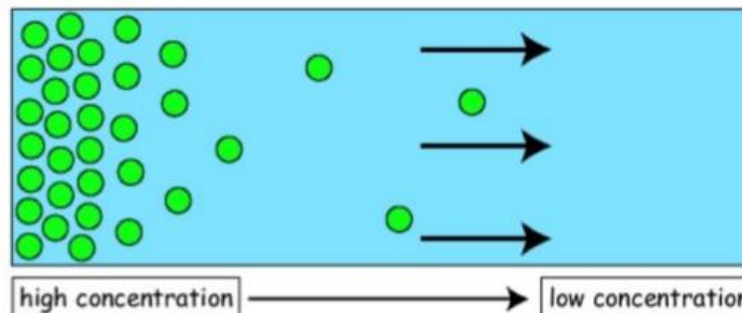
Διάχυση- μεταφορά μάζας

Η **διάχυση** είναι η κίνηση ενός μεμονομένου συστατικού μέσα σε ένα μίγμα κάτω από την επίδραση ενός φυσικού ερεθίσματος.

Η πιο κοινή αιτία διάχυσης είναι η ύπαρξη **διαβάθμισης συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού**.

Ως **διάχυση** χαρακτηρίζεται η τάση των μορίων μιας ουσίας να διασπείρονται από περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης προς τις περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης. Η τάση αυτή εκδηλώνεται με αντίστοιχη μετακίνηση των μορίων και **προς τις δύο κατευθύνσεις**, με μεγαλύτερο ρυθμό από τη περιοχή της υψηλότερης συγκέντρωσης. Κάποια στιγμή οι συγκεντρώσεις εξισώνονται, που όμως δεν εμποδίζει την μετακίνηση των μορίων που συνεχίζεται, αυτή τη φορά, με σταθερό ρυθμό.

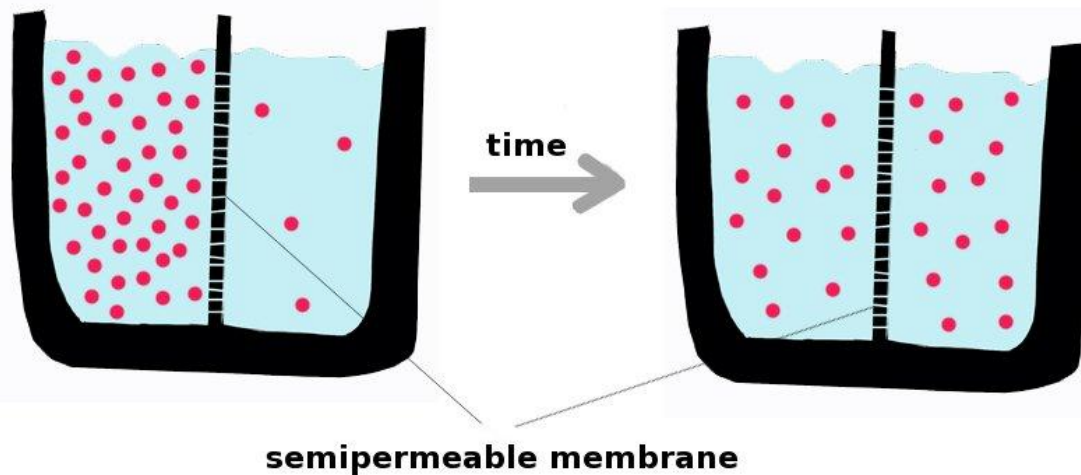
DIFFUSION



Διάχυση- μεταφορά μάζας

Διάχυση προκαλείται και από τη **διαβάθμιση της ενεργότητας**, όπως στην αντίστροφη ώσμωση, από τη **διαβάθμιση της πίεσης**, από τη **διαβάθμιση της θερμοκρασίας** ή από την **εφαρμογή μιας εξωτερικής δύναμης**, όπως σε μια φυγόκεντρη.

Στους διαχωρισμούς μεμβράνης η διάχυση λαμβάνει χώρα στις τρεις φάσεις: στα ρευστά και στις δυο πλευρές της μεμβράνης και μέσα στην ίδια τη μεμβράνη.



ημιπερατές μεμβράνες επιτρέπουν επιλεκτικά τη διέλευση ενός ή περισσότερων συστατικών του μίγματος, ενώ δυσκολεύουν τη διέλευση των υπολοίπων.

Διάχυση- μεταφορά μάζας

Ο **νόμος του Fick** δίνει την ροή μάζας δείγματος μέσω μιας περιοχής κάθετα προς την κατεύθυνση της ροής:

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx}$$

ροή του συστατικού i
($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$)

dc_i/dx είναι η κλίση συγκέντρωσης
για το συστατικό i προς το μήκος x
($\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ m})$)

συντελεστής διάχυσης (m^2/s)

Ροή μάζας λόγω διάχυσης που προκαλείται από την διαβάθμιση της συγκέντρωσης

Μηχανισμός μεταφοράς

- **Πυκνές πολυμερικές μεμβράνες**
 - Μηχανισμός διάλυσης-διάχυσης
 - Μηχανισμός διευκολυνόμενης μεταφοράς
- **Μικροπορώδεις μεμβράνες**
 - *Το μέσο μέγεθος των πόρων και η κατανομή μεγέθους, είναι πολύ σημαντικά, καθώς αποτελούν ένδειξη του μηχανισμού μεταφοράς που επικρατεί για ένα δεδομένο μίγμα αερίων.*
 - **Διάχυση Knudsen**
 - **Μοριακό κοσκίνισμα (Molecular sieving)**
 - **Επιλεκτική διαδρομή ροής στην επιφάνεια (selective surface flow)**

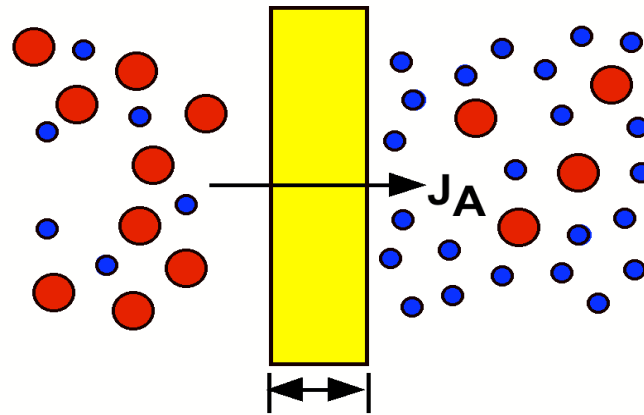
Μηχανισμός Διάλυσης Διάχυσης

Upstream pressure

Downstream pressure

p_{feed}

p_{perm}



Membrane thickness

l

$p_{\text{feed}} > p_{\text{perm}}$

● Component A

● Component B

• Διάχυση λόγω διαβάθμισης της πίεσης

- (1) Sorption on upstream side
- (2) Diffusion down partial pressure gradient
- (3) Desorption on downstream side

Μηχανισμός διάλυσης-διάχυσης

Ο νόμος του Fick δίνει την ροή μάζας δείγματος μέσω μιας περιοχής κάθετα προς την κατεύθυνση της ροής:

dc_i/dx είναι η κλίση συγκέντρωσης για το συστατικό i προς το μήκος x ($\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ m})$)

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx}$$

ροή του συστατικού i
($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$)

συντελεστής διάχυσης (m^2/s)

Ο νόμος του Fick σε μεμβράνες

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx}$$

$$S = \frac{C}{p}$$

Μερική πίεση αερίου
στην μεμβράνη

$x = l$ (πάχος μεμβράνης)

$$J_i = P_i \frac{\Delta p}{l}$$

$$P = D \cdot S$$

$$J_i = P_i \frac{\Delta p}{l}$$

Δp_i : Είναι η διαφορά μερικών πιέσεων δείγματος «i» κατά μήκος της μεμβράνης και μετράται σε pascal ή bar.

Η ροή (J_i) διαμέσου της μεμβράνης είναι ανάλογη προς τη διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης και αντιστρόφως ανάλογη προς το πάχος της μεμβράνης.

$$\text{Permeability (P)} = \text{Permeance} \times l$$

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p} \times l \quad \Rightarrow \quad \frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{\Delta p_i}$$

Permeance : [mol / (m² Pa s)]

Permeance : [m³ (STP) / (m² bar h)]

Διαπερατότητα \Rightarrow $P = D \cdot S$

(4.5)

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s cm Hg}$$

Μηχανισμός διάλυσης-διάχυσης

Ο «ιδανικός» παράγοντας διαχωρισμού, a^* (Εξίσωση 4.3), μπορεί να εκφραστεί ως ο λόγος των διαπερατοτήτων των καθαρών αερίων για τα μεμονωμένα συστατικά i και j .

Εκλεκτικότητα



$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j}$$

(4.3)

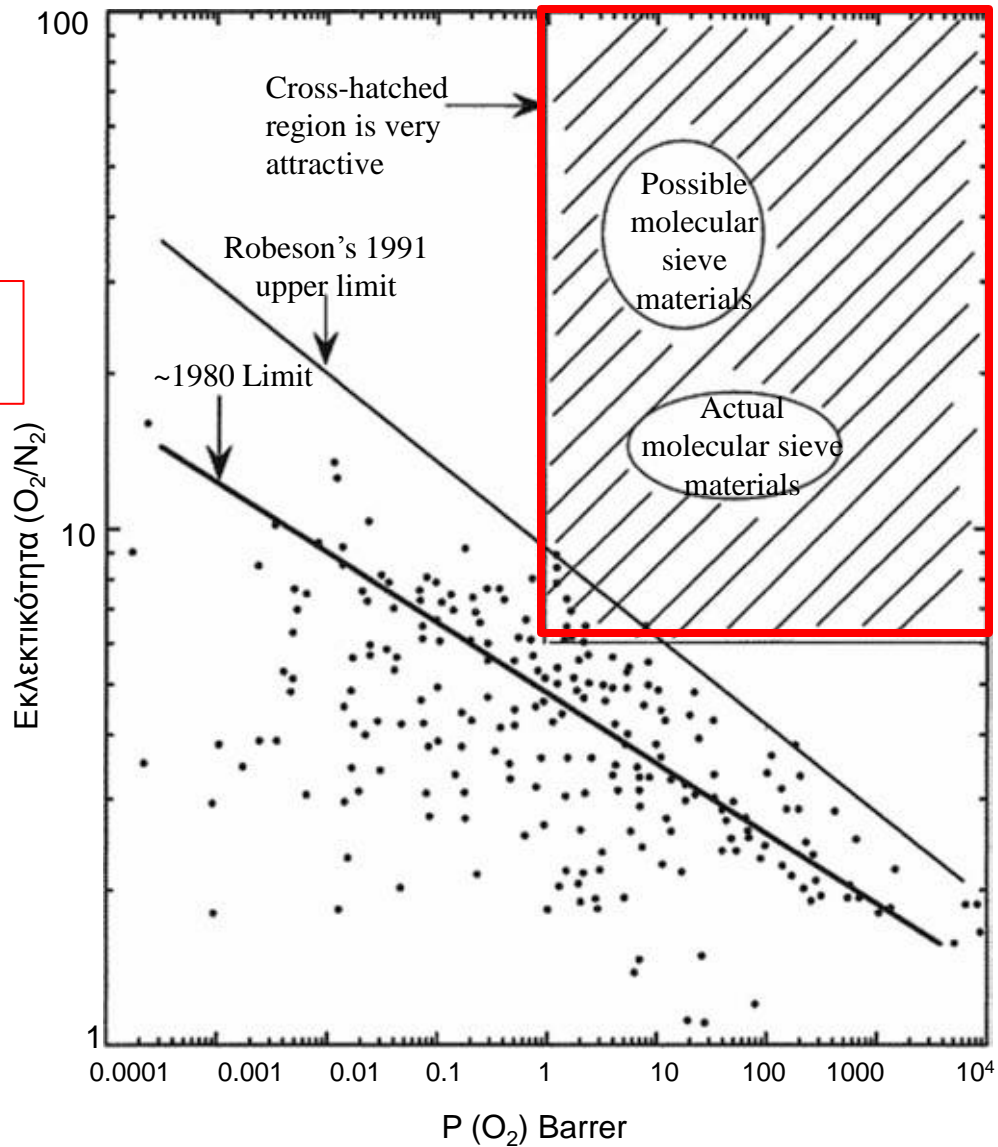
Ο συντελεστής διαχωρισμού για αέρια σε μίγμα a_{ij} (Εξίσωση 4.4) εκφράζεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην τροφοδοσία (x) και το διήθημα (y), αντίστοιχα:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j}$$

(4.4)

Διάγραμμα Robeson

$$P_i = k \alpha_{ij}^n$$



Σχήμα 4.1 Γραφική παράσταση της εκλεκτικότητας για το ζεύγος αερίου O_2-N_2 συναρτήσει της διαπερατότητας O_2 . Οι ιδιότητες των υλικών, όπως τα μοριακά κόσκινα και οι σύνθετες (mixed matrix) μεμβράνες αναμένεται να εντοπιστούν στην επάνω δεξιά γωνία (διαγραμμισμένη περιοχή; Τροποποιημένο διάγραμμα Robeson). (Singh A, Koros WJ, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1231, 1996. With permission).

