



**37. Országos Tudományos
Diákköri Konferencia
2025**



**Poli-dimetil-sziloxán (PDMS) membránok alkalmazástechnikai és
felskálázhatósági vizsgálata szén-dioxid tartalmú
gázelegyek szeparációjára**

Készítette: Bokor Barbara, Műszaki menedzser MsC hallgató, 2023/24/1

Témavezető: Dr. Bakonyi Péter

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Biomérnöki, Membrántechnológiai és
Energetikai Kutató Csoport

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. Membrános műveletek.....	4
2.2. Membránok, membránmodulok típusai	5
2.3. Membrános gáz szeparáció	7
2.4. A PDMS.....	9
2.5. Szén-dioxid – oxigén szeparáció.....	9
3. Célkitűzések	12
4. Anyagok és módszerek.....	13
4.1. Alkalmazott membránmodulok.....	13
4.2. Szeparációs vizsgálatok	14
4.2.1. Kaszkárendszer vizsgálata	14
Kísérleti terv	18
4.2.2. Belső (permeátum) recirkulációs vizsgálatok	19
5. Eredmények és értékelésük	26
5.1. Kaszkárendszer modellezésére szolgáló mérések eredményei	26
5.2. Felskálázhatósági vizsgálat eredménye.....	27
Belső (permeátum) recirkulációs rendszerrel végzett kísérletek eredményei.....	29
5.3. A 3. kísérlet eredménye	29
5.4. A 4-5. kísérletek eredményei	29
5.5. A 6. kísérlet eredménye	31
5.6. A 7. kísérlet eredménye	31
5.7. A 8. kísérlet eredményei	33
5.8. A 9. kísérlet eredményei	36
6. Összefoglalás.....	38
Irodalomjegyzék.....	40

1. Bevezetés

Napjainkban különböző szén-dioxid tartalmú gázelegekből a szén-dioxid megfelelő mértékű elválasztása kulcsfontosságú lehet. Az iparban például azon CO_2 elektrolízis esetén, amely etilént és hidrogént állít elő kompromisszumot kell kötni az elektrolízis teljesítményének maximalizálása és a szén-dioxid megfelelő mértékben történő visszanyerése között. A legtöbb esetben az elektrolízis közel optimális teljesítményének fenntartása a fontosabb, a downstream műveletek közé sorolt CO_2 visszanyeréssel szemben. Van azonban egy új technológia, a CO_2 alacsony hőmérsékletű elektrokémiai redukciója (CO_2R), amely ígéretesnek tűnik. A technológiához szükség van egy CO_2/O_2 elválasztó egységre az anód után, melyre egy membránmodul alkalmas lehet. A dolgozatom ehhez az aktuális problémához kapcsolódik, célom megtalálni azt a membránt, illetve azokat az optimális beállítási paramétereket, amelyek mellett O_2 -t gázelegekből a lehető legnagyobb mennyiségű és tisztaságú CO_2 nyerhető ki. Ehhez különböző össz-membránfelületű poli-dimetil-sziloxán membránokat vizsgálok, különböző beállítási paraméterek mellett, modell gázelegeket felhasználva, többlépcsős kaszkád és egyfokozatú, belső recirkulációs kísérleti gáz szeparációs rendszerekben.

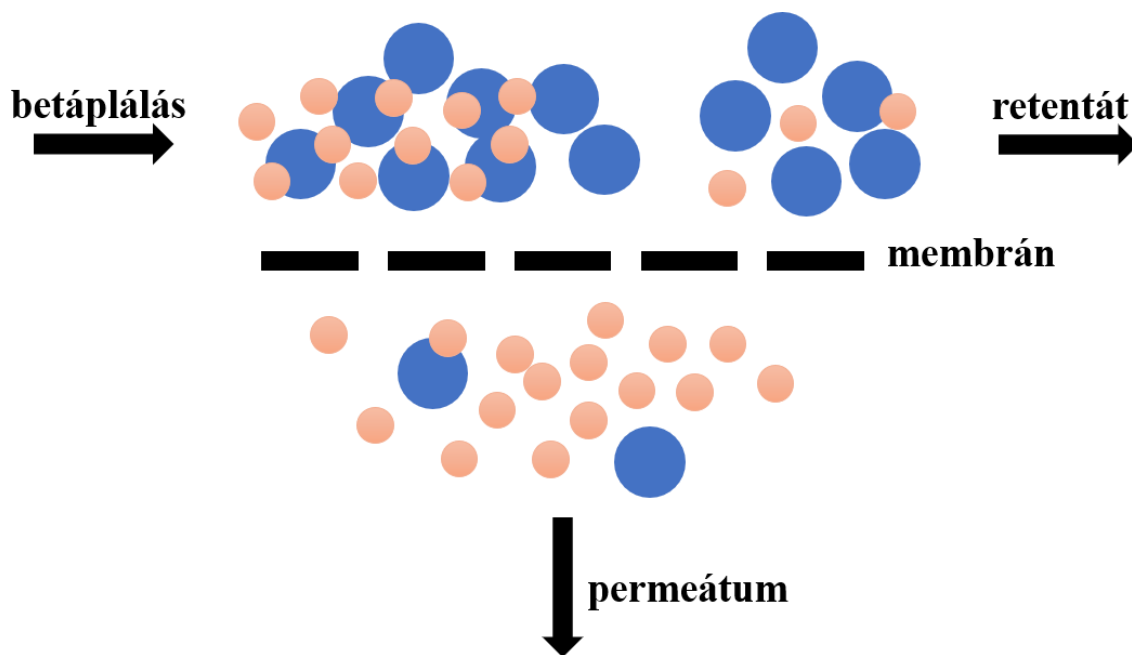
2. Irodalmi áttekintés

Az alábbiakban a kutatási témához kapcsolódó szakirodalom alapján készített elméleti összefoglaló olvasható.

2.1. Membrános műveletek

Az elválasztási műveletek célja, hogy egy anyagkeveréket két vagy több különböző frakcióra osszunk úgy, hogy ezek közül legalább egyikben legalább egy komponens feldúsuljon. A szeparáció során a keveréket alkotó anyagok fizikai vagy kémiai tulajdonságainak különbözőségét használjuk ki (Bélafiné, B. K., és Nemestóthy, N., 2020).

A membrános műveletek alapelve, hogy az elválasztani kívánt anyagáramot két részre osztjuk: ezek a retentátum/koncentrátum, valamint a permeátum (**1. ábra**). Megjegyzendő, hogy a művelet során kinyerni kívánt „céltermék” egyaránt lehet a retentát és a permeátum is, ez az adott művelet és az elválasztani kívánt keverék függvénye. A különböző membrános technológiákat rendkívül széles körben alkalmazzák és az ezekhez használt membránokat különböző szempontok alapján lehet csoportosítani, amelyet a későbbiekben fejtek ki részletesen (2.2. fejezet). A membrán definíció szerint egy *permszelektív gátnak* tekinthető két fázis között. Ez azt jelenti, hogy a membrán egyszerre szelektív és permeábilis, vagyis különböző mértékben átjárható bizonyos komponensek számára (Bélafiné, B. K., és Nemestóthy, N., 2020).



1. ábra

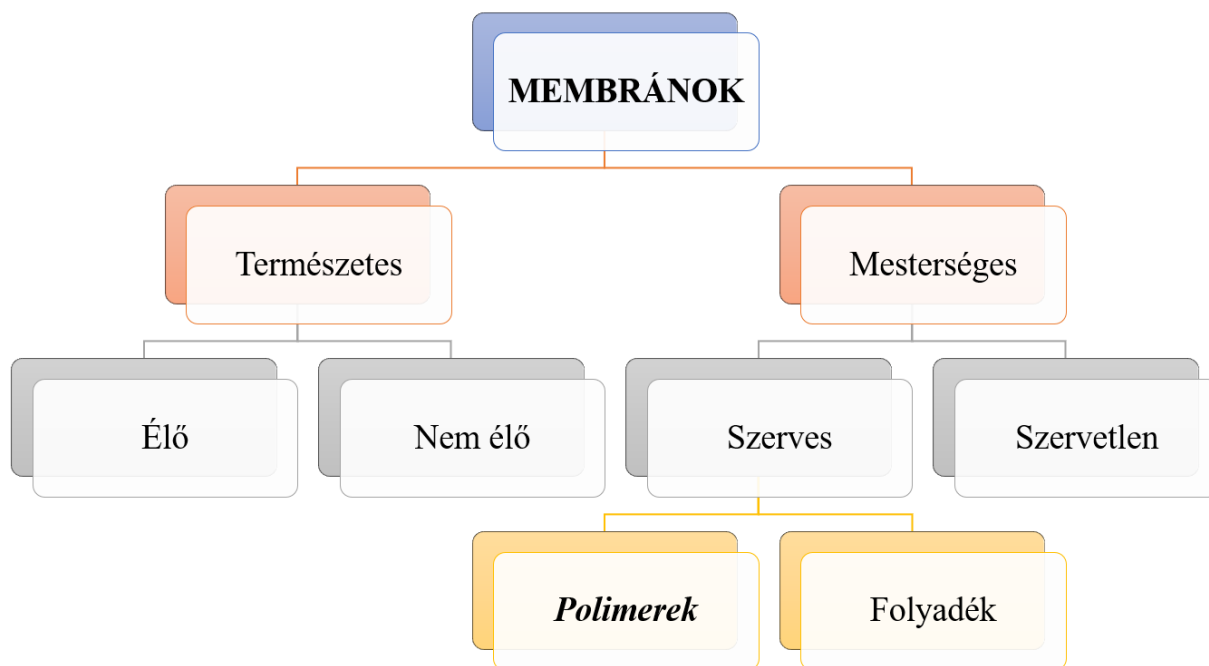
Membrános műveletek keresztáramú működésének alapelve

A membránok hatékonysága a gyakorlatban két paraméter segítségével írható le: a permeabilitással, valamint a szelektivitással. A permeabilitás a hajtóerő által normalizált fluxus, vagyis valójában ez a membrán áteresztőképességét írja le az egyes komponensekre vonatkozóan. A szelektivitás pedig a membrán képessége az adott komponensek egymástól való elválasztására, s a dolgozatomban vizsgált gázok pórusmentes polimerekkel való szeparációja esetén a komponensek permeabilitásának hányadosaként írható fel (Koros és Fleming, 1993; Búcsú, D., 2008; Kocsi, V., 2015).

A különféle membrános műveletek számos előnyös tulajdonságuknak köszönhetően egyre elterjedtebbek az iparban. Általában relatíve kicsi az energiaigényük, egyszerűen üzemeltethetőek, enyhe körülményeket (nyomás, hőmérséklet) igényelnek, költséghatékonyak és könnyen kombinálhatóak más műveletekkel (Bélafiné, B. K., 2002).

2.2. Membránok, membránmodulok típusai

A membránokat sokféle szempont alapján lehet csoportosítani. A **2. ábra** a membránok eredetük szerinti csoportosítását mutatja. Láthatjuk, hogy alapvetően megkülönböztetünk természetes és mesterséges membránokat, ahol utóbbiakat szerves és szervetlen csoportokra bonthatjuk tovább.