Μηχανισμός Διάλυσης Διάχυσης

$$P = D \cdot S$$

(4.5)



Διάλυση και διάχυση καθορίζουν την διαπερατότητα

Solubility: S, Diffusion: D

Η θερμοδυναμική παράμετρος, S, δίνει την κανονικοποιημένη πίεση του προσροφημένου αερίου στην μεμβράνη, υπό συνθήκες ισορροπίας. Η παράμετρος αυτή είναι συνήθως πολύ χαμηλή για τα αέρια στα πολυμερή.

$$S = \frac{C}{p}$$

Νόμος Henry

η διαλυτότητα είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση

Εξαρτάται

- **Φυσικές ιδιότητες του αερίου (ιδανικό, μη ιδανικό)**
- **Κατάσταση του πολυμερούς (υαλώδη ή ελαστική)**

Μηχανισμός Διάλυσης Διάχυσης

Πίνακας 4.1: Διαπερατότητες (P) και Εκλεκτικότητες (α) για διάφορα ζεύγη αερίων σε πολυμερή που βρίσκονται στην ελαστική (PDMS) και υαλώδη (PC) κατάσταση.

Polymer	T (°C)	P_{He} (Barrer)	$\alpha_{\text{He}/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{He}/\text{C}_2\text{H}_4}$	P_{CO_2} (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2}/\text{CH}_4$	$\alpha_{\text{CO}_2}/\text{C}_2\text{H}_4$	P_{O_2} (Barrer)	$\alpha_{\text{O}_2}/\text{N}_2$
PDMS	35	561	0.41	0.15	4550	3.37	1.19	933	2.12
PC	35	14	50	33.7	6.5	23.2	14.6	1.48	5.12

Source: From Table of units, *J. Membr. Sci.*, 2, 237, 2004; Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J., *J. Polym. Sci. PartB Polym. Phys.*, 25, 1263, 1987; Koros W.J., Chan A.H., Paul D.R., *J. Membr. Sci.*, 2, 165, 1977; Jordan S.M., The effects of carbon dioxide exposure on permeability behaviour of silicone rubber and glassy polycarbonates. PhD dissertation, University of Texas at Austin, Austin, TX, 1988.

Note: 1 Barrer = $7.52 \times 10^{-15} \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{mm}^2 \text{ s kPa}$.

Κατάσταση πολυμερούς (T_g)

- $T > T_g$ το πολυμερές βρίσκεται στην ελαστική κατάσταση,
- $T < T_g$ στην υαλώδη κατάσταση.

Τα πολυμερή στην υαλώδη κατάσταση εμφανίζουν περιορισμένες κινήσεις των μοριακών αλυσίδων και είναι συνεπώς σε θέση να διακρίνουν πιο αποτελεσματικά μικρές διαφορές σε μοριακές διαστάσεις. Εμφανίζουν αυξημένη εκλεκτικότητα κινήσεων σε σύγκριση με τα ελαστικά πολυμερή.

- **κρυσταλλικότητα** σε ένα πολυμερές θα περιορίσει επίσης τη μεταφορά του αερίου.

Μηχανισμός Διάλυσης Διάχυσης

- Στα υαλώδη πολυμερή κυριαρχεί η κινητική παράμετρος, δηλαδή το D , συντελεστής διάχυσης (diffusion coefficient) **(η διαπερατότητα ελέγχεται από την ικανότητα διάχυσης)**



- Μικρά μόρια θα διαχυθούν πιο εύκολα μέσα από τον σταθερό ελεύθερο όγκο του πολυμερούς από ότι τα μεγάλα

- Στα ελαστικά πολυμερή κυριαρχεί η θερμοδυναμική παράμετρος, δηλαδή το S (solubility) **(η διαπερατότητα ελέγχεται από την διαλυτότητα)**

- Μεγάλα μόρια εμφανίζουν μεγαλύτερη «συγγένεια» με το πολυμερές, κατά συνέπεια μεγαλύτερη διαλυτότητα. Π.χ. στον διαχωρισμό του μεθανίου από άλλα συστατικά του φυσικού αερίου, τότε τα βαρύτερα αλκάνια εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα (λόγω αυξημένης συμπίεστικότητας) η οποία υπεραντισταθμίζεται από την βραδύτερη διάχυση διαμέσου του μεταβαλλόμενου ελεύθερου όγκου του πολυμερούς

Μηχανισμός Διάλυσης Διάχυσης

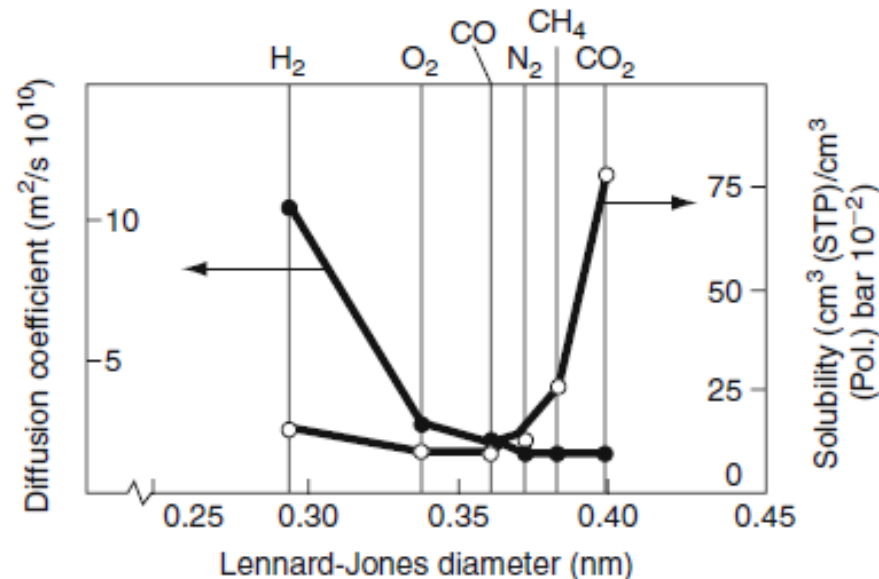
Η ικανότητα διάχυσης, D (βλέπε Εξίσωση 4.5), είναι μια κινητική παράμετρος, και εξαρτάται από

- γεωμετρία του πολυμερούς
- κατάσταση πολυμερούς
 - υαλώδης
 - ελαστική
 - διογκωμένη

Ένα μικρό μόριο θα διαχυθεί πιο εύκολα μέσα από ένα πολυμερές σε σχέση με ένα μεγαλύτερο. Ωστόσο, τα μεγάλα μόρια έχουν την ικανότητα να διογκώνουν το πολυμερές, ως εκ τούτου προκύπτουν μεγάλοι συντελεστές διάχυσης και παρατηρείται «αντίστροφη εκλεκτικότητα».

- **Μοριακό μέγεθος**
- **δομή πολυμερούς**
- **Κατάσταση πολυμερούς**

Παράγοντες που επηρεάζουν την μεταφορά



Σχήμα 4.3 Διαλυτότητα και Διάχυση διαφόρων αερίων σε φυσικό καουτσούκ. (From Baker R.W., Blume I., Chemtech., 16, 232, 1986. With permission.)

Διάχυση Knudsen

Διάχυση Knudsen

- Μικροπορώδη ανόργανη μεμβράνη
- Μέσα από μικροσκοπικές οπές σε μια πυκνή πολυμερική μεμβράνη
- Σε σύνθετη (mixed matrix) μεμβράνη με ανεπαρκή προσκόλληση μεταξύ των φάσεων

• Η ροή Knudsen χαρακτηρίζεται από την μέση ελεύθερη διαδρομή (l) των μορίων, η οποία είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος των πόρων, και ως εκ τούτου οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων και των τοιχωμάτων των πόρων είναι πιο συχνές από τις διαμοριακές συγκρούσεις. ($d_p > 20 \text{ \AA}$) Η κλασική εξίσωση Knudsen για τη διάχυση ενός αερίου είναι:

$$D_{Kn} = \frac{d_p}{3} \bar{v}_A = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} = 48.5 d_p \sqrt{\frac{T}{M_A}}$$

όπου

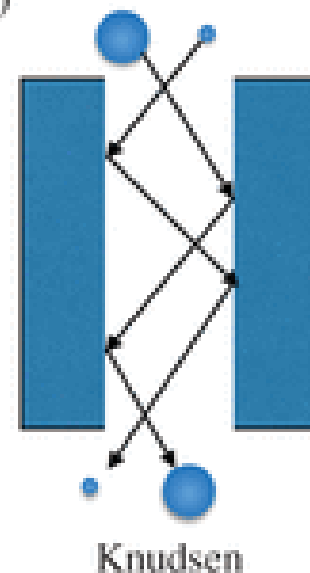
d_p = μέση διάμετρος πόρων (m)

\bar{v}_A = μέση μοριακή ταχύτητα (m/s)

M_A = μοριακό βάρος του αερίου συστατικού A (g/mol)

T = θερμοκρασία (K)

(b)



διάχυση Knudsen, η τετραγωνική ρίζα του αντίστροφου λόγου των μοριακών βαρών θα δώσει τον παράγοντα διαχωρισμού.

Μοριακό Κοσκίνισμα

Μοριακό κοσκίνισμα είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς όταν το μέγεθος των πόρων είναι συγκρίσιμο με τις μοριακές διαστάσεις, 3–5 Å. Έτσι, το μικρότερα μόρια θα διαπερνούν, ενώ τα μεγαλύτερα όχι. Οι διαστάσεις ενός μορίου συνήθως περιγράφονται είτε μέσω της ακτίνας Lennard-Jones ή μέσω της ακτίνας Van der Waals. Για τον διαχωρισμό με μοριακό κοσκίνισμα, ο παράγοντας μοριακό μέγεθος θα πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη.

Η εκλεκτικότητα ρόφησης έχει μικρή επίδραση στο διαχωρισμό όταν πρόκειται για μοριακό κοσκίνισμα. Ένας τύπος της εξίσωσης Arrhenius εξακολουθεί να ισχύει, ωστόσο σημαντικός είναι ο προ-εκθετικός όρος, D_0 . Από τη θεωρία μεταβατικής κατάστασης ο παράγοντας αυτός μπορεί να εκφραστεί από την Εξίσωση 4.15:

$$D_0 = e\lambda^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{S_{a,d}}{R}\right)$$

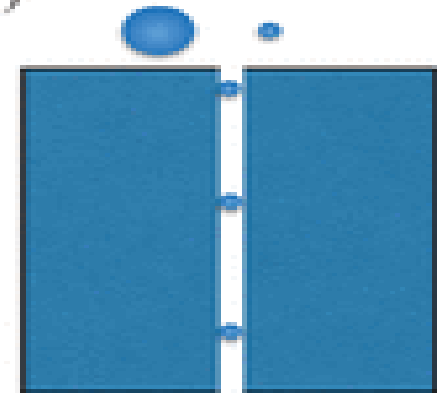
όπου

k και h είναι οι σταθερές Boltzmann και Planck, αντίστοιχα

$S_{a,d}$ είναι η εντροπία ενεργοποίησης για την διάχυση

$e = g_d d_p$

(d)



molecular sieving
(activated)

Μοριακό Κοσκίνισμα

Στο μοριακό κοσκίνισμα μία αλλαγή στην εντροπία θα έχει σημαντική επίδραση στην εκλεκτικότητα.

Η ροή περιγράφεται στην Εξίσωση 4.16, όπου $E_{a,MS}$ είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση στο μέσο.

$$J_a = \frac{\Delta p}{RTl} D_0 \exp\left(\frac{-E_{a,MS}}{RT}\right) \quad (4.16)$$

Η εκλεκτικότητα του διαχωρισμού θα μειωθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του αυξημένου ρυθμού διάχυσης των συστατικών που διαπερνούν, και η ρόφηση θα είναι ήσσονος σημασίας.

Επιλεκτική Διαδρομή Ροής στην Επιφάνεια (Selective Surface Flow- SSF)

Η επιλεκτική διαδρομή ροής στην επιφάνεια σχετίζεται, όπως και η διάχυση Knudsen, με την μεταφορά μέσα από μικροπορώδεις μεμβράνες, από ανόργανα συνήθως υλικά.

Η επικρατέστερη αναφέρει ότι ο συντελεστής διάχυσης της επιφάνειας θα επηρεάζεται από έναν αριθμό παραγόντων, όπως η ομοιογένεια της επιφάνειας, η θερμοκρασία έναντι της ενθαλπίας προσρόφησης, και η συγκέντρωση της επιφάνειας, c_s .

Η ακόλουθη εξίσωση χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει αν η επιφάνεια μεταφοράς κυριαρχείται από το μοντέλο 2D-αερίου:

$$q/RT < 1/a \quad (4.12)$$

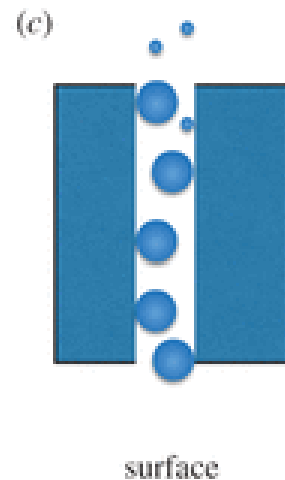
όπου

q είναι η ενθαλπία προσρόφησης (J/mol)

a is an energy fraction factor

Το φράγμα ενέργειας της επιφανειακής μετανάστευσης, E , προσδιορίζεται από εξίσωση:

$$E = aq \quad (4.13)$$



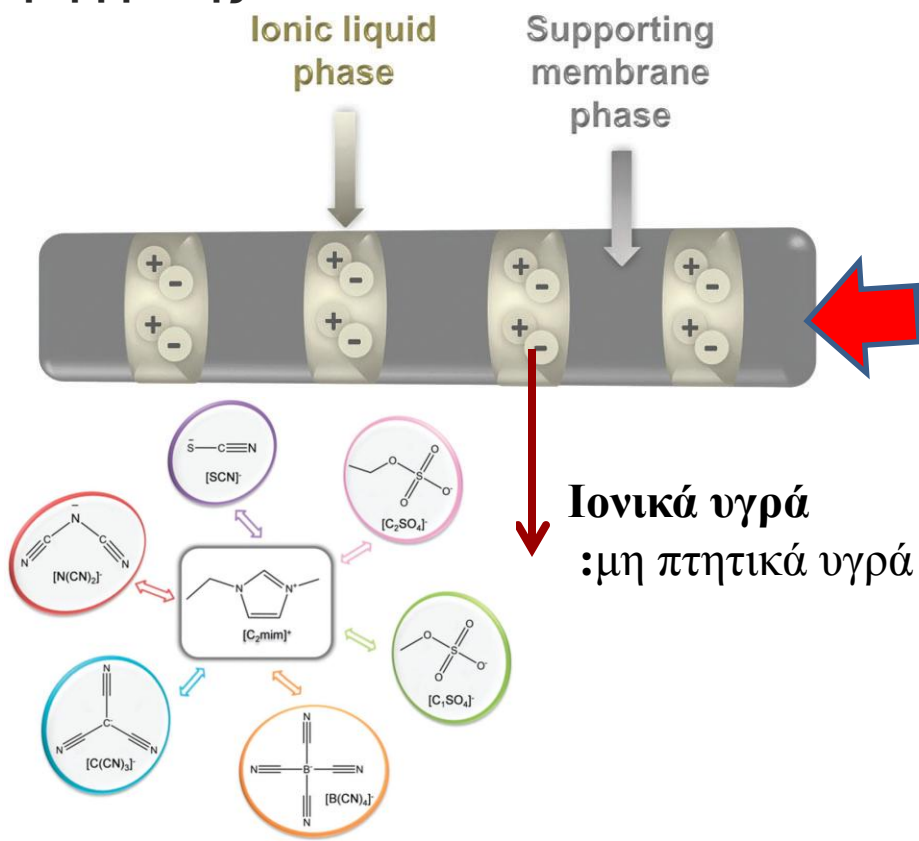
Κυρίαρχο ρόλο στη διάχυση παίζει

• Η εκλεκτική προσρόφηση των μεγαλύτερων μορίων στην επιφάνεια των πόρων

➡ $\uparrow T_c$ ➡ Αύξηση της συμπιεστότητας | Μεγαλύτερα μόρια ➡ \uparrow συμπιεστότητας

Διευκολυνόμενη Μεταφορά

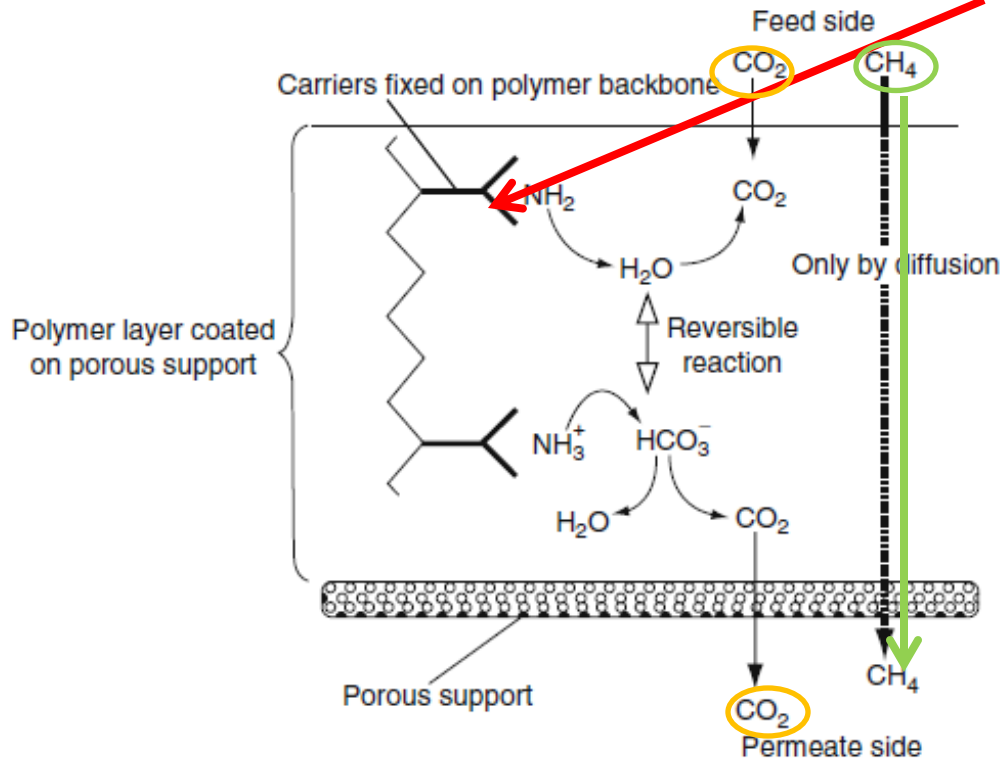
Η διευκολυνόμενη μεταφορά υποδεικνύει ότι ένας φορέας, εισάγεται στην μεμβράνη. Αυτός ο φορέας θα είναι επιλεκτικός για ένα συγκεκριμένο συστατικό του αερίου και θα ενισχύσει τη μεταφορά αυτού του συστατικού μέσω της μεμβράνης.



Το βασικό χαρακτηριστικό της διευκολυνόμενης μεταφοράς είναι ότι λαμβάνει χώρα μια αντιστρεπτή χημική αντίδραση ή συμπλοκοποίηση του φορέα σε συνδυασμό με τη διάχυση

Διευκολυνόμενη Μεταφορά

Ο φορέας (NH₂ ομάδες) είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένος στον πολυμερικό σκελετό

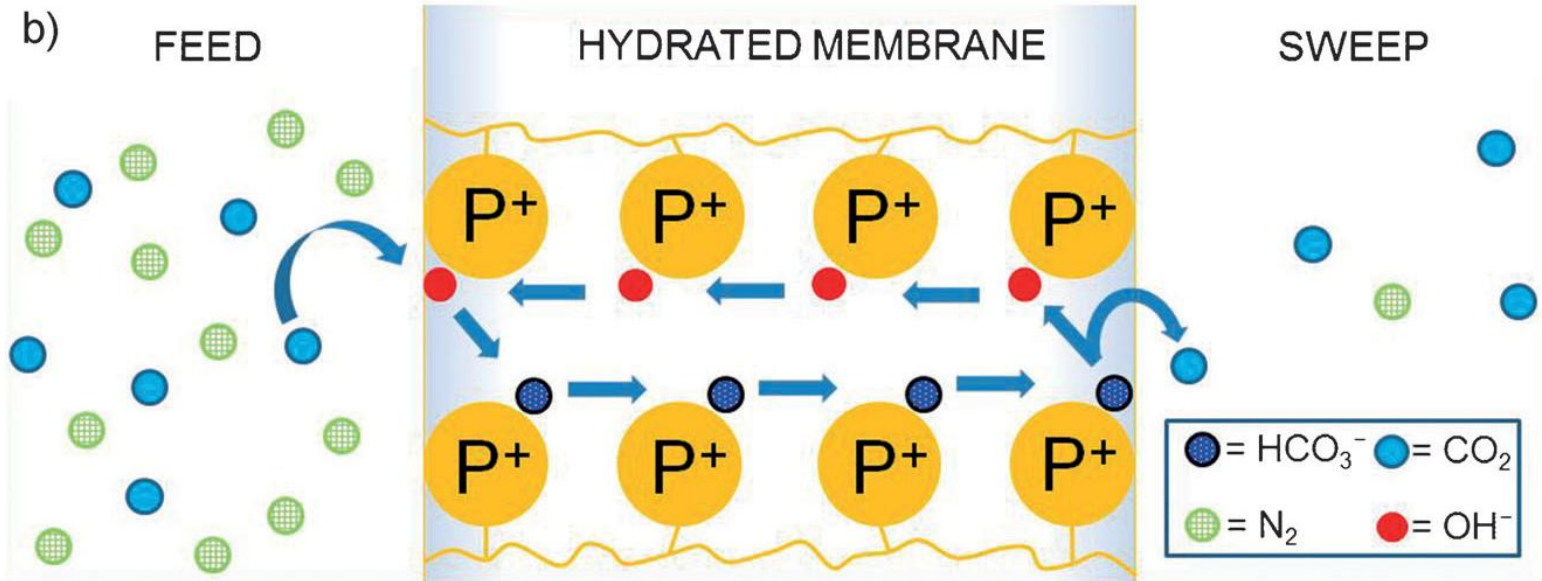


Εκλεκτικός διαχωρισμός CO₂/CH₄



Σχήμα 4.4 Ένας προτεινόμενος μηχανισμός διευκολυνόμενης μεταφοράς του CO₂ σε μια μεμβράνη FSC. (From Kim T.J., Hägg M.B., J. Pol. Sci. Part B Polym. Phys., 42, 4326, 2004. With permission.)

Διευκολυνόμενη Μεταφορά

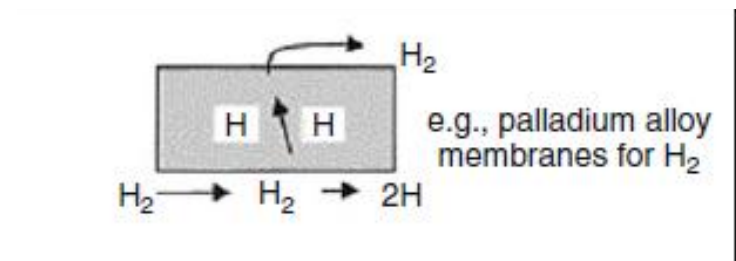
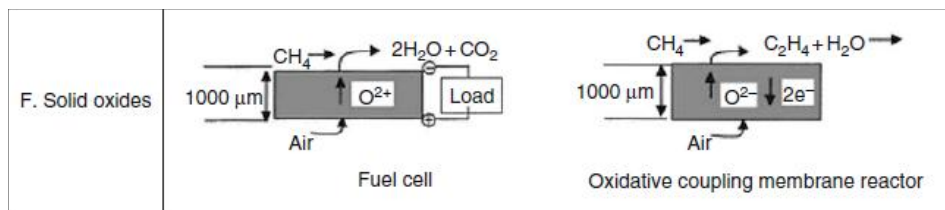


Μεταφορά Αγωγής Ιόντων (Ion-Conductive Transport)

Υπάρχουν δύο κατηγορίες μεμβρανών αγωγής ιόντων και χρησιμοποιούνται στον διαχωρισμό αερίου:

- Οι μεμβράνες παλλαδίου που άγουν πρωτόνια (H^+), οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον σε συνδυασμό με τα κελιά καυσίμου
- Οι ανόργανες μεμβράνες που άγουν ιόντα οξυγόνου (O^{2-}), συνήθως οξειδία τύπου περοβσκίτη.

Και τα δύο είδη είναι κατάλληλα για διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας/υψηλής πίεσης, και ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι η 100% εκλεκτικότητα H_2 και O_2 , αντίστοιχα.



Υλικά Μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στον Διαχωρισμό Αερίων

Η επιλογή της κατάλληλης μεμβράνης για ένα δεδομένο σύστημα διαχωρισμού αερίων αποτελεί πρόκληση, καθώς τα κριτήρια είναι αρκετά περίπλοκα.

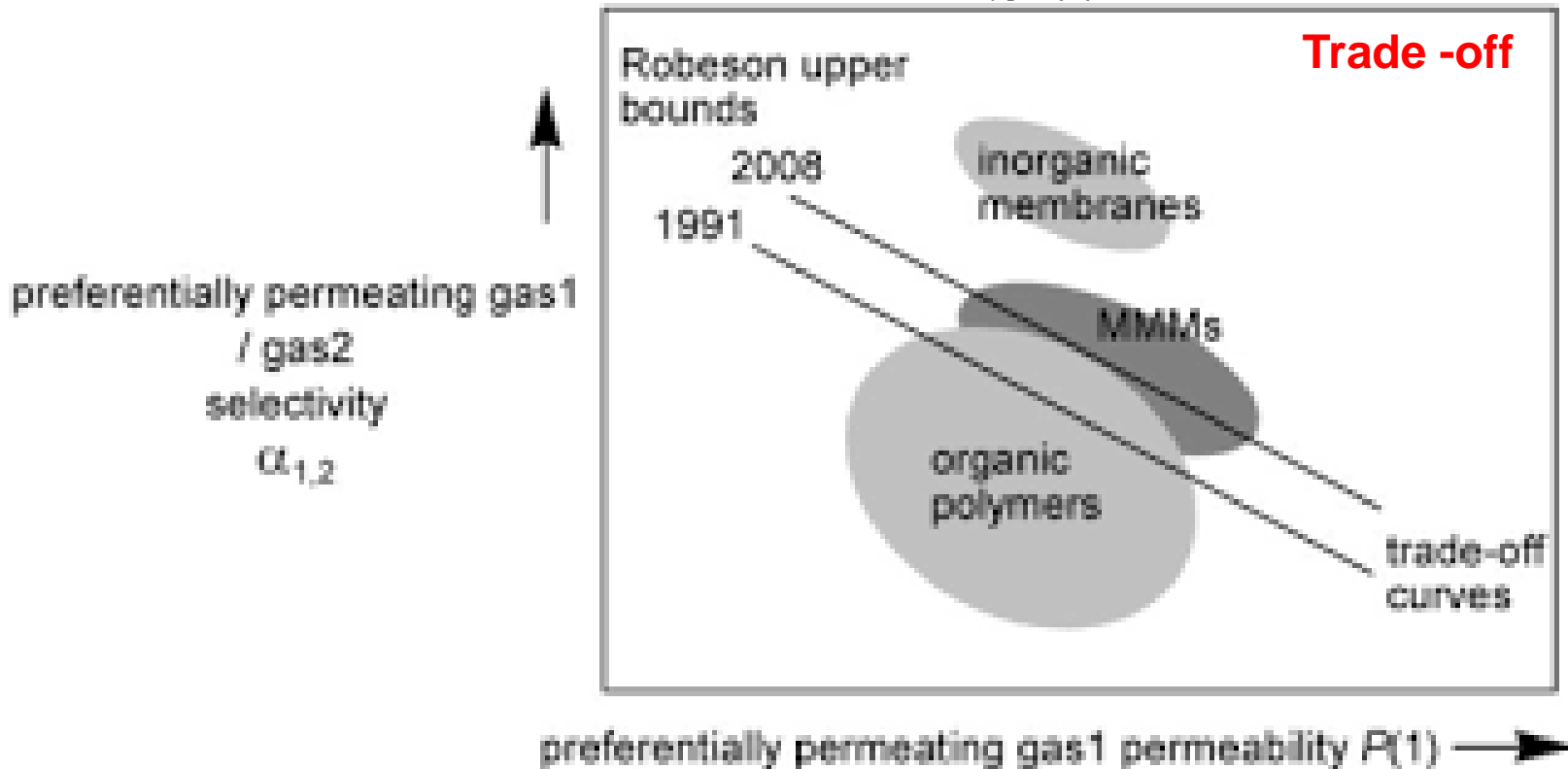
Επιθυμητά χαρακτηριστικά

- **Υψηλή εκλεκτικότητα και διαπερατότητα**
- Μηχανική αντοχή
- σταθερότητα με το χρόνο (διατήριση της απόδοσης)
- **Δυνατότητα σχηματισμού πολύ λεπτών υμενίων**
- Θερμική και χημική σταθερότητα
- **Κόστος μεμβράνης**