2. ábra

*Membránok eredetük szerinti csoportosítása
(saját szerkesztés, Bélafiné, B. K., és Nemestóthy, N., 2020. alapján)*

A szerves eredetű membránok pedig tovább bonthatóak a polimerek (amivel a dolgozatomban is foglalkozok) és a folyadékok csoportjára (Bélafiné, B. K., és Nemestóthy, N., 2020).

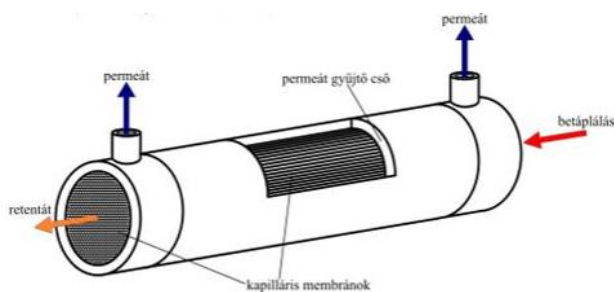
A polimer membránok előnye, hogy nagy felület/térfogat arány érhető el, mivel kompakt, kapilláris csöves kialakításban gyárthatóak, ráadásul az előállítási költségük is kedvező (Búcsú, D., 2008). Jelen tudományos munkám laborkísérletes részében poli-dimetil-sziloxán (PDMS) membránokat használtam, ezeket a későbbiekben fogom részletesebben bemutatni.

A (szilárd halmazállapotú) szintetikus membránokat szerkezeti felépítésük szerint két fő csoportba sorolhatjuk: pórusos és pórusmentes membránok. A pórusos membránok alkalmazása során az elválasztás részecskeméret alapján történik. Ehhez képest a pórusmentes membránok gáz szeparációs területen való alkalmazásának nagy előnye, hogy képesek elválasztani egymástól a közel azonos molekulatömegű komponenseket, hiszen ebben az esetben az elválasztás az egyes komponensek membrán anyagában való oldhatósági és diffúziós különbségén alapul. Ez azt jelenti, hogy az adott elválasztandó gázpár esetén végső soron a membrán anyagának tulajdonságai szignifikáns mértékben határozzák meg az elérhető permeabilitást és a szelektivitást. (Bélafiné, B. K., és Nemestóthy, N., 2020).

A membránmodul a legkisebb működőképes egység, amely a membránon kívül még a hordozó szerkezetet is tartalmazza. A modulba a membránt többféle konfiguráció és térbeli elhelyezkedés szerint lehet beépíteni. Ez alapján megkülönböztetünk

- lap
- spirál
- cső
- és kapilláris modulokat.

Az általam, a dolgozat elkészítése során használt PDMS membránmodulok kapilláris csöves kialakításúak, ezért a továbbiakban ezeket szeretném részletesebben bemutatni. A kapilláris membránmodul (**3. ábra**) általában nagyszámú kapillárist, vagyis membránköteget tartalmaz.



3. ábra
Kapilláris membránmodul (Cséfalvay, E. és mtsai., 2012)

A kapilláris szálak száma, mérete változó és ezáltal a modul teljesítménye, kapacitása is változtatható. A membránköteg mindkét végét általában műgyantába való beöntéssel rögzítik és a modult legtöbb esetben valamilyen külső köpennyel látják el. A membránmodul működtetését tekintve két alapesetet különböztetünk meg. A „belülről kifelé” működés esetén a betáplálási áramot a csövecskék belsejébe vezetik és így a permeátumot a köpenytérből gyűjtik, míg a „kívülről befelé” működésnél a betáplálási áram a köpenytérbe kerül bevezetésre és ezáltal a permeátum a csövecskék belsejéből gyűjthető (Búcsú, D., 2008; Kocsi, V., 2015).

2.3. Membrános gáz szeparáció

A membrános technológiákon belül az egyik leggyorsabban fejlődő terület a gázok szeparációja, mivel az egyre előnyösebb tulajdonságú membránanyagok megjelenésével javul a szelektivitás (vagyis a szeparáció hatásfoka) valamint növekszik a gázok fluxusa (Mulder, 1996; Péter, B., 2012).

Az elválasztás hajtóereje alapvetően a koncentrációgradiens a betáplálási és a permeátum oldalak között, de a parciális nyomáskülönbségnek is kiemelten fontos szerepe van a folyamat során. Ahogy azt korábban említettem, a gáz szeparáció egyaránt megvalósítható pórusos és pórusmentes membránokkal is, azonban a két eljárás mechanizmusa különböző. Mivel a dolgozatom elkészítése során pórusmentes membrán alkalmaztam, ezért a következőkben ezt a mechanizmust szeretném részletesebben kifejteni. A pórusmentes membránok esetén először az adott gázmolekula a betáplálási oldalon megkötődik, majd beoldódik a membrán anyagának felületén. Ezt követően diffúzióval a membrán permeátum oldalára jut, ahol deszorbeálódik. Ebben az esetben tehát a szeparáció alapját a különböző gázmolekuláknak a membrán anyagában való oldhatósági és diffúziós sebességének különbsége adja, melynek hajtóereje a permszelektív gát két oldala közötti koncentrációkülönbség (Dortmundt és Doshi, 1999); Pandey és Chauhan, 2001); Scholes, C. A. és mtsai, 2010).

A pórusmentes membránon keresztüli gázdifúzió egyszerű leírását a Fick törvény adja.

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

ahol J a fluxust, D a diffúziós koefficiens, $\frac{dc}{dx}$ pedig a hajtóerőt jelenti, amely esetünkben a koncentrációkülönbség a membrán két oldala között. Állandósult állapot esetén az összefüggés integrális alakja a következőképpen alakul:

$$J = \frac{D_i \cdot (c_{0i} - c_{li})}{l}$$

ahol a c_{0i} és a c_{li} a membrán két oldalán mért koncentrációt, l pedig a membrán vastagságát jelöli. Ahogy azt már korábban említettem, az elválasztásban fontos szerepe van a parciális nyomáskülönbségnek is. Ennek oka, hogy a fenti egyenletben szereplő koncentrációkat a Henry törvény alapján meghatározzák a parciális nyomások:

$$c_i = S_i \cdot p_i$$

ahol a p_i az i -edik komponens parciális nyomását, az S_i pedig az i -edik komponens membránban való oldhatósági együtthatóját jelöli.

Ezt az összefüggést behelyettesítve a fenti egyenletbe megkapjuk a gáz szeparáció leírására szolgáló képletet:

$$J_i = D_i \cdot S_i \cdot \frac{p_{0i} - p_{li}}{l}$$

Mivel $D \cdot S = P$ (permeabilitási koefficiens), ezért:

$$J_i = \frac{P_i}{l} \cdot \Delta p_i$$

Ez alapján elmondható, hogy a membránon keresztüli fluxus fordítottan arányos a membrán vastagságával és egyenesen arányos a parciális nyomáskülönbséggel.

A szelektivitás pedig a két elválasztandó komponens permeabilitásának hányadosaként írható fel, jele α :

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j}$$

ahol a P_i a gyorsabb, a P_j pedig a lassabb komponens permeabilitását jelöli

Sok gázelegy esetében a valódi szeparációs faktor nem teljesen egyezik meg az ideális szelektivitási tényezővel. Nagy nyomás alkalmazásakor, amikor a polimer és a gáz között kölcsönhatás lép fel, a membrán anyaga módosulhat, valamint a különböző gázok befolyásolhatják egymás permeációs tulajdonságait. A gáz szeparációs modulokat szakaszosan üzemeltetve, tiszta gázokat használva meghatározható a membrán elméleti permeabilitása és szelektivitása, míg folyamatosan üzemeltetve, két- vagy többkomponensű gázkeverékeket alkalmazva meghatározhatóak a valós szeparációs jellemzők (Búcsú, D., 2008; Bakonyi, P., 2012; Kocsi, V., 2015).

2.4. A PDMS

A poli-dimetil-sziloxán (PDMS) a legszélesebb körben használt szerves polimer alapú szilikon, amely rugalmas, különböző felületekhez könnyen rögzíthető anyag. Például az orvosbiológia és a mikrofluidika szakterületén gyakori alapanyag.

A PDMS az elasztomerek alosztályába sorolható, melyek olyan térhálósított polimerek, amik nagy nyúlási alakváltozással bírnak és azzal a képességgel rendelkeznek, hogy a nyúlást előidéző hatás megszűnésekor visszaállítják eredeti alakjukat. A poli-dimetil-sziloxán jó kémiai- és hőstabilitással, korrózióállósággal, rugalmassággal és gázáteresztő képességgel rendelkezik. Ennek okán a PDMS-t napjainkban egyre gyakrabban használják a membrántechnológia területén is (Pinnau, I., és He, Z., 2004; Ramírez-Morales és mtsai, 2013; Ariati, R., és mtsai, 2021).

A PDMS-t, mint tiszta polimer membránt gyakran használják viszonyítási alapként különböző, valamilyen anyaggal módosított membránok teljesítményének értékelésére (van Campenhout, B. és mtsai., 2017). Filiz Ugur Nigiz pedig azt is tapasztalta, hogy ha nem tisztán PDMS-ből készült membránt alkalmazunk gázok elválasztására, hanem ezt módosítjuk, például a membránmodulba nanokompozit grafén-oxidot építünk be, akkor a H_2 tisztítási teljesítménye még tovább javul, továbbá nagyobb CO_2/H_2 szelektivitás érhető el, mint a csak poli-dimetil-sziloxánból készült membránnal.

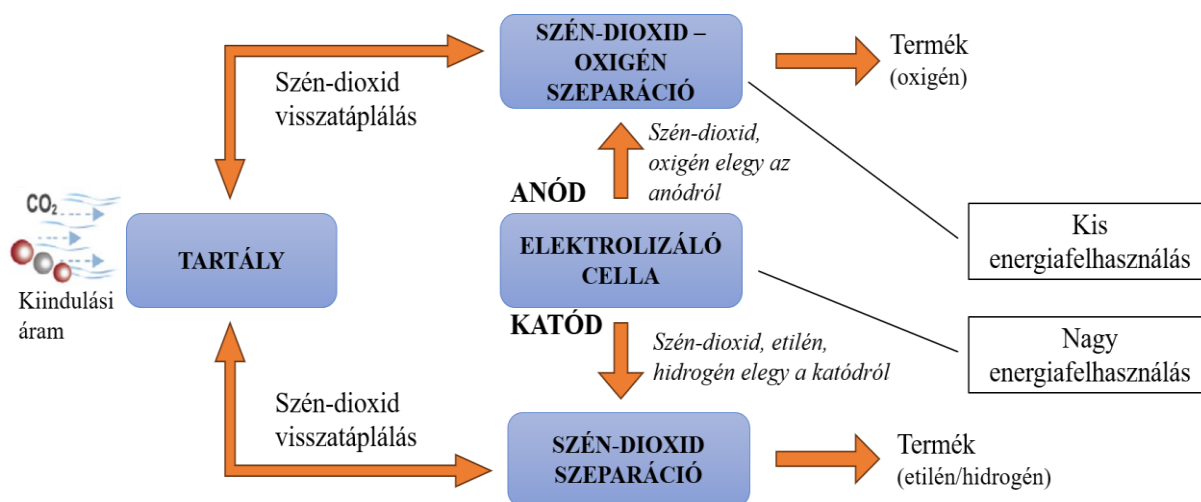
2.5. Szén-dioxid – oxigén szeparáció

Annak érdekében, hogy a szén-dioxid – oxigén elválasztás fontossága megfelelő kontextusba kerüljön fontos megemlíteni néhány előzményt.

A szén-dioxid elektrokémiai átalakítása valamilyen redukált terméké fontos útvonal az üzemanyagok, illetve a vegyi anyagok karbonsemleges előállításához. Az iparban jelenleg gyakran alkalmazott CO_2 elektrolízis esetén, amely etilént és hidrogént állít elő, kompromisszumot kell kötni a CO_2 konverzió növelése és a downstream műveletek között, hiszen a különböző folyamatok energiaigénye nagyon eltérő és a legtöbb esetben a downstream-ben a CO_2 leválasztás hatékonysága nem élvez prioritást. Napjainkban azonban felmerült egy olyan technológia, amellyel a konverzió és a leválasztás hatékonysága egyaránt növelhető lehet (Moore, T., és mtsai, 2023; van Campenhout, B és munkatársai, 2023).

A CO_2 alacsony hőmérsékletű elektrokémiai redukciója (CO_2R) egy ígéretes technológia, amely az utóbbi időben nagy figyelmet kapott. A technológia (4. ábra) két fő lépésből áll: a CO_2 „single-pass” konverziója (egymenetes konverzió), ami azt jelenti, hogy a gázáramban lévő CO_2 valahányad része átalakul redukált terméké a reaktoron keresztül történő egyszeri

áthaladással, a „carbonate crossover” (karbonát átmenet) pedig az a folyamat, amikor a CO₂ gáz reakcióba lép egy OH-csoporttal, ezáltal CO₃²⁻-vé alakul, ami pedig egy anioncserélő membránon keresztül az anódra jut és visszaalakul szén-dioxiddá. Az anód melletti viszonylag savas közegnek köszönhetően azonban az anódon lejátszódó folyamat CO₂ és O₂ gázok együttes fejlődéséhez vezet, amiből egyértelműen következik, hogy ezt a kétkomponensű gázelegyet valamilyen módszerrel szét kell választani, hogy tiszta CO₂-ot kapjunk, amelyet vissza tudunk vezetni a rendszerbe (Moore, T., és mtsai, 2023).



4. ábra
Szén-dioxid elektrokémiai átalakítása
(saját szerkesztés Moore és mtsai., 2023 alapján)

Maga az elektrolízis nagy energiabefektetést - mol CO₂-onként körülbelül 3000 kJ-t - igényel, míg a 1 mol CO₂ kivonása a gázáramból körülbelül 30 kJ munkát igényel mindössze. A nagy energiakülönbség miatt, annak érdekében, hogy optimális elektrolízist végezzünk, a reaktorba bevezetett gáz mindössze 5-10 %-át érdemes átalakítani egy menetben. Thomas Moore és munkatársai azzal érvelnek, hogy az elektrolízis és a későbbi gázleválasztási folyamatok energiaigénye közötti különbségek miatt a nagy teljesítmény fenntartását a reaktor hossza mentén előnyben kell részesíteni a későbbi gázleválasztások minimalizálásával vagy megszüntetésével szemben.

Az iparban jelenleg gyakran alkalmazott CO₂ elektrolízis, amely etilént és hidrogént állít elő, közel két nagyságrenddel több energiát igényel tehát, mint amennyi energiára szükség van a gázáram leválasztásához a CO₂R technológiában. Ez az összehasonlítás azonban nem veszi figyelembe a terméktisztítással kapcsolatos további költségeket, illetve azt a tényt, hogy a „single pass” konverzió esetén sok mol szén-dioxidot kell leválasztani a downstream során mol

CO₂-onként. Jól szemlélteti viszont a fizikai gázleválasztás és az elektrokémiai átalakítás közötti energiaszükséglet-béli különbségeket.

Fontos megemlíteni, hogy a „single pass” konverzió maximalizálásának és a karbonát átmenet minimalizálásának célja a downstream műveletek csökkentése, amely viszont negatívan hat a reaktor teljesítményére. Előbbi a reaktor kimenetének közelében alacsony CO₂ koncentrációhoz vezet, míg utóbbi túlfeszültséget okoz. Moore és munkatársai különböző kísérletekkel és szimulációkkal megállapították az egymenetes konverzió és a karbonát átmenet optimális működtetési paramétereit egy tipikus CO₂R rendszerben. Továbbá a downstream oldalon is megvizsgálták a lehetőségeket, elsősorban a különböző kémiai abszorpciókra fókuszálva.

A kutatók az általuk elvégzett kísérletek és elemzések segítségével bebizonyították, hogy az anódon történő gáztermelés hatékonyan kezelhető a megfelelő CO₂/O₂ elválasztási technológiával. Továbbá elmondható, hogy ipari körülmények között az utólagos (downstream) gázleválasztás előnyösebb, mint a CO₂ képződés elkerülését célzó, és egyben a reaktor teljesítményét rontó reaktormódosítások. Ebből adódóan a tématerület fő prioritása a megfelelő downstream gázleválasztási eljárás kifejlesztése és optimalizálása; ehhez kapcsolódnak az általam elvégzett kísérletek is (Moore, T., és mtsai, 2023).

Ahogy azt már korábban említettem, a membrános műveletek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek. A membránok széles körben felhasználhatóak, különböző típusú, anyagú és méretű modul áll az ipar rendelkezésére. A membrános műveletek könnyen kombinálhatóak más műveletekkel, a membránmodul beépítésével hatékony hibrid technológiák fejleszthetők ki. Az említett technológia esetében a méretnövelés egyszerű, a méretnövelési faktor közel lineáris. Fontos továbbá, hogy a membrános elválasztás környezetbarát technológia, hiszen – bár energiaigénye van – kémiai aditíveket nem igényel és nem termel veszélyes hulladékot. Elmondható továbbá, hogy napjainkban a membrános műveletek – és köztük a membrános gáz szeparáció – az ipar egyik leggyorsabban fejlődő ágazata, és sok potenciál rejlik benne a számos előnyös tulajdonságai miatt, ezért egy megfelelően kialakított membrános technológia optimális választás lehet az említett probléma orvoslására.

3. Célkitűzések

Kutatómunkám célja, hogy megtaláljam azt a membrános konstrukciót és azokat az optimális működtetési paramétereket, amelyekkel a leghatékonyabb a CO_2/O_2 gázelegy elválasztása és ezáltal a lehető legnagyobb tisztaságú szén-dioxid nyerhető ki. Ennek vizsgálatához kétféle kísérleti berendezés kialakításában vettem részt és alkalmazok a munkám során: először egy kaszkád rendszert modellezve vizsgálom a membrános gáz szeparációt.

A kutatás a Megújuló Energiák Nemzeti Laboratórium keretein belül, a Szegedi Tudományegyetem, Dr. Janáky Csaba és Dr. Endrődi Balázs által vezetett kutatócsoportjaival együttműködésben zajlik.

A kísérletekhez használt kezdeti, 2/3 rész CO_2 , 1/3 rész O_2 összetételt az irodalom adja meg, ebből indulunk ki majd a következő lépcsőkben mindig az előzőben elért permeátum összetételnek megfelelő gázkeverékkel újra elvégzem a mérést. Ezen kísérleteket a felskálázhatóság vizsgálata miatt három különböző (10 cm^2 , 100 cm^2 , 2500 cm^2) össz-membránfelületű modullal is elvégzem, majd ezeket értékelem és összehasonlítom. Továbbá a kísérletek során különböző permeátum elvételi arányokat beállítva vizsgálom a CO_2/O_2 elválasztást, vagyis, hogy a permeátumként nyert anyagáram (ahol a CO_2 koncentrációdik) szén-dioxid tartalma hogyan változik.

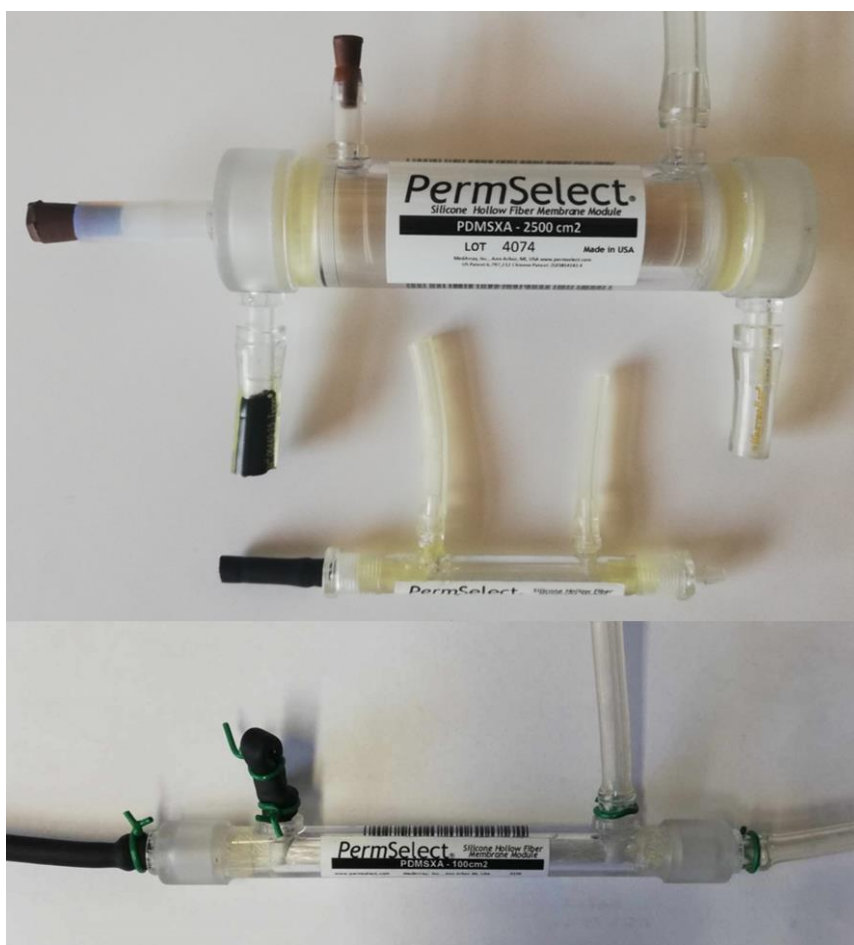
Ezt követően a kísérleti berendezést jelentősen átalakítva belső (permeátum) recirkulációs, PDMS membránmodult tartalmazó rendszer kidolgozásában és beüzemelésében vettem részt. A kezdeti mérés sorozatokat követően szisztematikusan tanulmányoztam a recirkulációs membrános rendszert.

4. Anyagok és módszerek

A következőkben a kísérletek elvégzéséhez szükséges anyagok, valamint az alkalmazott módszerek kerülnek bemutatásra.