Υλικά Μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στον Διαχωρισμό Αερίων

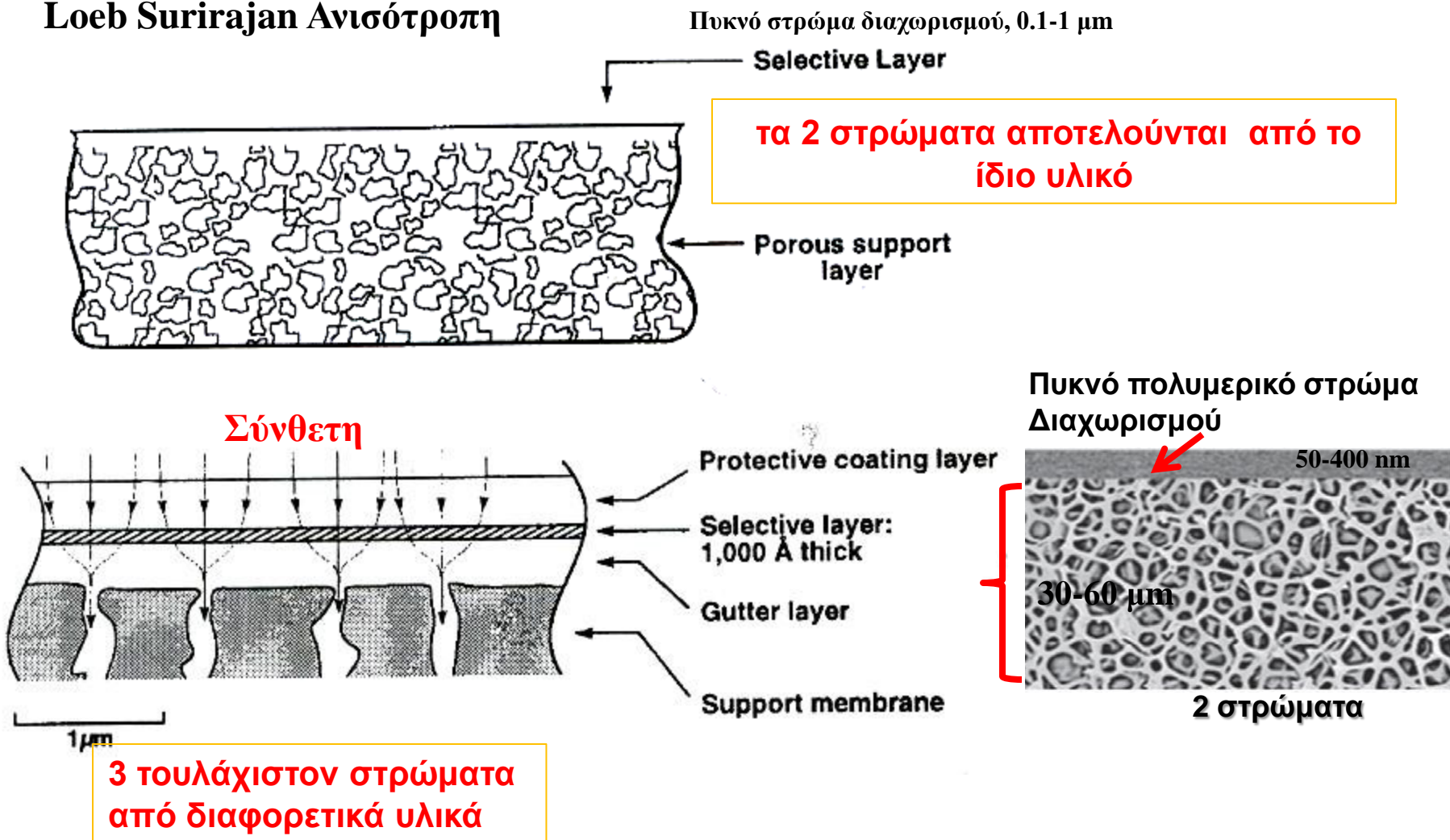
- Πολυμερή
- Ανόργανες μεμβράνες
- Μεμβράνες μικτής πολυμερικής μήτρας (MMMs) (ανόργανα σωματίδια διεσπαρμένα σε πολυμερική μήτρα)

Διάγραμμα Robeson



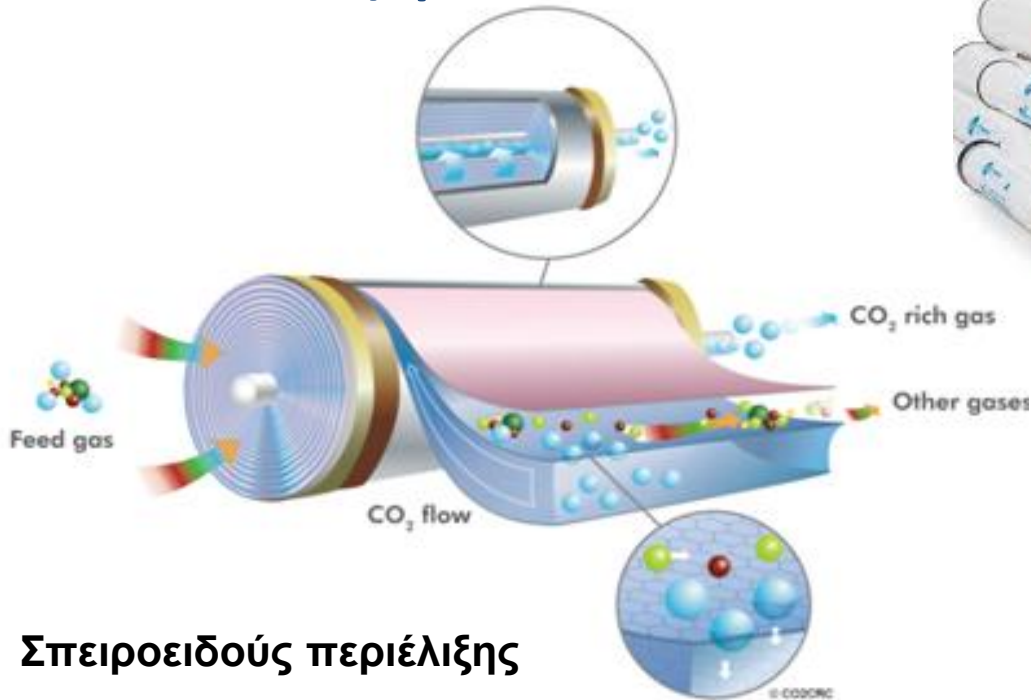
Κατασκευή ασύμμετρων μεμβρανών

Loeb Surirajan Ανισότροπη



Διατάξεις μεμβρανών

- Hollow fibres -Κοίλες ίνες
- Σπειροειδούς περιέλιξης- spiral wound
- Επίπεδες- plate and frame



Spiral wound membrane elements

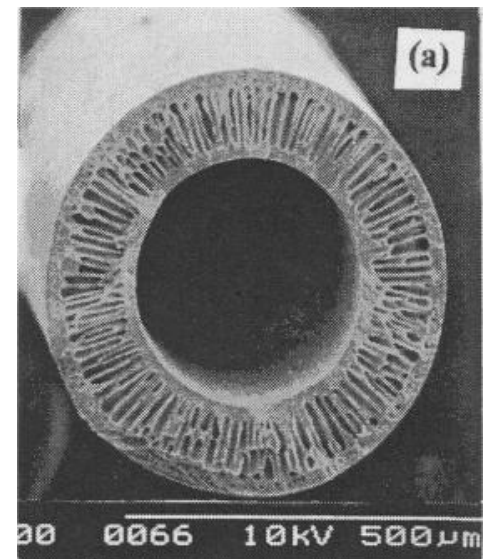
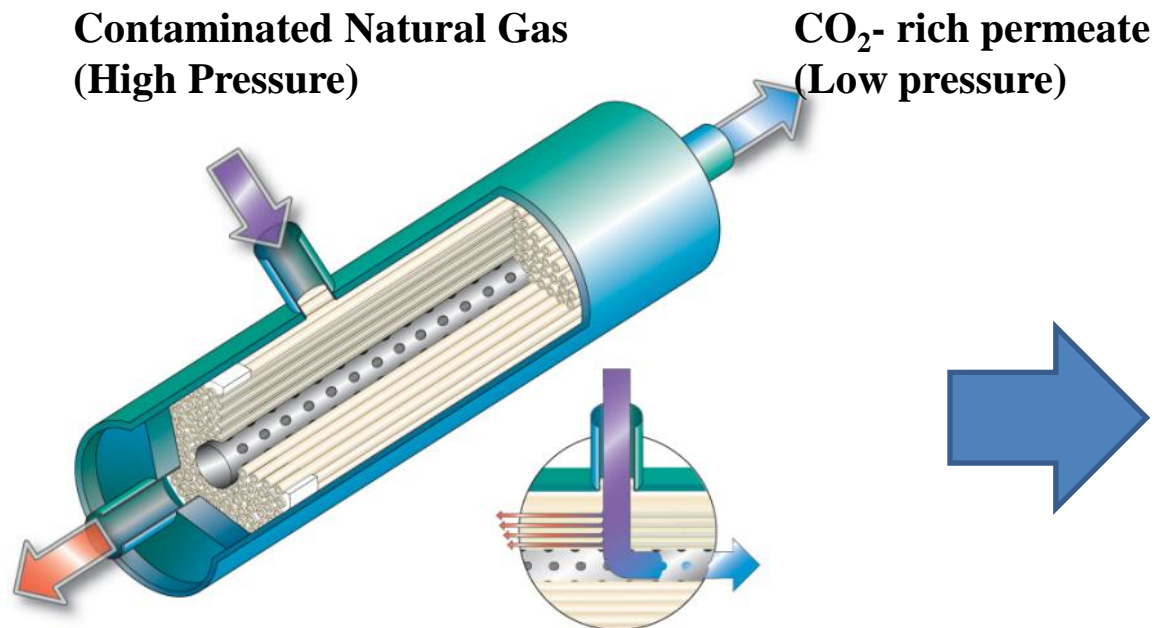
Σπειροειδούς περιέλιξης

- Τα επίπεδα φύλλα της μεμβράνης τυλίγονται μεταξύ τους σπειροειδώς (όπως το αλουμινόχαρτο) και τοποθετούνται σε ένα πιεστικό δοχείο.
- Μεταξύ των φύλλων μεσολαβούν διαχωριστήρες για τη διέλευση της τροφοδοσίας και του διηθήματος.

Διατάξεις μεμβρανών

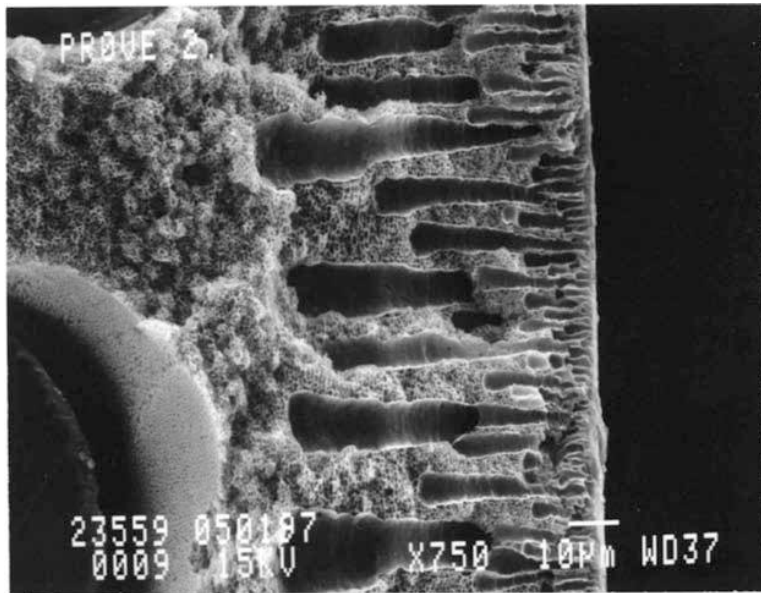
Κοίλες ίνες

- Η μεμβράνη σχηματίζεται από τριχοειδείς σωλήνες εσωτερικής διαμέτρου 0,2-1,5mm που συνδέονται παράλληλα η μία στην άλλη σε ένα πιεστικό δοχείο και έχουν το εκλεκτικό στρώμα στο εξωτερικό τους.
- Η τροφοδοσία εισέρχεται στο δοχείο και το διήθημα συγκεντρώνεται στο εσωτερικό των ινών και φεύγει από το ένα ανοιχτό άκρο τους.