4.1. Alkalmazott membránmodulok

A gáz szeparációs vizsgálatokhoz különböző össz-membránfelületű, kereskedelmi forgalomban kapható PermSelect típusú (5. ábra), poli-dimetil-sziloxán (PDMS) anyagú modulokat alkalmaztam, amelyek a CO_2/O_2 gázpár tekintetében szén-dioxid szelektív (a CO_2 a permeátumban dúsul) membráncsővecskéket (hollow-fibre) tartalmaznak.



5. ábra

PermSelect membránmodulok (2500 cm², 10 cm² és 100 cm²)

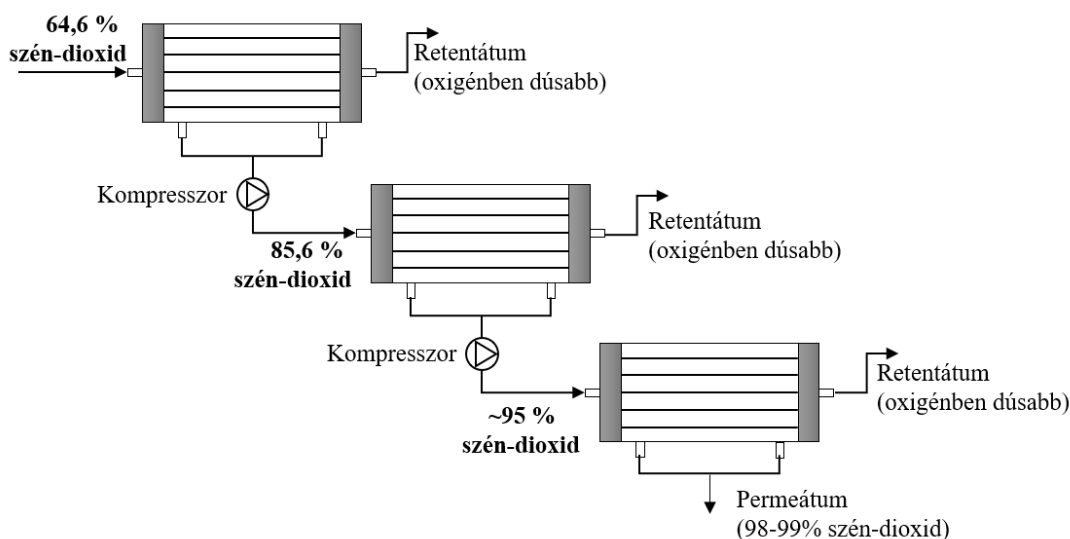
A rendelkezésemre álló 3 membránmodul mindegyikéről elmondható, hogy a modul külső köpenye polikarbonátból készült, illetve, hogy a kapilláris belső átmérője 190 μm , külső átmérője 300 μm , falvastagsága pedig 55 μm . A rendelkezésemre álló membránok közül a legkisebbnek az össz-membránfelülete 10 cm², ebben 30 db kapilláris cső fut. A legnagyobb össz-membránfelületű a 2500 cm²-es volt, melyben 3200 db kapilláris cső található. A közepes méretű modulba pedig 156 db kapilláris cső került beépítésre, melyek 100 cm² össz-felületet

adnak. A gázkeverék a csövek belsejébe került bevezetésre, így a permeátumot a köpenytérből gyűjtöttem a kísérletek során.

4.2. Szeparációs vizsgálatok

4.2.1. Kaszkárendszer vizsgálata

A kutatócsoport kezdetekben 64,6 % CO_2 és 35,4 % O_2 összetételű gázelegyből indult ki – amely elfogadható pontossággal közelíti az elektrolizálóból kilépő, 2/3 CO_2 , 1/3 O_2 összetételt – és a 10 cm^2 membránfelületű modult használta a kísérletekhez. Ezt követően a kiindulási gázelegy szén-dioxid tartalmát az egyes mérésekhez mindig növeltük, egészen 94,5 %-ig, melynek oka, hogy az elképzelés egy úgynevezett kaszkád rendszer kialakítása volt (az egyik membrán lépcsőben keletkező permeátum a következő membrán lépcső bemenő árama, rekomprimálva), annak érdekében, hogy a lehető legnagyobb tisztaságú szén-dioxid kapjunk termékként a többlépcsős elválasztást követően. Ezután pedig ezt a mérésorozatot a 100 cm^2 -es és a 2500 cm^2 -es modullal is elvégeztük, annak érdekében, hogy ellenőrizzük, vajon a permeátumban elérhető CO_2 tisztaság a membrán anyagi tulajdonsága vagy inkább a membránmodul geometriája által meghatározott. A kaszkád rendszert a **6. ábra** szemlélteti.



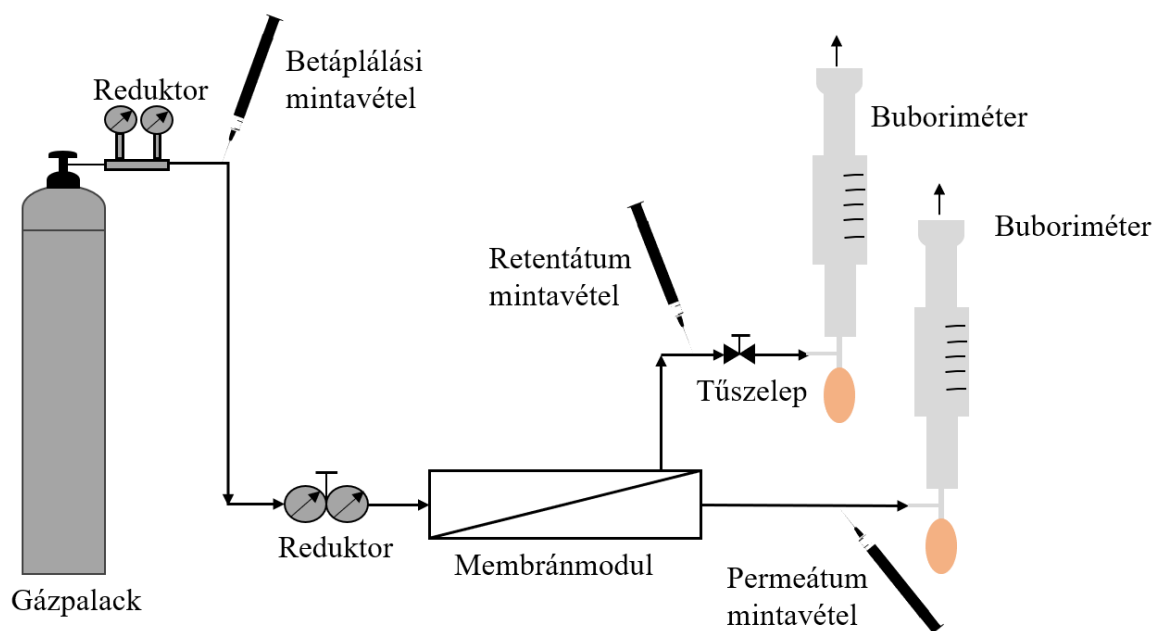
6. ábra

Kaszkád rendszer sematikus ábrája

Összefoglalva tehát a koncepció az volt, hogy az első membránra betáplálási áramként ráadjuk a 64,6 % CO_2 , 35,4 % O_2 összetételű gázkeveréket, majd a permeátumot komprimáljuk és ezt vezetjük rá a következő membránra, míg a retentátumot nem gyűjtjük. Így tehát a rendszerben az n-edik membránmodulba az (n-1)-edik modul permeátum árama kerül betáplálásra és ezáltal az egyes membránokra rendre a CO_2 -ban dúsabb áram kerül. Mivel az

egyes membránmodulokból csak 1-1 darab állt a kutatócsoport rendelkezésére, ezért ezeket a méréseket a kaszkád rendszert gyakorlatilag lemodellezve úgy végeztük el, hogy az adott membránra mindig olyan összetételben tápláltunk modell gázt, amely összetételt a megelőző mérésnél permeátumként tapasztaltunk. Fontos információ, hogy ahhoz, hogy a kinyert CO_2 -t újra az elektrolizálóba lehessen vezetni, annak oxigén tartalmát 0,5 vol. % alá kell csökkenteni, mivel csak így kerülhető el a katód oldali katalizátor dezaktiválása.

A membrán kaszkádrendszer modellezéséhez használt mérési berendezés sémáját a **7. ábra**, a valós kísérleti berendezést pedig a **8. ábra** szemlélteti.



7. ábra

Mérési berendezés sematikus ábrája

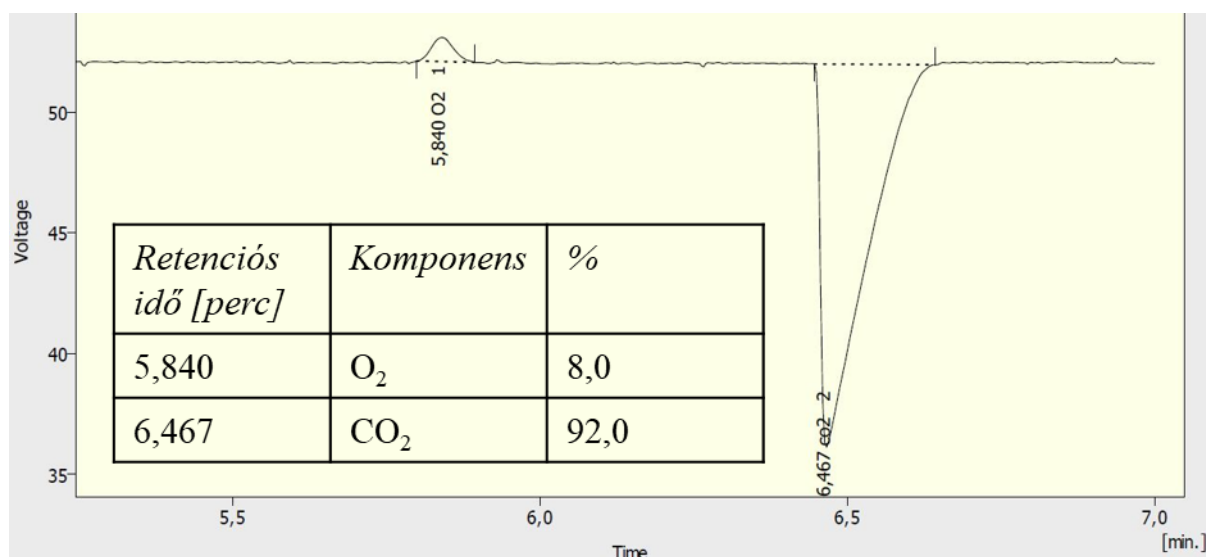


8. ábra

A valós mérési berendezés

A mérőrendszer első eleme a gázpalack, melynek névleges térfogata 50 liter, megengedett maximális nyomása pedig 300 bar. A valós mérőrendszerbe beépítésre került egy kisebb méretű gázpalack, melyet a nagy palackban kevert gázzal töltünk fel adott nyomásra. A gázkeverékek előállítása tehát a nagy tartályban történik, ebbe kerülnek betöltésre a gázkeverék egyes komponensei, esetünkben a szén-dioxid és az oxigén. Mindkét gáz a Messer Hungarogáz Kft.-től származik, az oxigén 99,5 %-os tisztaságú, a szén-dioxid pedig legalább 99 %-os tisztaságú, mellette maximum 10 ppm szén-monoxidot tartalmaz. A keverék elkészítéséhez az egyesített gáztörvényt, valamint az Avogadro törvényt ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) vesszük alapul. Például egy 50% szén-dioxid, 50 % oxigén keverék előállításához a gázpalackot feltöltjük szén-dioxiddal egy adott nyomásra, majd ezután annyi oxigént engedünk hozzá, hogy az össznyomás a kétszeresére emelkedjen. A gázkeverék homogenizálódásának megfelelő időt hagyva (jellemzően egy éjszaka), a pontos összetétel meghatározható a palackból vett minta gázkromatográfiás analízisével.