**Upgraded Natural gas
(High Pressure)**

Πολυμερικές Μεμβράνες



Σχήμα 4.5 Φωτογραφία SEM μιας τυπικής σύνθετης μεμβράνης που αποτελείται από υπόστρωμα PP και ένα εκλεκτικό στρώμα PDMS.

Επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση διαχωρισμού

- μοριακή δομή
- θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g)
- Κρυσταλλικότητα
- βαθμός διασύνδεσης
- αντοχή σε σχέση με την πιθανή υποβάθμιση ή απώλεια της απόδοσης.

Ο βασικός μηχανισμός μεταφοράς μέσω μιας πολυμερικής μεμβράνης είναι η διάλυση- διάχυση

Πολυμερικές Μεμβράνες

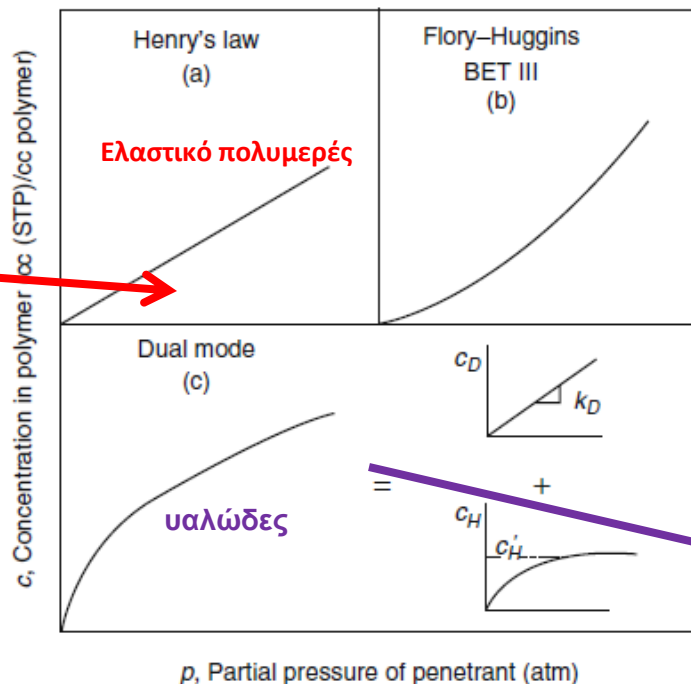
Υπάρχει μια θεμελιώδης διαφορά στην διεργασία ρόφησης ενός ελαστικού πολυμερούς και ένα υαλώδους πολυμερούς.

Ενώ η ρόφηση σε ένα ελαστικό πολυμερές ακολουθεί το νόμο του Henry και είναι παρόμοια με ρόφηση διείσδυσης σε υγρά χαμηλού μοριακού βάρους, η ρόφηση σε υαλώδη πολυμερή περιγράφεται από πολύπλοκες ισόθερμες ρόφησης που σχετίζονται με τον μη χαλαρό (**unrelaxed**) όγκο που είναι εγκλωβισμένος σε αυτά τα υλικά.

$$S = \frac{C}{p}$$

Νόμος Henry

η διαλυτότητα είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση



Langmuir

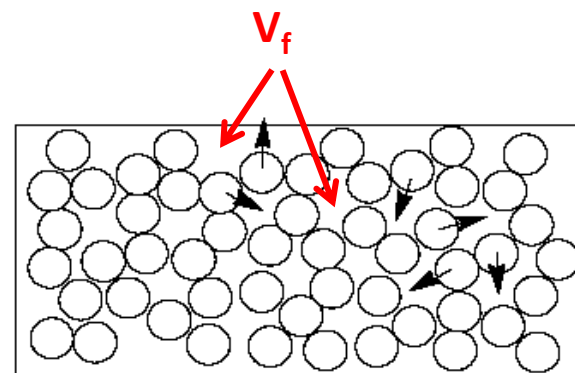
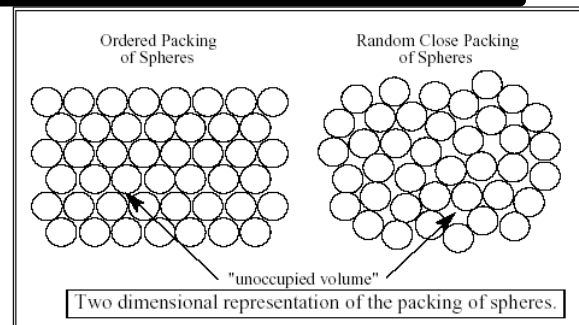
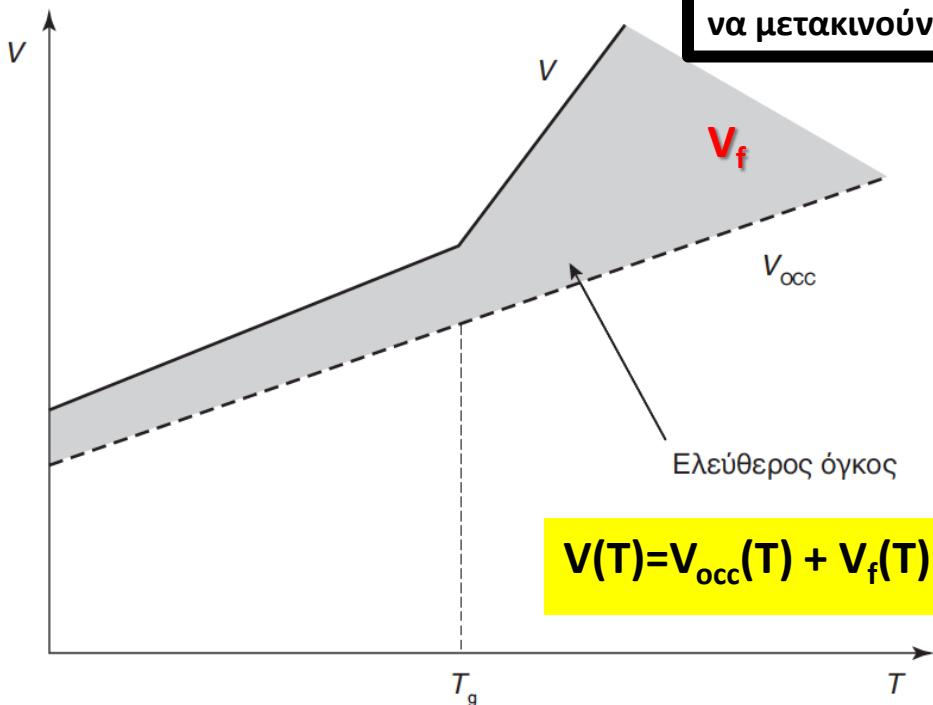
Ισόθερμη διπλής λειτουργίας

Σχήμα 4.6 Τυπικές ισόθερμες προσρόφησης αερίου για πολυμερή: (α) ο νόμος του Henry απεικονίζει ιδανική ρόφηση, όπως σε ένα ελαστικό πολυμερές, όπου η διαλυτότητα είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση, (β) απεικονίζει μια μη γραμμική συμπεριφορά, σύμφωνα με τους Flory-Huggins, όπως αναμένεται για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ οργανικών υγρών ή υγρών με πολυμερή, και (γ) απεικονίζει την ισόθερμη διπλής λειτουργίας (Langmuir), τυπική για ένα υαλώδες πολυμερές.

Πολυμερικές Μεμβράνες

- ο διαθέσιμος ελεύθερος όγκος για την μεταφορά αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αξιοσημείωτη είναι η μεταβολή όταν περνά την T_g του πολυμερούς.
- Η διάχυση των μορίων εξαρτάται από τον διαθέσιμο ελεύθερο όγκο, καθώς και την επαρκή ενέργεια για να ξεπεράσει τις ελκτικές δυνάμεις πολυμερούς-πολυμερούς.

V = πραγματικός όγκος δείγματος
 V_{occ} = όγκος που καταλαμβάνεται από μόρια
 V_f = ελεύθερος όγκος (ο χώρος ανάμεσα στα μόρια που είναι απαραίτητος για να μπορούν τα μόρια να περιστρέφονται και να μετακινούνται)



Πολυμερικές Μεμβράνες

Επίδραση του αερίου στην διαχωριστική ικανότητα της μεμβράνης

• Τα μη ιδανικά αέρια διαλύονται πιο εύκολα σε πολυμερή,



• **διαχωριστική ικανότητα** ↑ **για** ένα μεγαλύτερο, μη ιδανικό αέριο συστατικό, σε σύγκριση με ένα μικρό ιδανικό αέριο.

• το μη ιδανικό συστατικό μπορεί να διογκώσει την μεμβράνη, ➡ μείωση στην εκλεκτικότητα.

Επίδραση του πολυμερούς στην διαχωριστική ικανότητα της μεμβράνης

• Για μία πολυμερική μεμβράνη, η ροή και η εκλεκτικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη, και ως εκ τούτου, μια υψηλή ροή συνήθως σημαίνει χαμηλή εκλεκτικότητα (trade off).

Ελαστομερή

• έχουν υψηλότερη ροή και χαμηλότερη εκλεκτικότητα για ένα δεδομένο ζεύγος αερίων συγκριτικά με ένα υαλώδες υλικό

- ελεγχόμενη διασύνδεση

- άνοιγμα της πολυμερικής μήτρας εισάγοντας προσεκτικά πλευρικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς

- Τροποποίησης του πολυμερούς.

Πολυμερικές Μεμβράνες

Υαλώδη πολυμερή

Τα υαλώδη πολυμερή μπορούν να διογκωθούν παρουσία πλαστικοποιητών, με αποτέλεσμα τη μείωση της εκλεκτικότητας και την αύξηση της ροής, με αποτέλεσμα η μεμβράνη να χάνει σε απόδοση.

• Ένας τρόπος για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα είναι η ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων, ικανών να προκαλέσουν διασύνδεση, στον πολυμερικό σκελετό.

Ημικρυσταλλικά πολυμερή

Η μεταφορά στα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι περισσότερο πολύπλοκη διαδικασία λόγω στρεβλότητας που προκαλείται από την παρουσία των τυπικά αδιαπέραστων κρυσταλλικών περιοχών.

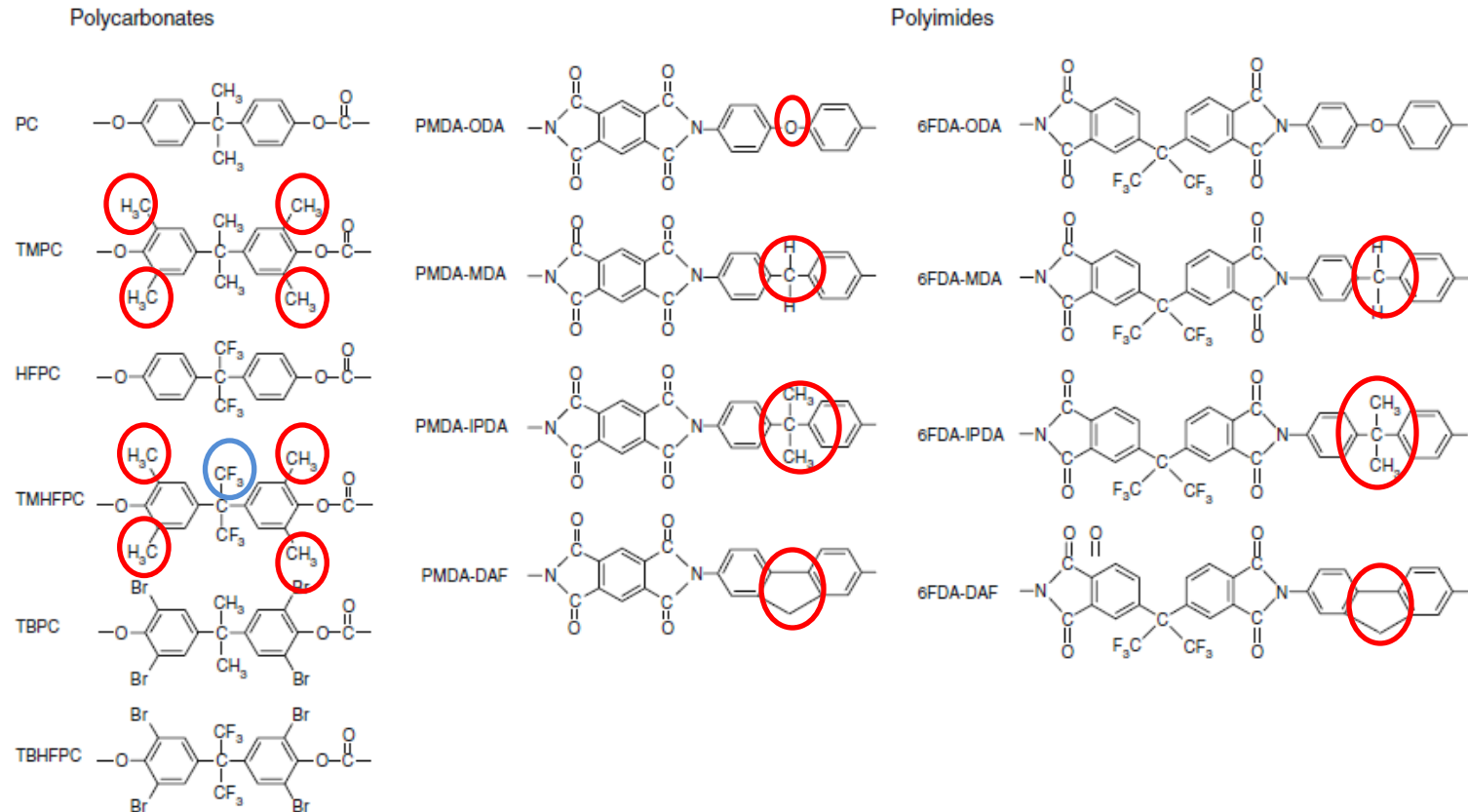
• Μελέτες ρόφησης και μεταφοράς αερίων υποστηρίζουν σθεναρά την ιδέα της αδιαπέρασης των κρυσταλλικών περιοχών ακόμη και από μικροσκοπικά μόρια αερίου. Ο **συντελεστής ρόφησης** φαίνεται να είναι ουσιαστικά **ανάλογος προς το κλάσμα όγκου του άμορφου υλικού**, ενώ η επίδραση στην διάχυση είναι πιο περίπλοκη.