Az analitikához általam alkalmazott gázkromatográfban az állófázis egy töltött, kapilláris Carbopol oszlop, a mozgó fázis (vivőgáz) pedig tiszta nitrogén. Az egyes komponensek egyensúlyi megoszlása az álló- és a mozgó fázis között eltérő, ez adja az elemzés alapját. A komponenseket és azok mennyiségét az oszlop végén található hővezető-képességi (TCD) detektor érzékeli. Az injektor hőmérséklete 110 °C, a detektor hőmérséklete 130 °C, az „oven temperature” pedig 90 °C. Tiszta gázokkal (CO₂, O₂) végzett előzetes kalibráció után, a retenciós idő alapján a komponensek beazonosíthatóak, a kromatogrammon (9. ábra) megjelenő csúcs alatti terület kiintegrálásával pedig az egyes összetevők koncentrációja is megadható.



9. ábra
Szén-dioxid/oxigén gázkeverék gázkromatogramja

A gázpalackból kijövő gáz nyomása reduktorral szabályozható. Az ábrán látható, hogy mielőtt a gázt a mérőrendszerre vezetjük a nyomást tovább szabályozzuk. Továbbá fontos megemlíteni, hogy az általam használt rendszerbe az ábrán feltüntetett nyomásszabályozó szelepek közé beépítésre került egy kisebb gáztartály, amelynek elsősorban a kis felületű (10 cm^2) membránnál volt szerepe. A palack névleges térfogata 0,5 liter, maximális megengedett nyomása 124 bar. A kis felületű membránnal dolgozva kevés gáz fogy a mérésekhez, ezért elegendő a kis gázpalackba összeállítani a keveréket. A nagyobb felületű membránokat alkalmazva azonban több gázra volt szükség, ezért került kiépítésre egy közvetlen csatlakozó a nagy gázpalack irányába. A gáz membránmodulra juttatását megelőzően tehát a nyomásszabályozó szeleppel pontosan beállítható a nyomás.

A mérőrendszer egyik fő alkotóeleme a gáz szeparációs membránmodul. Az általam alkalmazott membránegységeket korábban, a 4.1. fejezetben már ismertettem.

A szeparációt követően a membránegységből tehát két különböző összetételű gázáram lép ki, melyek térfogatáramát buboriméterrel lehet mérni. Ennek lényege, hogy ezen az eszközön a gáz áthalad, és mivel a buboriméter szappanos oldatot tartalmaz, stopper segítségével meg lehet mérni, hogy egy szappanbuborék egy adott egységnyi térfogatot (1 mL, 10 mL, 100 mL) mennyi idő alatt tesz meg, majd ebből lehet következtetni magára a térfogatáramra.

A mintavételnél először többször átöblítem a fecskendőt az adott gázeleggyel, majd a fecskendőt 100 μL -re állítom, és a GC-re injektálok. A GC-hez tartozó számítógépes szoftver, a Clarity segítségével az analízis nyomon követhető és az eredmény kiértékelhető.

A retentátum oldalon beépítésre került egy úgynevezett tűszelep, amely segítségével beállítható a retentátum térfogatárama és ezáltal a permeátum elvételi arány is meghatározható.

A mérések során (stady-state körülmények mellett) a buboriméter segítségével megmértem a permeátum és retentátum térfogatáramát, gázkromatográfiával pedig meghatároztam ezen áramok összetételét. Az anyagmérleg szerint a betáplálás térfogatárama megegyezik a permeátum és a retentátum térfogatáramának összegével, a kiindulási összetételt pedig szintén GC segítségével határoztam meg. Az összetételeket is ismerve kiszámolható, hogy az egyes áramokban mennyi a CO_2 és az O_2 térfogatárama. Például, ha a permeátum CO_2 áramát összeadjuk a retentátum CO_2 áramával, akkor ennek meg kell egyeznie a kiindulási gázkeverék CO_2 áramával, és ugyanez igaz az oxigén áramokra is.

Kísérleti terv

Kaskádrendszer modellezése

A kaskádrendszer működését az **1. táblázat**ban összefoglaltak szerint vizsgáltuk, a 10 cm²-es membránmodult alkalmazva:

1. táblázat

Alkalmazott beállítások a kaskádrendszer modellezésére

Kiindulási CO ₂ koncentráció [%]	P/F arány [-]
64,6	0,09
	0,17
	0,22
	0,36
85,6	0,11
	0,29
	0,51
94,5	0,19
	0,32
	0,65

1. kísérlet (Felskálázhatóság)

Az első mérésnél a kiindulási összetétel 94,5 % szén-dioxid és 5,5 % oxigén volt, amely a kaskád rendszerben az utolsó modulra kerülő összetételt modellezi. A gáz szeparációt a 2500 cm²-es membránnal, laborhőmérsékleten (23°C) végeztem. A nyomásszabályozó szelepek segítségével beállítottam, hogy a betáplálási nyomás 2 bar legyen. A retentátum oldalon lévő tűszelep segítségével 3 különböző permeátum elvételi arányt állítottam be (ezen paraméter hatásának vizsgálatához). Ha szelep szinte teljesen zárva van, akkor a retentátum térfogatárama kicsi, és ebből adódik, hogy nagy lesz a permeátum elvételi arány („sok gázt kényszerítünk a permeátumba”). Ha viszont a szelep szinte teljesen nyitva van, akkor a retentátum térfogatáram nagy, amely kicsi P/F arányt ad („kevés gázt kényszerítünk a permeátumba”). A megfelelő arányok beállításához a buboriméter segítségével megmértem a permeátum és a retentátum térfogatáramát, ezeket összeadtam, majd a permeátum térfogatáramát elosztottam az összeggel; így kaptam meg a becsült, aktuális P/F arány értékét. Ezt követően megvártam, hogy az adott paraméterek mellett beálljon az úgynevezett stady-state állapot a rendszerben, amely azt jelenti,

hogy a permeátum és retentátum térfogatáramokban a komponensek koncentrációi két egymást mintavétel esetében közel azonosak (a különbség <5 %). Azt vizsgáltam tehát, hogy a beállított P/F arányok mellett, hogyan változik a permeátum szén-dioxid tartalma, vagyis, hogy a kiindulási gázelegy CO₂-tartalmát mennyire sikerült feldúsítani.

2. kísérlet (Felskálázhatóság)

A kísérleteket a 10 cm²-es és a 100 cm²-es membránnal is megismételtem, ugyanazt a kiindulási gázelegyet felhasználva, ugyanazon körülmények között. Ebben az esetben is 3 különböző permeátum elvételi arányt állítottam be a tűszelep segítségével, és gázkromatográfiát használva meghatároztam a permeátum és a retentátum CO₂, valamint O₂ tartalmát az egyensúlyi állapot beállta után. Az egyes kísérleteknél beállított permeátum elvételi arányokat a **2. táblázat**ban foglaltam össze, a kiindulási gázkeverék összetétele mindegyik esetben 94,5 % CO₂ és 5,5 % O₂ volt.

2. táblázat

Alkalmazott beállítások a 94,5 % CO₂ tartalmú keverék esetében

membránfelület [cm²]	P/F arány [-]
10	0,1892
	0,3221
	0,6535
100	0,2307
	0,5652
	0,6944
	0,8087
2500	0,3414
	0,4041
	0,7785

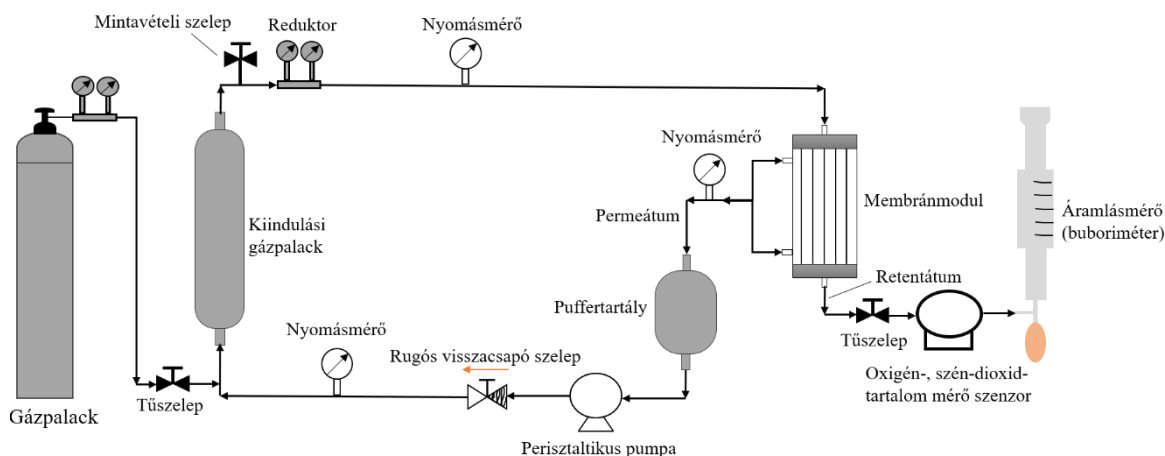
4.2.2. Belső (permeátum) recirkulációs vizsgálatok

A US Patent No. 6,428,606 amerikai szabadalom (Gottschlich és mtsai., 2002), illetve saját tapasztalataink és ötleteink alapján összeállítottunk egy új mérési rendszert, melybe beépítésre került egy belső (permeátum) recirkulációs ág. Az alább részletezett **3-6. kísérletek** tulajdonképpen előkísérletekként szolgáltak a rendszer működésének feltérképezéséhez, és az első működési tapasztalatok levonásához (ezeknél a teszteknel csak a retentátum összetételét követtük nyomon). A **7-9. kísérletek** elvégzése előtt azonban, az addigi tapasztalatokra is építve a membrán gáz szeparációs készülékbe beépítésre került egy permeátum oldali

mintavételi szelep is, így ezen kísérletsorozat során további hasznos információhoz és eredményhez jutottunk (közvetlen információ a tisztítandó gáz oldal összetételéről).