Πολυμερικές Μεμβράνες

Επίδραση πλευρικών ομάδων στην διαπερατότητα

TABLE 4.2

Structures of Characterized Families of Polycarbonates and Polyimides



Source: From Koros W.J., Hellums M.W., Transport properties. In: Kroschwitz, J.I., ed. *Encyclopedia of Polymer Science*. 2nd ed. Wiley-Interscience Publishers, New York, 1989: Supplement vol. 724–802; Koros W.J., Hellums M.W., *Fluid Phase Equilibria*, 53, 339, 1989; Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C., *J. Membr. Sci.*, 37, 45, 1988.

Note: See Table 4.3 for properties.

Πολυμερικές Μεμβράνες

TABLE 4.3
Permeabilities and Selectivities of Polycarbonates and Polyimides

Polymer	Permeabilities at 35°C (Barrer)			Ideal Selectivities at 35°C		
	He 10 atm	O ₂ 2 atm	CO ₂ 10 atm	He/CH ₄ 10 atm	O ₂ /N ₂ 2 atm	CO ₂ /CH ₄ 10 atm
Polycarbonates						
PC	13	1.6	6.8	35	4.8	19
TMPC	46	5.6	18.6	50	5.1	21
HFPC	60	6.9	24	57	4.1	23
TMHFPC	206	32	111	44	4.1	24
TBPC	18	1.4	4.2	140	7.5	34
TBHFPC	100	9.7	32	112	5.4	36
TB/TBHF-co-PC	49	4.9	16	110	6.2	34
Polyimides						
PMDA-ODA	8.0	0.61	2.71	134.9	6.1	45.9
PMDA-MDA	9.4	0.98	4.03	94	4.9	42.9
PMDA-IPDA	37.1	7.1	26.8	41.1	4.7	29.7
PMDA-DAF	1.9	—	0.15	921	—	71.6
6FDA-ODA	51.5	4.34	23	135.4	5.2	60.5
6FDA-MDA	50	4.6	19.3	117.1	5.7	44.9
6FDA-IPDA	71.2	7.53	30	102.1	5.6	42.9
6FDA-DAF	98.5	7.85	32.2	156.3	6.2	51.1

Εισαγωγή πλευρικών
μεθυλομάδων



Αύξηση της διαπερατότητας
και ταυτόχρονη διατήρηση της
εκλεκτικότητας


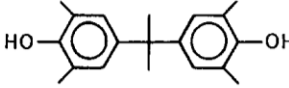
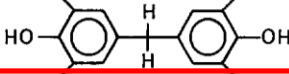
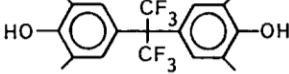
Source: From Table of units, *J. Membr. Sci.*, 2, 237, 2004; Koros W.J., Hellums M.W., Transport properties. In: Kroschwitz, J.I., ed. *Encyclopedia of Polymer Science*. 2nd ed. Wiley-Interscience Publishers, New York, Supplement vol. 1989, 724–802; Koros W.J., Hellums M.W., *Fluid Phase Equilibria*, 53, 339, 1989; Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C., *J. Membr. Sci.*, 37, 45, 1988.

Note: 1 Barrer = $7.52 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ (STP)/mm}^2 \text{ s kPa}$.

**Μεθυλομάδες: αυξάνουν τον ελεύθερο όγκο
και της ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας ταυτόχρονα**

Πολυμερικές Μεμβράνες

Table 1 Monomer and synthesis information for polysulphones

Structure	Bisphenols		Synthesis				
	Source	Recrystallization	Polymer	Method	Time (h)	T (°C)	[η] ^a (dl g ⁻¹)
	Aldrich Chemical Co.	Toluene	PSF ^b	Ref. 13	4	160	0.40
	Mitsubishi Gas Chemical Co.	Sublimed	TMPSF	Refs 14–16	16	175	1.06
	Kennedy and Klim Inc.	Sublimed	TMPSF-F	Refs 14–16	30	170	0.45
	Polysciences Inc.	CH ₂ Cl ₂ , sublimed	TMHFPSF	Refs 14–16	19	160	0.82

^aIn chloroform at 25°C

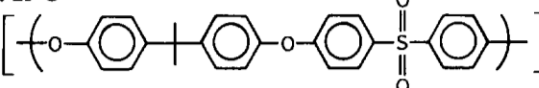
^bThe structure is 

Table 4 Permeability and selectivity for polysulphones at 35°C

Polymer	$P_{CO_2}^a$	α_{CO_2/CH_4}^a	$P_{O_2}^b$	α_{O_2/N_2}^b	P_{He}^a	α_{He/CH_4}^a	α_{He/H_2}^c
PSF	5.6	22	1.4	5.6	13	49	0.93
TMPSF	21	22	5.6	5.3	41	45	1.3
TMPSF-F	15	26	3.3	5.4	29	50	0.84
TMHFPSF	72	24	18	4.5	113	38	0.90

$$P \times 10^{10} \left(\frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}}{\text{cm}^2 \text{s cmHg}} \right)$$

^a 10 atm

^b 5 atm

^c 1 atm

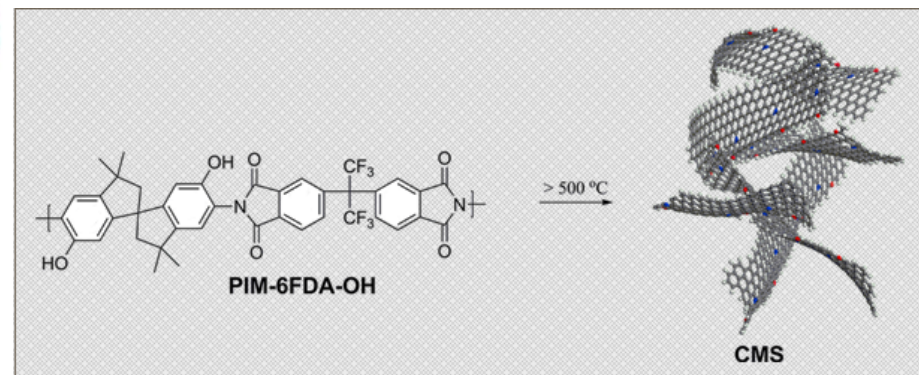
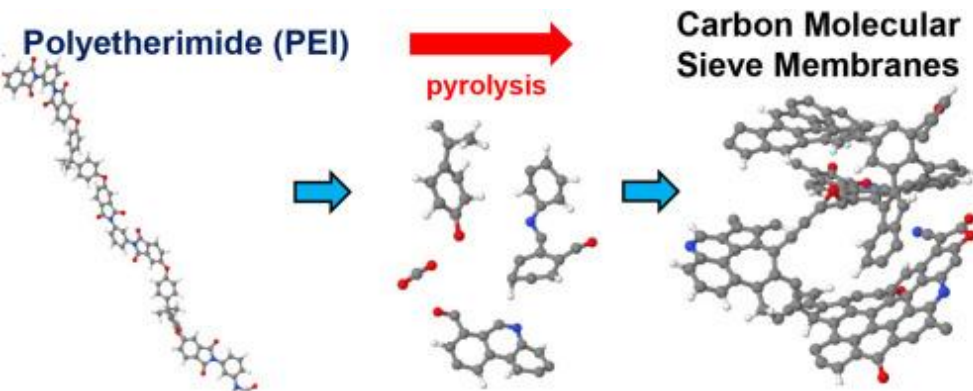
**Η παρουσία των ομάδων F οδηγεί στην αύξηση της διαπερατότητας
Και στη διατήρηση της εκλεκτικότητας**

Ανθρακούχα Μοριακά Κόσκινα (Carbon Molecular Sieving Membranes-CMS)

Τα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα (CMS) είναι μεμβράνες από μικροπορώδεις ίνες άνθρακα ή επίπεδα φύλλα που παρασκευάζονται από απανθράκωση πρόδρομων πολυμερικών μορίων υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης και τις συνθήκες της μεθόδου, ο διαχωρισμός μπορεί να λάβει χώρα με

- (1) μοριακό κοσκίνισμα ($d_p < 5 \text{ \AA}$),
- (2) επιλεκτική διαδρομή ροής στην επιφάνεια (selective surface flow-SSF) ($5 \text{ \AA} < d_p < 12 \text{ \AA}$),
- (3) διάχυση Knudsen ($d_p > 20 \text{ \AA}$),
ή συνδυασμούς αυτών



Ανθρακούχα Μοριακά Κόσκινα (Carbon Molecular Sieving Membranes-CMS)

Μειονεκτήματα

- **Ευθραυστότητα**
- **ευπάθεια των μεμβρανών σε οξειδωτικούς παράγοντες και υδρατμούς με αποτέλεσμα την μείωση της επίδοσής τους με τον χρόνο**

Παρασκευή μεμβρανών

- Με προσεκτικό έλεγχο των συνθηκών απανθράκωσης; αυτό γίνεται με τον έλεγχο του ρυθμού θέρμανσης και της θερμοκρασίας καθώς και την επιλογή ή όχι αδρανούς αερίου κατά τη διάρκεια της διεργασίας
- Με μικροπορώδεις ίνες κυτταρίνης που υποβάλλονται σε επεξεργασία με CVD και οι πόροι προσαρμόζονται στην συνέχεια με οξείδωση.

Η ικανότητα μιας μικροπορώδους ίνας άνθρακα να διαχωρίζει αέρια εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αερίων, και τις ιδιότητες της επιφάνειας των πόρων της μεμβράνης.

Το μέγεθος των **πόρων μιας ίνας άνθρακα** για το διαχωρισμό αερίων είναι συνήθως εντός της περιοχής από **3.5–10 Å**.

CMS

Κατασκευή μεμβρανών

- Οι μεμβράνες για τον διαχωρισμό αερίων παρασκευάζονται ως κοίλες ίνες ή επίπεδα φύλλα.
- Οι μεμβράνες κοίλων ινών έχουν το μεγαλύτερο δυναμικό για την δημιουργία μιας επιτυχημένης μονάδας διαχωρισμού σε βιομηχανική κλίμακα λόγω της δυνατότητας κατασκευής στοιχείων (modules) με υψηλή πυκνότητα συσκευασίας (m^2/m^3).

Πλεονεκτήματα CMS

Ορισμένες ιδιότητες που τοποθετούν τις μεμβράνες του άνθρακα στα πλέον υποσχόμενα υλικά μεμβρανών είναι

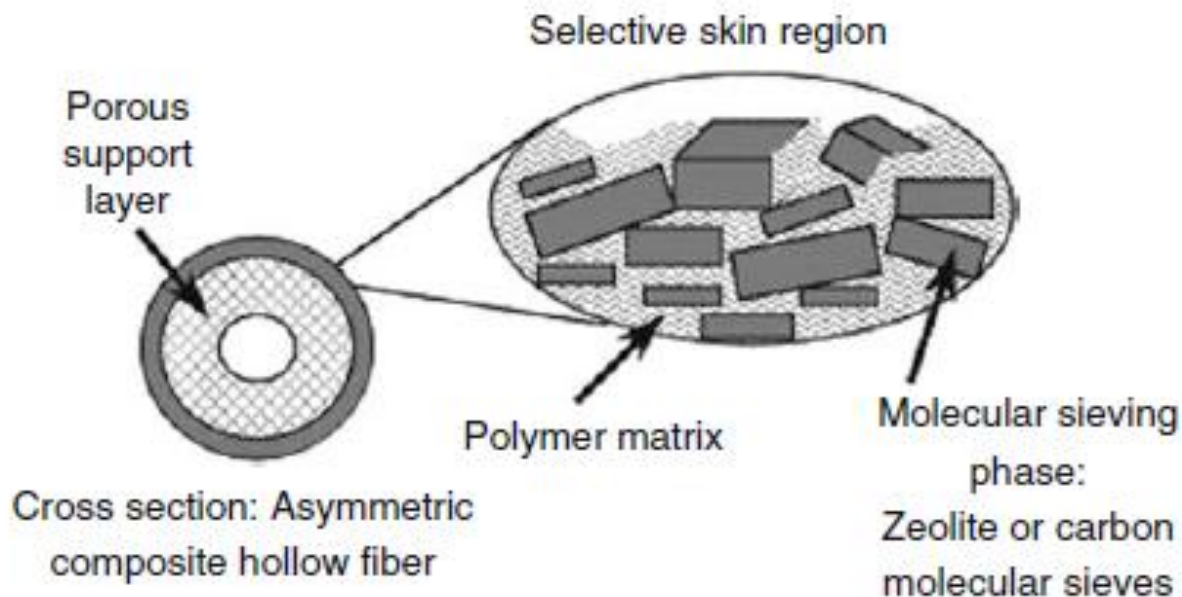
- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες
- εξαιρετική χημική αντοχή σε οξέα, οργανικούς διαλύτες και αλκαλικά υγρά.

Οι μεμβράνες άνθρακα είναι αρκετά εύκολο να παραχθούν καθώς υπάρχει μεγάλη γνώση για το πώς οι συνθήκες απανθράκωσης επηρεάζουν τις ιδιότητες διαχωρισμού. Μία μεμβράνη άνθρακα με συγκεκριμένο μέγεθος πόρων προσδίδει εξαιρετική διαχωριστική ικανότητα σε ένα μίγμα αερίων.

Σύνθετες Μεμβράνες/ Νανοϋλικά

Οι σύνθετες μεμβράνες (mixed matrix membranes- MMM) αποτελούνται από μια συνεχή πολυμερική φάση, όπου νανοπορώδη ή πυκνά ανόργανα υλικά, όπως σίλικα, ζεόλιθοι, σωματίδια/νανοσωλήνες άνθρακα, είναι διεσπαρμένα.

Η απόδοση διαχωρισμού μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται (και τις εγγενείς τους ιδιότητες), καθώς και με τη σύσταση του προκύπτοντος νανοσυνθέτου. **Ο μοριακός διαχωρισμός διαμέσου του πολυμερούς γίνεται μέσω διάλυσης διάχυσης και συνδυάζεται με την επιφανειακή διάχυση ή το μοριακό κοσκίνισμα μέσω της ανόργανης φάσης όταν προστίθεται ένα μικροπορώδες μέσο πλήρωσης.**

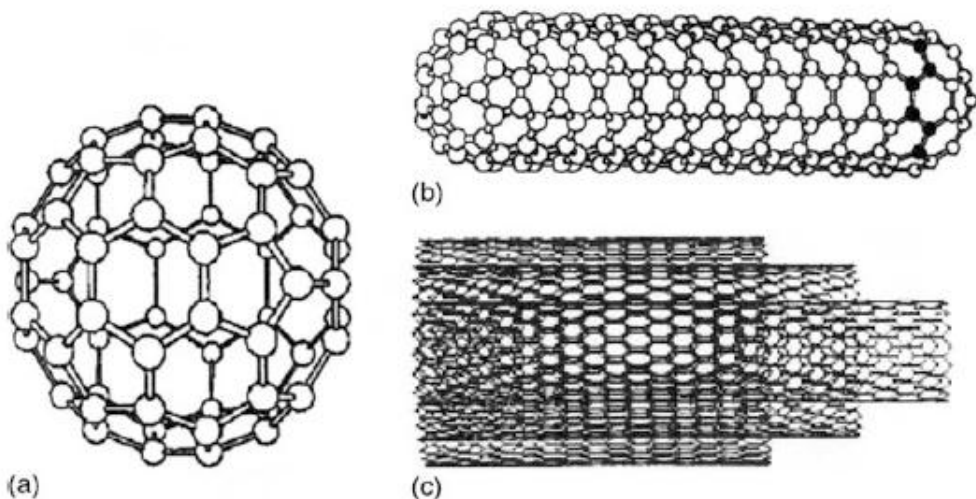


Σχήμα 4.14 Εικόνα μιας σύνθετης (mixed matrix) μεμβράνης.

Ανόργανες Μεμβράνες

Οι ανόργανες μεμβράνες μέχρι τα τέλη της προηγούμενης δεκαετίας δεν ήταν πολύ διαδεδομένες στον διαχωρισμό αερίων. Αυτό οφείλεται κυρίως στην **πορώδη δομή τους**, και ως εκ τούτου στην έλλειψη ικανότητας διαχωρισμού των μορίων των αερίων. Στην ομάδα των ανόργανων μεμβρανών ανήκουν ωστόσο οι **πυκνές μεταλλικές μεμβράνες** και οι **ηλεκτρολύτες στερεών οξειδίων**.

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις ανόργανες μεμβράνες στις εφαρμογές αερίων οφείλεται αναμφισβήτητα στην **εξαιρετική αντοχή τους στις υψηλές θερμοκρασίες**. Έτσι, οι αντιδραστικές ανόργανων μεμβρανών (συμπεριλαμβανομένων των μεμβρανών άνθρακα) εμφανίζουν ευρύ δυναμικό στις βιομηχανικές εφαρμογές.

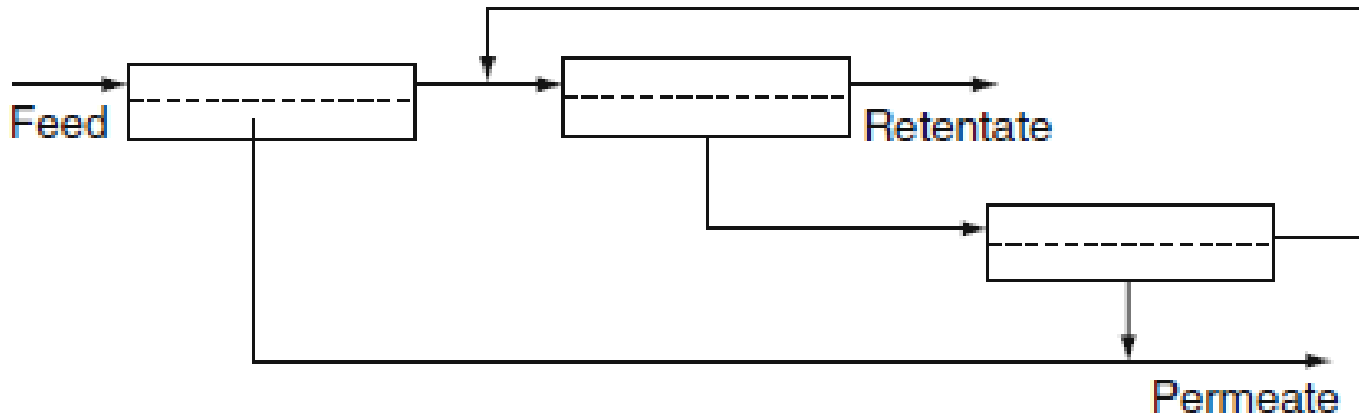


Σχήμα 4.15 Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών νανοδομών άνθρακα. (a) Φουλερένιο C₆₀, (b) Νανოსωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος και (c) Νανοςωλήνας άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. (From Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., Nature, 318, 162, 1985. With permission.)

Τρέχουσες Εφαρμογές και Καινοτόμες Εξελίξεις

Οι κυρίαρχες διεργασίες για τις βιομηχανικές εφαρμογές μεμβρανών

- παραγωγή υψηλής καθαρότητας αζώτου
- ανάκτηση υδρογόνου από ρεύματα αερίων
- ανάκτηση του διοξειδίου του άνθρακα



Σχήμα 4.23 Μία διεργασία διαχωρισμού τριών σταδίων – το ανακυκλωμένο αέριο από το τρίτο στάδιο πρέπει να επανασυμπίεστεί. Αυτή η διαμόρφωση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό του CO₂ από ρεύμα αερίων, όπου το παρακράτημα (retentate) είναι το προϊόν.

Ανάκτηση Υδρογόνου

Hydrogen : Industrial Applications



**Chemicals (ammonia, methanol,...)
&
Petroleum Refining
(desulfuration of gasoline)**



**Metallurgy and metal or
glass heat treatments**



**Cooling of
power plants**



**Edible
Oils and Fat**

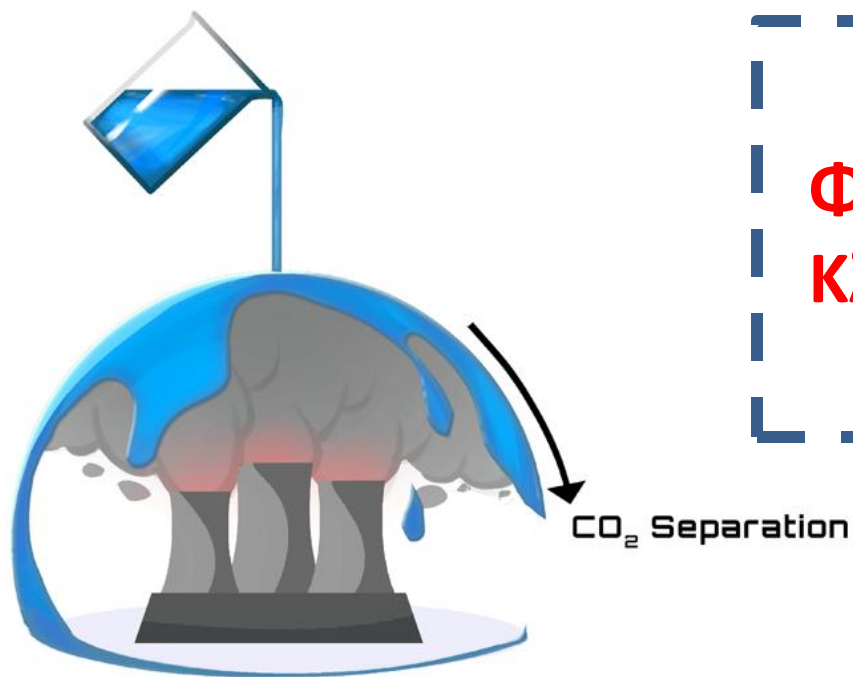


**Electronics &
Optoelectronics**

Απομάκρυνση CO₂

Ο διαχωρισμός του CO₂ από ρεύματα αερίων είναι απαραίτητος σε τέσσερις τομείς:

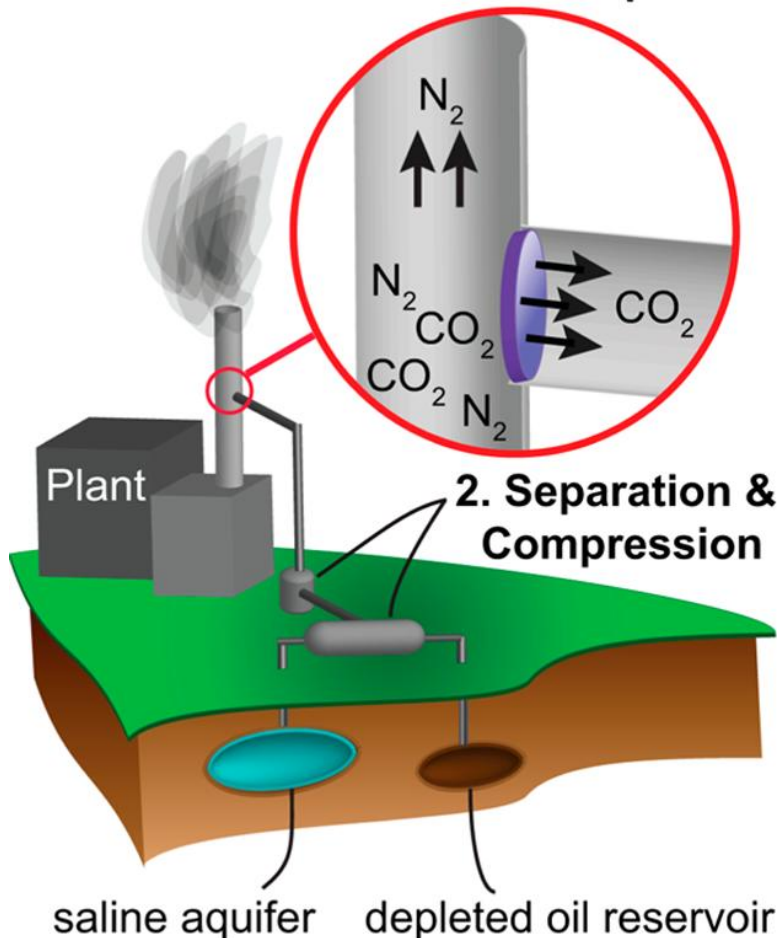
- καθαρισμός του φυσικού αερίου (γλύκανση αερίου)
- διαχωρισμός του CO₂ από βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR)
- απομάκρυνση του CO₂ από τα καυσαέρια
- απομάκρυνση του CO₂ από το βιοαέριο