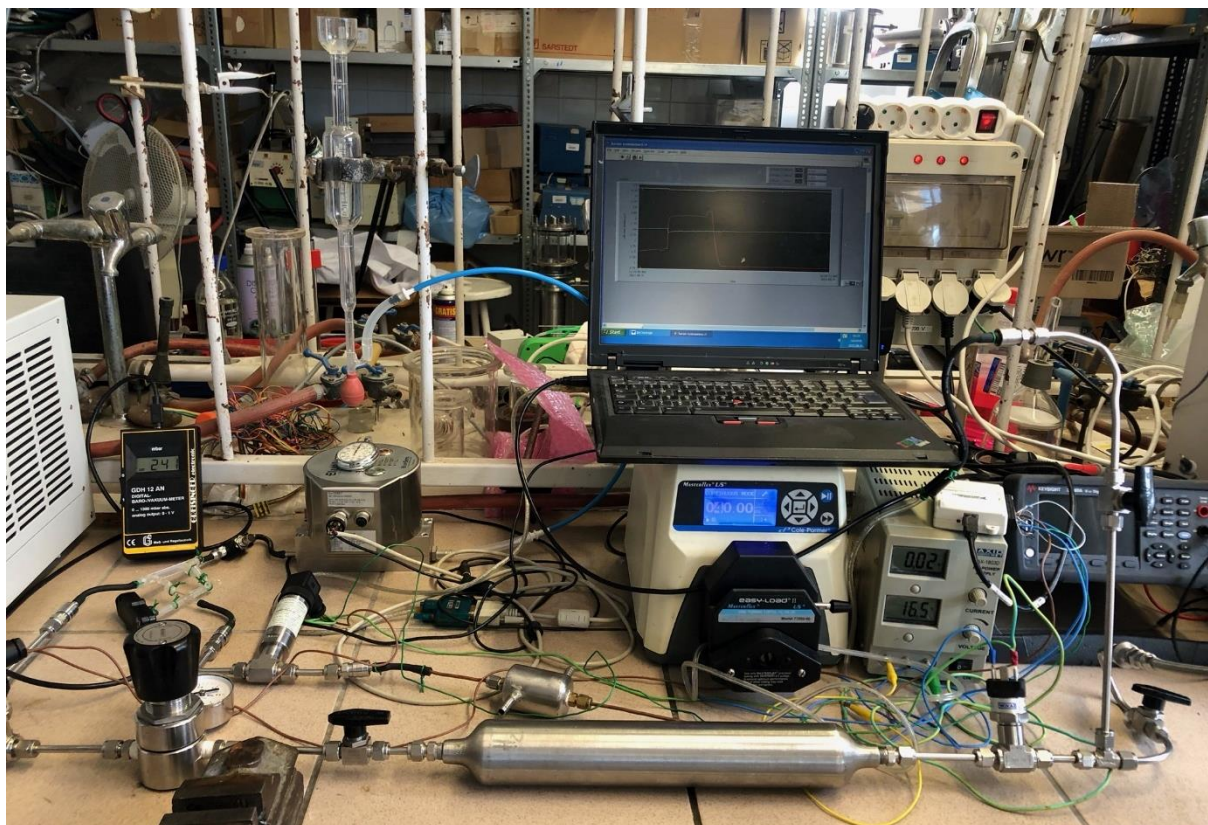
3. kísérlet

Az új, belső permeátum recirkulációt alkalmazó mérőrendszer lényege, hogy a permeátumot rekomprimálást követően visszakeverjük a kiindulási gázkeverékhez. A kísérleti berendezés sematikusan a **10. ábra** látható, valós képét pedig a **11. ábra** mutatja. Ennek a műszaki megoldásnak nagy előnye lehet, hogy gyakorlatilag egy belső recirkuláció beépítésével, egyetlen membránmodul felhasználásával a kaszkádszerhez hasonló eredményt (CO_2 tisztítási hatékonyságot) produkáljunk. Eme kísérletek fő célja tehát megvizsgálni, hogy ha egy adott gázkeveréket (a kiindulási összetétel változása mellett) „több körben” vezetünk át a membránon, akkor a permeátumban elérhető-e magasabb CO_2 koncentráció, mint amit az előző (membrán kaszkádot modellező) kísérleteknél tapasztaltunk.



10. ábra

Recirkulációs mérési berendezés sematikus ábrája

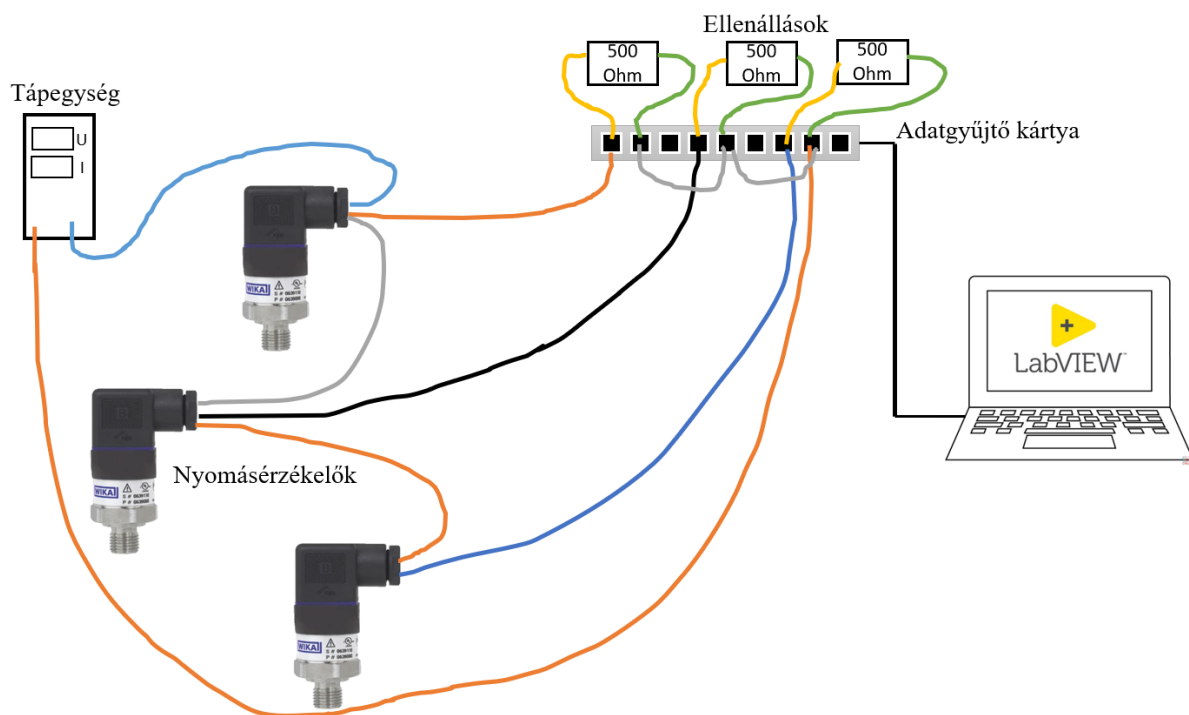


11. ábra

A valós belső (permeátum) recirkulációs rendszer

A recirkulációs mérési berendezést megvizsgálva láthatjuk, hogy gyakorlatilag az eredeti mérési elrendezést alakítottuk át, egészítettük ki új elemekkel. A rendszer lényege, hogy a membrán modul után beépítésre került egy kisebb gázpalack (20 cm^3 névleges térfogatú), mely tulajdonképpen puffer tartályként funkcionál, majd ebből az úgynevezett átmeneti tartályból egy perisztaltikus pumpa segítségével a permeátumot újrakomprimálva visszajuttatjuk a kiindulási gázpalackba. A visszavezetésre kerülő permeátum ágat 14 mm-es átmérőjű Norprene® tubing (product reference number: EW-06410-01, Cole-Parmer Instrument Co.) csőből alakítottuk ki, amely nagy előnye, hogy a gumicsőnél tömörebb, hajlékony, de nem lágyul ki, tehát hosszútávon használható a perisztaltikus pumpába. A membránra kerülő betáplálási gázkeverék szén-dioxid koncentrációja a recirkulációs ágnak köszönhetően folyamatosan emelkedni fog, hiszen ez a komponens dúsul a permeátumban, ami visszavezetésre kerül. Emellett a mérőrendszerbe, a retentátum oldalra, beépítésre került egy oxigén-, szén-dioxid-tartalom mérő (BlueSens) gáz szenzor, mely egy laptop-hoz kapcsolódva lehetővé teszi a retentátum összetétel alakulásának tendenciaszerű nyomon követését. A pontos összetételt azonban ebben az esetben is gázkromatográfia segítségével határozzuk meg.

Fontos továbbá megemlíteni, hogy a nyomásmérés úgynevezett közvetett módon történik a **12. ábra** alapján. A kísérleti berendezésbe 3 nyomásérzékelő került beépítésre: az első a kiindulási tartályban uralkodó nyomást érzékeli, a második a reduktor után került beépítésre, vagyis ezzel tudjuk nyomon követni a membrán betáplálási nyomását, a harmadik pedig a visszavezetésre kerülő permeátum ág nyomását méri. Az adott helyeken mért nyomások a későbbi számításoknál játszanak fontos szerepet.



12. ábra
Nyomásmérés vázlata

A mérőrendszer kiépítése során a WIKA által gyártott nyomásérzékelő egységeket használtunk, melyek lényege, hogy egy tápegység segítségével 8 és 30 V közötti tetszőleges nagyságú feszültséget kell rájuk kapcsolni és mérni az áthaladó áram erősségét. A műszerek 4 és 20 milliampér közötti intervallumban tudnak áramerősség értéket jelezni. Az általam alkalmazott rendszerbe beépítésre került érzékelők közül kettő esetében a 4 mA 0 bar-nak, a 20 mA 6 bar-nak felel meg, a permeátum ágba beépített érzékelő esetében pedig ez a tartomány -1 és 2,5 bar között van, amely azt jelenti, hogy ez az érzékelő képes vákuumot is detektálni, amely nekünk ebben a mérési elrendezésben előnyös (tekintve, hogy a perisztaltikus pumpa szívó ága a membrán permeátum oldalára kapcsolódik, s ott vákuumot hoz létre). Mindegyik érzékelő esetében az adott tartományon belül, az áramerősség és a nyomás között lineáris (kalibrálható) összefüggés van.

Mivel az általunk alkalmazott rendszerbe 3 nyomásérzékelő is szerepel, így a könnyebb detektálhatóság és feldolgozás miatt ezeket egymással, illetve a tápegységgel sorba kötöttük,

továbbá beiktatásra került 1-1, 500 Ω -os terhelő ellenállás is, szintén soros kapcsolással. Az így kialakított rendszert számítógéppel összekapcsoltuk és a LabView nevű program segítségével detektáltuk az egyes nyomásmérőkhöz tartozó feszültség értékeket. Az így kapott adatokat az Ohm törvény ($R = \frac{U}{I}$) felhasználásával átszámoltuk áramerősségre [mA], majd az előzetesen meghatározott kalibráló egyenes alapján meghatároztuk a nyomásértékeket [bar, mbar].

A mérőrendszer összeszerelését követően szivárgás tesztet végeztünk. A mérési konstrukció összeszerelésekor több helyre is beépítésre kerültek szelepek, amelyek segítségével a rendszer szakaszolható, ezáltal, ha szivárgást észlelünk, könnyebb megállapítani, hogy a mérési berendezés mely részén van probléma. A nyomásérzékelők segítségével tehát megvizsgáltuk, hogy a rendszer képes-e tartani a nyomást, majd miután a szükséges javításokat elvégeztük és nem tapasztaltunk szivárgást, elvégeztük az első mérést a fent bemutatott mérési berendezéssel, a 100 cm²-es membránmodult alkalmazva.

A 3. kísérlethez a korábban is használt, 94,5 % CO₂, 5,5% O₂ összetételű keveréket használtuk. A kiindulási gázpalackot feltöltöttük 2,6 bar nyomással, mivel a tapasztalatok alapján ez az a nyomás, amivel szemben a perisztaltikus pumpa még képes dolgozni. Ezt a nyomást a reduktor segítségével 1,5 barra szabályoztuk, ez tehát a membrán betáplálási oldalán lévő nyomás. A perisztaltikus pumpát 45 mL/perces fordulatszámra állítottam, mellyel 170 mbar vákuumot tudtam kezdetben létrehozni. A retentátum elvételi sebessége 2,14 mL/perc volt. Azt tapasztaltam, hogy a vákuum oldali nyomást a rendszert nem tudja tartani, a vákuummérő által mutatott érték folyamatosan növekedett; 30 perc elteltével 330 mbart mértem. Ez az elválasztás tekintetében problémás lehet, hiszen a nyomás ingadozásával a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség (hajtórerő) folyamatosan változik. Ezt követően a perisztaltikus pumpát 55 mL/percre állítottam és így a nyomás elkezdett csökkenni, 30 perc elteltével már 157 mbart mértem és a kísérlet előrehaladtával ez tovább csökkent, 120-130 mbar közötti tartományban stabilizálódott. Összességében így tehát a kísérletek során a membránra 1,5 bar nyomással került folyamatosan betáplálásra a tisztítandó gázkeverék, s a permeátum oldalon mindvégig enyhe vákuum (120-130 mbar) uralkodott. A rendszerből a retentátum oldalon adott időközönként mintát vettem és GC segítségével meghatároztam az összetételt. A mérés végén a permeátum összetételét is meghatároztam, illetve a buboriméter segítségével megmértem a térfogatáramát is, amely 10 mL/perc volt (atmoszférikus nyomás, szobahőmérséklet).

4. kísérlet

A recirkulációs rendszerrel a 3. méréshez hasonlóan ismét kísérletet végeztem, más beállítási paraméterekkel. A kiindulási gázösszetétel 85,4 % CO₂, 14,6 % O₂ volt, a retentátum térfogatáramát pedig 1,15 mL/percre állítottam.

5. kísérlet

A 4. mérés beállításait alkalmazva megismételtem a mérést, azzal a különbséggel, hogy a retentátum térfogatáramát 2,93 mL/percre állítottam.

6. kísérlet

Az előző kísérletekhez hasonlóan, a recirkulációs rendszert használva elvégeztem egy újabb mérést, mely során a retentátum térfogatáramát a korábbi tapasztalatok alapján 2,1 mL/percre állítottam. A korábbi kísérleteknél azt tapasztaltuk, hogy az 1 mL/perces retentát térfogatáram esetén az elválasztás nagyon lassú, míg a 3 mL/perces térfogatáram esetén nagyon gyorsan fogy a gáz és az elválasztás ezért nem hatékony egységnyi idő alatt. A kiindulási gázösszetétel 67,7 % CO₂, 32,3 % O₂ volt. 255 perc elteltével azt tapasztaltam, hogy a kiindulási gáztartály nyomása (a retentát elvétel miatt) lecsökkent a redukált nyomás szintjére (1,5 bar), azonban a mérést az eddigiektől eltérően most nem állítottuk le ezen a ponton, hanem hagytuk a rendszert tovább működni, egészen addig, amíg a nyomás 1,1 barra csökkent.

7. kísérlet

A rendszer működésének és a paraméterek hatásának vizsgálata után elvégeztem a 7. kísérletet, amely az első fő kísérletnek mondható. Az eddig használt mérési berendezésben csak a retentátum oldalon vettünk mintát, a permeátum összetételét csak a mérés végén határoztuk meg. Ezen a ponton azonban a rendszerbe, a kisebb, kiindulási gázpalack utáni szakaszra beépítésre került egy újabb mintavételi szelep, amellyel a membránba belépő gázáram pontos összetételét tudtuk nyomon követni.

A kísérlethez a 67,7% CO₂, 32,3 % O₂ összetételű gázkeveréket használtam. Feltöltöttem a kiindulási gázpalackot 2,5 barra a gázkeverékkel, a retentátum térfogatáramát pedig 2 mL/percre állítottam. A membrán betáplálási nyomását 1,5 barra állítottam a reduktor segítségével, a perisztaltikus pumpával pedig 120 mbar vákuumot hoztam létre a permeátum oldalon. A rendszerből 30 percenként mintát vettem, 60 percenként pedig rátápláltam a kiindulási gázkeverékből annyit, hogy a tartályban ismét 2,5 bar nyomás legyen. Az eddigi mérések tapasztalatai alapján elmondható, hogy a recirkulációnak köszönhetően a rendszerben a CO₂ koncentráció folyamatosan növekedett, ebben az esetben azonban a tartályba a magasabb

CO₂ tartalmú permeátum áramon kívül az adott időpillanatokban magasabb O₂-tartalmú tisztítandó gáz is kerül. Így a membránra kerülő gázáram összetétele a kísérlet során folyamatosan változik és a beépített mintavételi szelep segítségével mindig az aktuálisan tisztítandó gázkeverék összetételét tudjuk nyomon követni.

8. kísérlet

A 8. kísérletet a következőképpen végeztük el: 66,7 % CO₂, 33,3 % O₂ összetételű gázkeverékkel feltöltöttük a kiindulási tartályt 2,5 barra, a membrán betáplálási nyomását 1,5 barra állítottam, a permeátum oldalon pedig 120 mbar vákuumot hoztam létre. Fél óras mintavételekkel nyomon követtük a tisztítandó gáz koncentrációjának alakulását, majd, amikor a tartály nyomása 1,3 barra csökkent (vagyis a rendszerbe a kiindulási állapotban betáplált gázkeverék közel 50 %-át elhasználtuk), akkor a tartályt feltöltöttük 2,5 barra a tisztítandó gázzal, a belső recirkulációs ágat felhasználva átkevertük a rendszerbe bekerülő gázt és egy éjszakára állni is hagytuk (homogenizálás elősegítése). Másnap reggel folytattam a mérést (2. tisztítási ciklus), ekkor a tartály nyomása 2,29 bar. Addig működtettem a rendszert, amíg a tartály nyomása 1,26 barra csökkent, majd a tisztítandó gázkeverékkel a tartályt 2,55 barra töltöttem fel, és a retentát szelepet elzárva, 10 percig cirkuláltattam a gázt a rendszerben, majd másnap reggelig állni hagytam és folytattam a mérést (3. tisztítási ciklus). Amikor a nyomás 1,24 barra csökkent, újra feltöltöttem a tartályt a tisztítandó gázzal 2,6 barra és elvégeztem a 4. tisztítási ciklust, a nyomást 1,19 barig hagytam lecsökkenni. A retentát térfogatárama a mérés során végig 2 mL/perc volt.

9. kísérlet

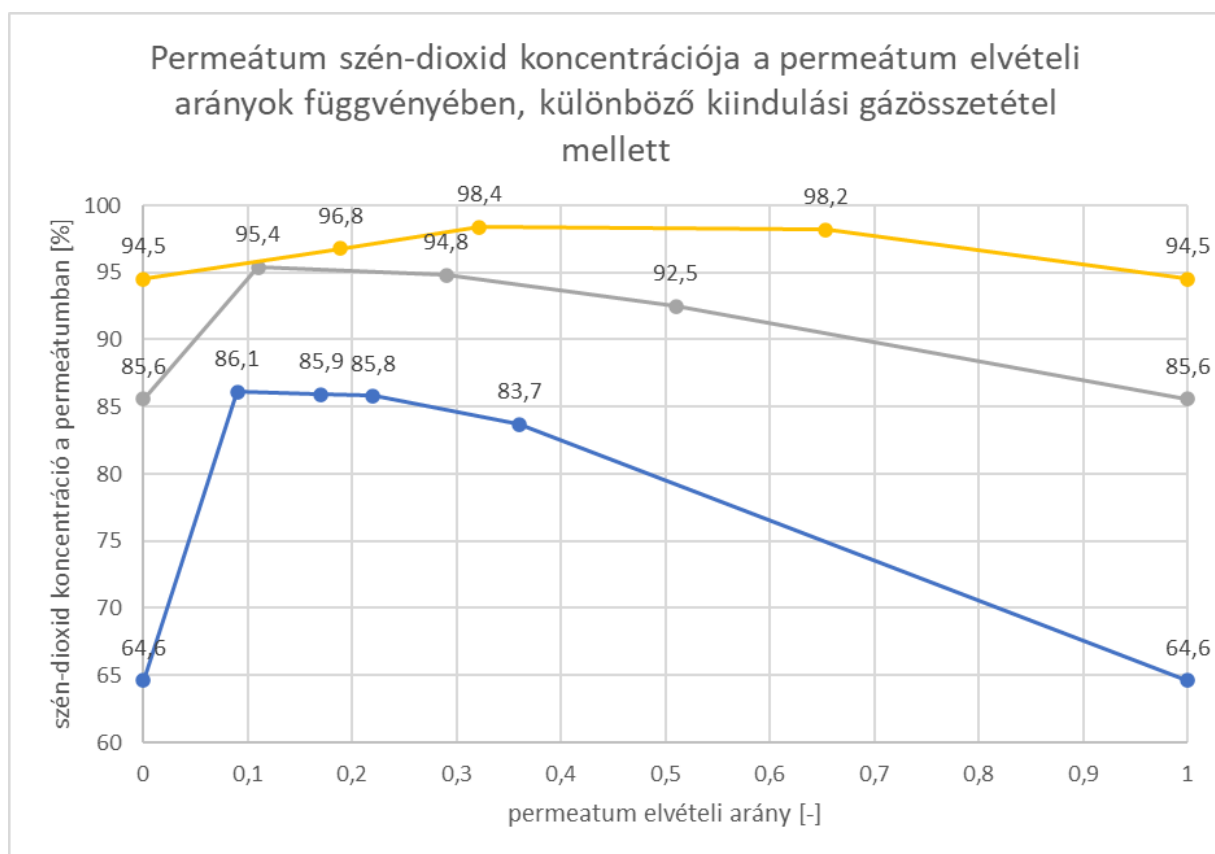
Az általunk használt membrán a 2.3. fejezetben bemutatott mechanizmus alapján működik, ezért, ha a CO₂ oldhatóságát növeljük a membrán anyagában, akkor feltehetőleg jobb szeparációt, magasabb szelektivitást és így végeredményben magasabb permeátum (CO₂) tisztaságot tudunk elérni. Így, az elválasztás hatékonyságának növelése érdekében (az eddig mindvégig laborhőmérsékleten (23±2 °C) temperált rendszerrel) további kísérletet végeztünk a membrán modul 4 °C-on és -10 °C-on való temperálása mellett a 66,7 % CO₂, 33,3 % O₂ tartalmú gázkeverékkel. A mérés során a retentát elvétel ebben az esetben is 2 mL/perc volt.