**Φαινόμενο θερμοκηπίου
Κλιματική αλλαγή**

Απομάκρυνση CO₂

1. Post-combustion Capture

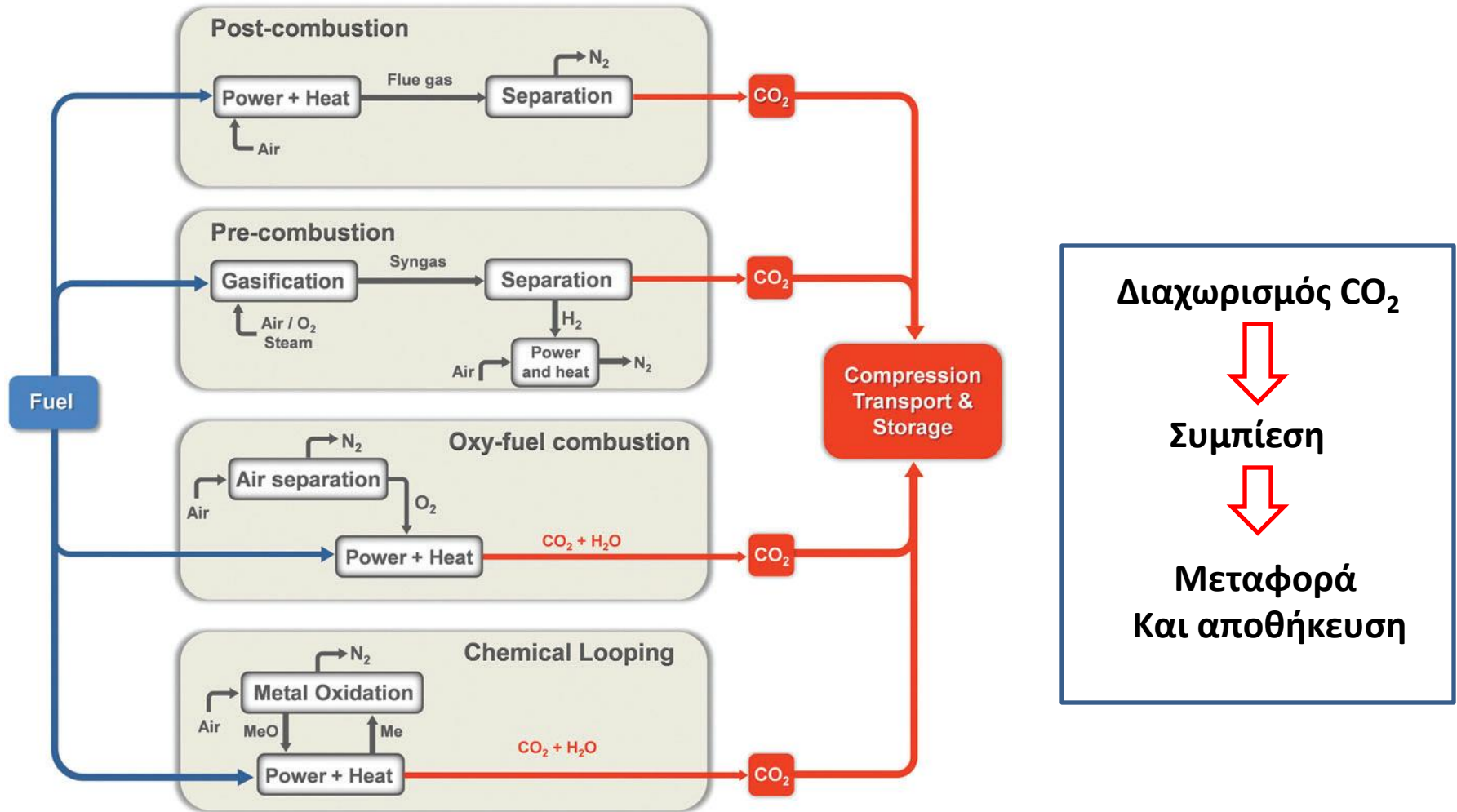


Ένα 600-MW εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας εκπέμπει 500 m³/s CO₂, που ισοδυναμεί με τον όγκο για να γεμίσει μία πισίνα ολυμπιακών διαστάσεων κάθε 5sec

3. Underground Storage

Γενικευμένη αναπαράσταση της διεργασίας απομάκρυνσης του CO₂ η οποία περιλαμβάνει το διαχωρισμό του CO₂ από το ρεύμα καυσαερίων, την συμπίεση, και την μεταφορά του σε εγκαταστάσεις για ανακύκλωση ή αποθήκευση

Τρόποι διαχωρισμού CO₂



Τρόποι διαχωρισμού CO₂

	Μίγμα αερίων	Ρεύμα Τροφοδοσίας	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)
Flue gas streams Post combustion	CO ₂ /N ₂	3–20% CO₂ 65–75% N₂ 3–4% O ₂ 5–10% H ₂ O Rest CO, SO _x , H ₂ S	35–120	1
Syngas streams Pre-combustion	CO ₂ /H ₂	20–40% CO₂ , 50–60% H₂ 1–2% CO 0.5–2% N ₂ Rest H ₂ O, H ₂ S	40–250	15–50
Natural gas	CO ₂ /CH ₄	1–8% CO₂ , 70–90% CH₄ 1–20% C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ 1–5% N ₂ Rest H ₂ S, H ₂ O, O ₂ , Ar, He	25–30	30–60
biogas	CO ₂ /CH ₄	35–40% CO₂ , 55–65% CH₄ Rest N ₂ , O ₂ , H ₂ S, H ₂ O	25–35	1

Απομάκρυνση CO₂ από φυσικό αέριο

Απομάκρυνση CO₂ από φυσικό αέριο: 60% της αγοράς

	Μίγμα αερίων	Ρεύμα Τροφοδοσίας	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (bar)
Natural gas	CO ₂ /CH ₄	1–8% CO₂, 70–90% CH₄ 1–20% C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ 1–5%N ₂ Rest H ₂ S, H ₂ O, O ₂ , Ar, He	25–30	30-60

Το CO₂ (και H₂S) πρέπει να απομακρυνθούν από το ακατέργαστο φυσικό αέριο

- **Αύξηση θερμαντικής αξίας**
- **Μείωση διάβρωσης κατά τη μεταφορά και τη διανομή**

Μεμβράνη που χρησιμοποιείται για τους διαχωρισμούς του CO₂ είναι η **οξική κυτταρίνη**

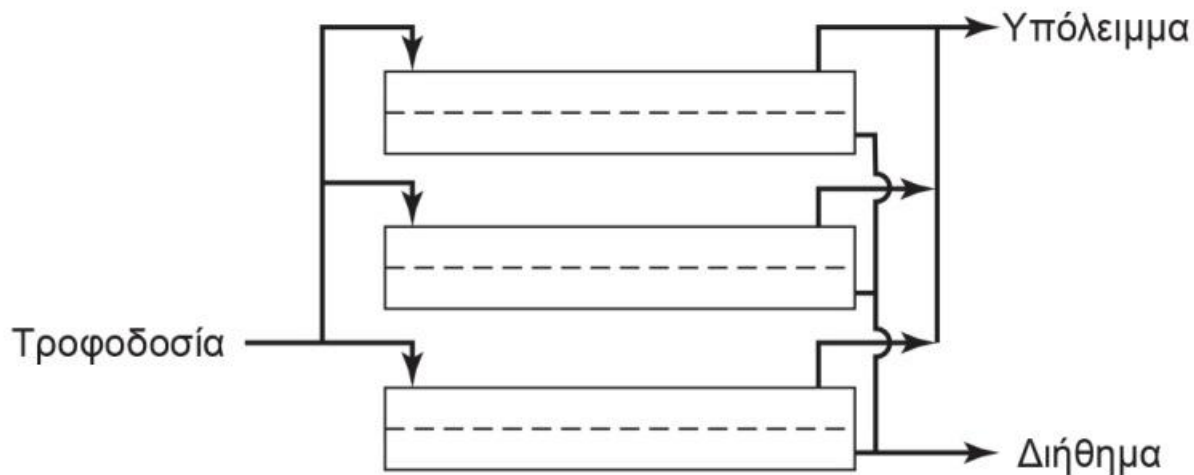
P=1.8-6.5 Barrer, με εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ =32-35, 1 bar, 35° C.

Εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ =20, 40 bar, RT.

50° C. Εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ =10-15

Τεχνολογία μεμβρανών

- Οι περισσότερες εφαρμογές των μεμβρανών για τον διαχωρισμό υγρών ή αερίων απαιτούν πολλαπλές μονάδες, επειδή οι μεγαλύτερες μονάδες που υπάρχουν έχουν διάμετρο περίπου 1ft (0.3 m) και μήκος 10-15ft (3-5 m).
- Ένα μοντέλο κοίλων ινών αυτού του μεγέθους μπορεί να διατεθεί επιφάνεια μεμβράνης πολλών χιλιάδων τετραγωνικών ποδιών και να έχει τη δυνατότητα να επεξεργάζεται πολλές εκατοντάδες κυβικά πόδια αερίου ανά λεπτό.



(a)

Απομάκρυνση CO₂ από φυσικό αέριο

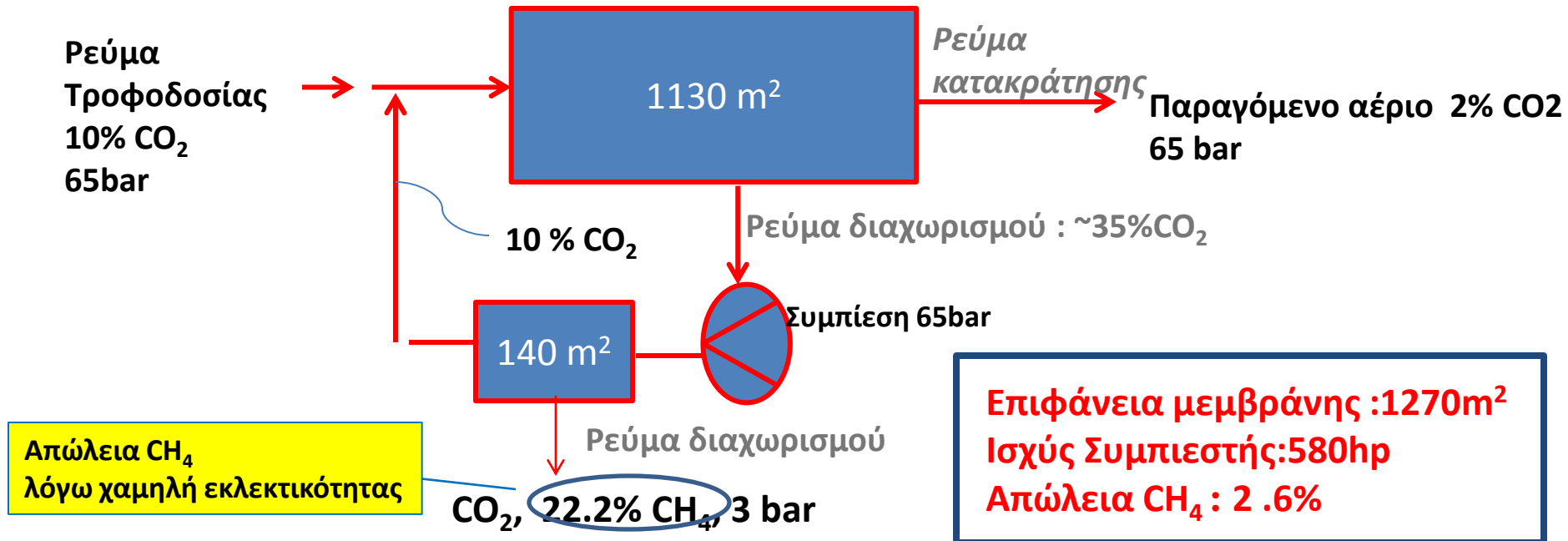
• Το φυσικό αέριο για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να περιέχει <2% CO₂

Κυρίαρχη τεχνολογία: Απορρόφηση με διαλύματα αμινών όπου το παραγόμενο αέριο έχει <2% CO₂, και απώλεια σε CH₄<1%.

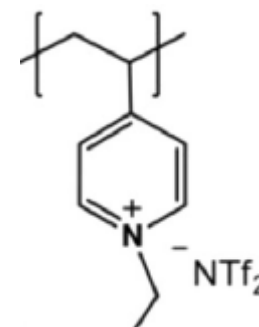
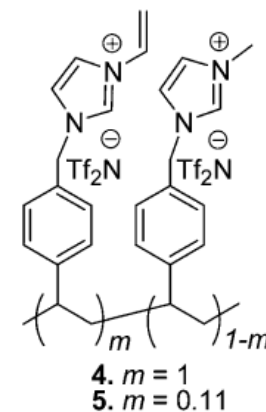
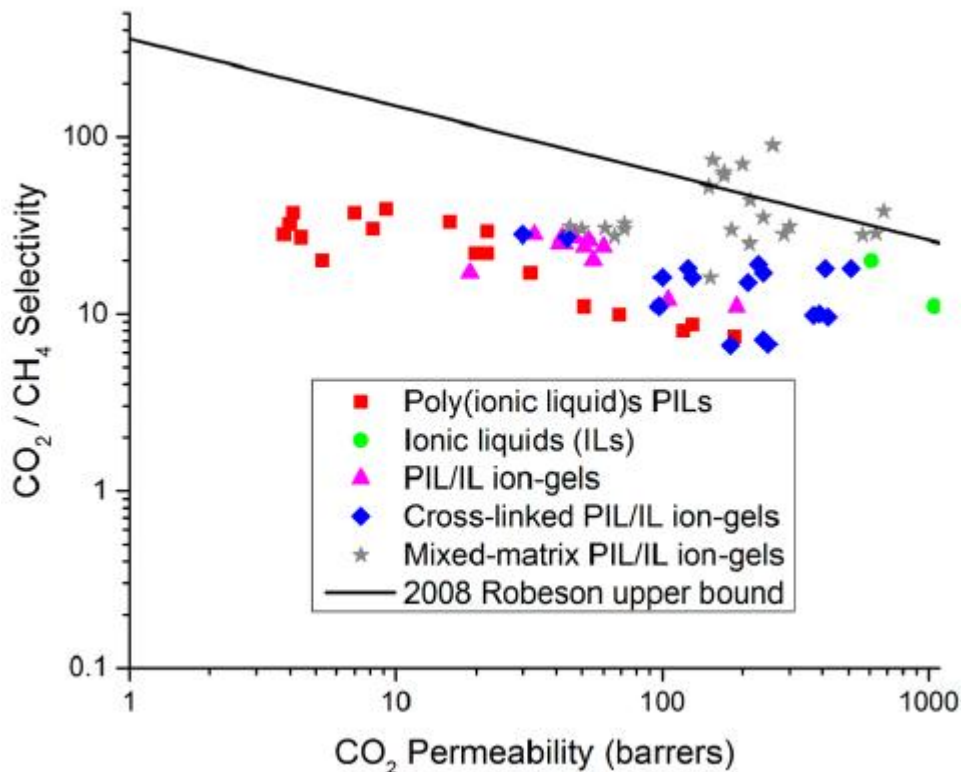
Τεχνολογία των μεμβρανών :περιορισμένη απόδοση διαχωρισμού λόγω χαμηλής εκλεκτικότητας

Διαχωρισμός 2 σταδίων

οξική κυτταρίνη , CO₂/CH₄=15



Μεμβράνες που βασίζονται σε πολυμερικά ιονικά υγρά (PILs)



Βιβλιογραφία

- *Handbook of Membrane Separations*

Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications

Chapter 4. Membranes in Gas Separation, May-Britt Hägg

CRc Press, Taylor & Francis Group