5. Eredmények és értékelésük

Az alábbiakban az elvégzett kísérletek eredményei, illetve ezek értékelései kerülnek részletes bemutatásra.

5.1. Kaszkárendszer modellezésére szolgáló mérések eredményei

A **13. ábra** a 10 cm²-es membránmodullal végzett, kaszkárendszer modellezésére szolgáló kísérletek eredményeit mutatja. A görbék a permeátumban mért szén-dioxid koncentrációt mutatják a permeátum elvételi arányok függvényében.



13. ábra

Permeátum szén-dioxid koncentrációja a permeátum elvételi arány függvényében

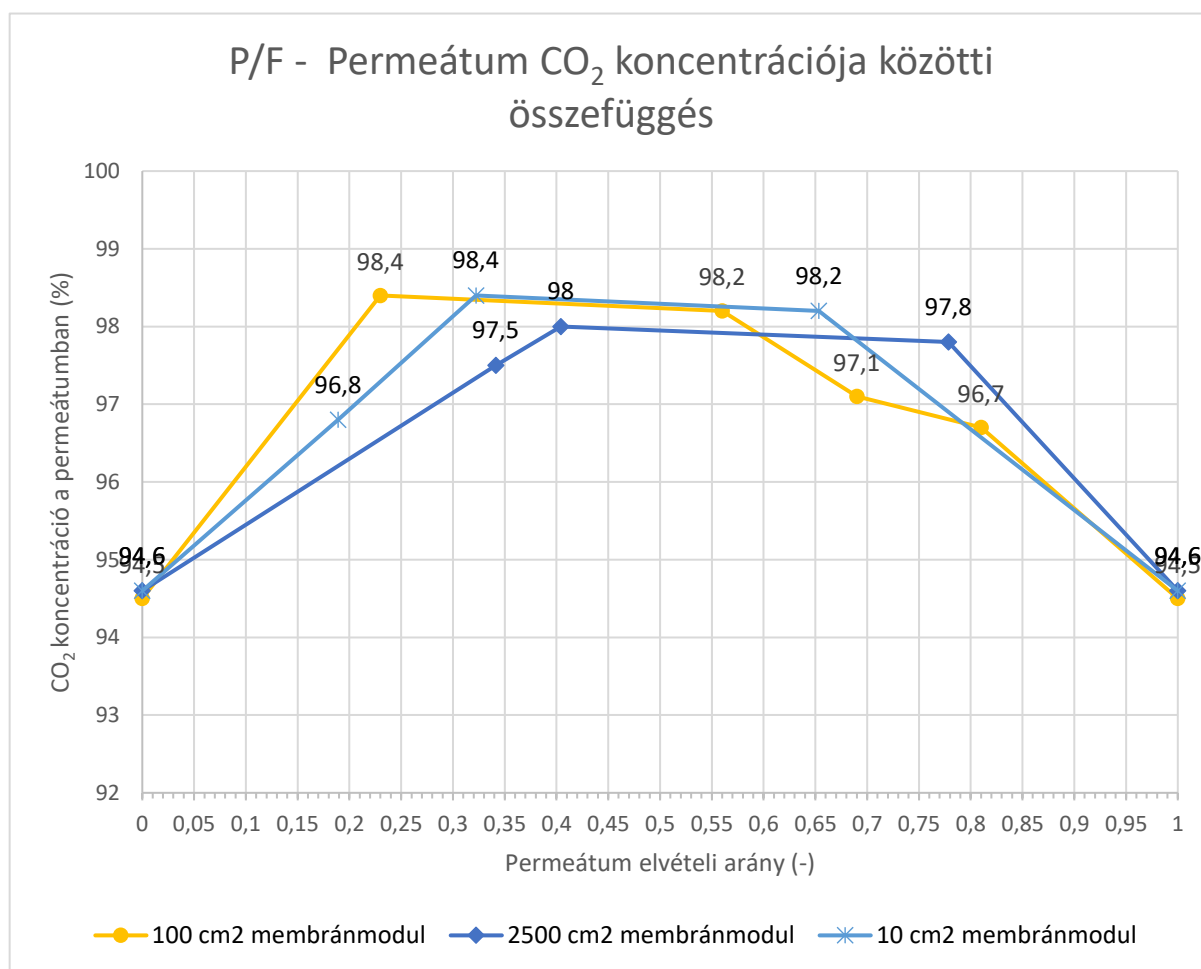
A görbék lefutása alapján elmondható, hogy egy bizonyos pont után a permeátum elvételi arány növelésével, kis mértékben ugyan, de romlik a permeátumban elérhető CO₂ koncentráció. A kaszkárendszer modellezésére szolgáló kísérletekhez a különböző elvételi arányokhoz tartozó CO₂ koncentráció értékeket átlagoltam, és ezt az adatot használtam fel a mérések további felépítéséhez. Ezen adatokat a **3. táblázat** tartalmazza.

3. táblázat
Mérési adatok

Szén-dioxid koncentráció [%]	
kiindulási gázkeverékben	permeátumban elért (átlag)
64,6	85,4
85,6	94,2
94,5	97,8

5.2. Felskálázhatósági vizsgálat eredménye

A 1. és a 2. kísérlet eredményeit a **14. ábra** szemlélteti. Az ábrán a kaszkádrendszer utolsó lépcsőjének eredményét, vagyis a permeátumban elérhető legmagasabb CO₂ koncentráció értékeket látjuk a különböző összmembrán-felületű modulok esetén.



14. ábra

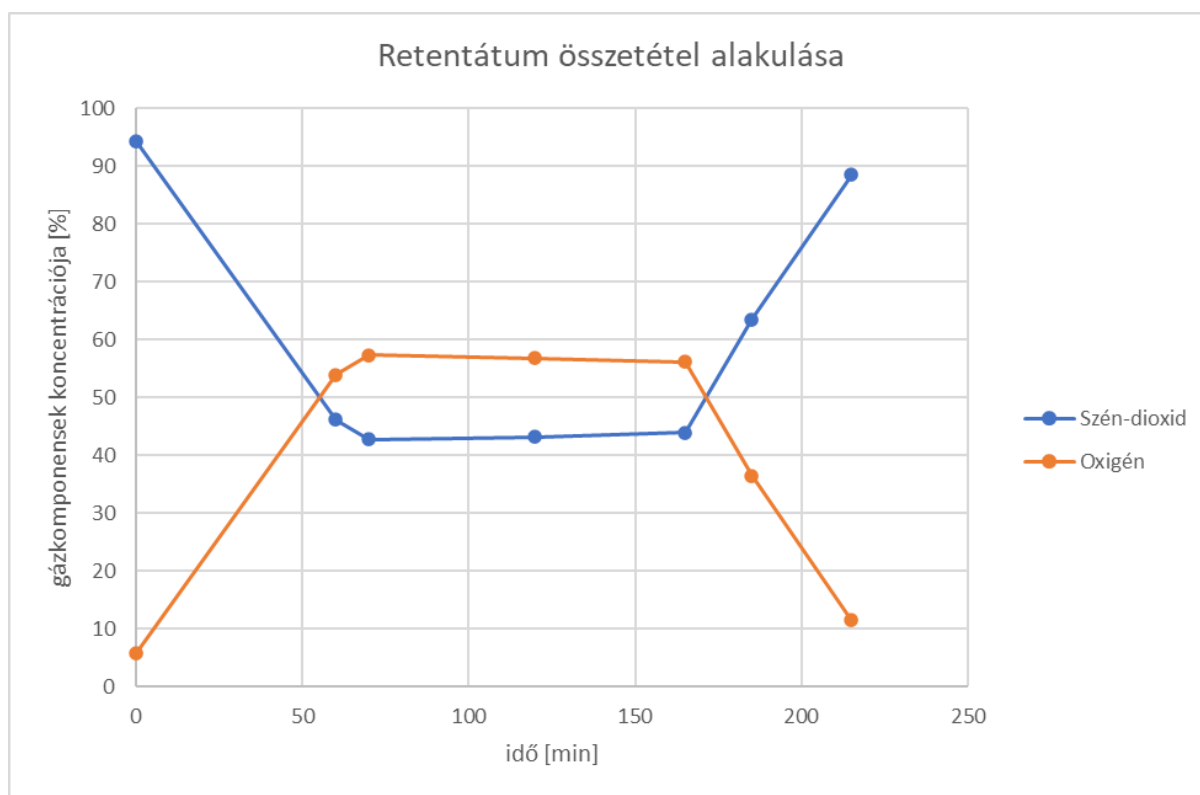
A permeátum elvételi arány és a permeátum szén-dioxid koncentrációja közötti összefüggés a különböző membránmodulok esetében

A grafikonok kezdő és végpontjai a betáplálási, 94,5 %-os CO₂ tartalmát jelzik, hiszen ezek a pontok gyakorlatilag azt jelentik, hogy nincs elválasztás. Ennek oka, hogy a 0 permeátum elvételi arányt azt jelenti, hogy a kiindulási gáz egészét a retentátum oldalon veszem el (vagyis a gáz egyszerűen áthalad a membrán csövecskéken érdemi szeparáció nélkül), míg a $P/F = 1$ azt jelenti, hogy az összes betáplált gáz a permeátum oldalra kerül (nem valósul meg keresztáramú működés, nincs szeparáció – ez az úgynevezett dead-end működési mód). A két végpont (szélsőérték) között beállított elvételi arányok esetében pedig a hozzájuk tartozó, permeátum oldalon mért CO₂ tartalom látható a diagramokon, az alkalmazott membrán moduloknak megfelelően.

Mindhárom membrán modul esetében elmondható, hogy kezdetben kisebb permeátum elvételi arányhoz kisebb CO₂ koncentráció tartozik, majd egy maximális értéket elérve a szén-dioxid tartalom kissé stagnál, és ezt követően kisebb (~0,2 %) visszaesést mutat. Összességében tehát egy (aszimmetrikus) haranggörbét kapunk. Továbbá azt is láthatjuk, hogy a 10 cm²-es és a 100 cm²-es membránmodul esetében mért maximális CO₂ koncentráció 98,4 %-nak adódott, míg a 2500 cm²-es modult alkalmazva ez az érték 98 % volt. Vagyis konklúzióként levonható, hogy az adott kiindulási gázösszetétel mellett a három különböző össz-membránfelületű modul közel azonos (gyakorlatilag inkább a mérési bizonytalanság nagyságrendjébe eső különbséggel jellemezhető) elválasztási hatékonyságot mutat, vagyis a felskálázhatóságot illetően elmondható, hogy a szeparáció hatékonyságát nem a modul mérete és geometriája, hanem a membrán anyaga határozza meg. Ez fontos következtetés a tekintetben, hogy így a 10 cm² membrán modullal kapott eredményekből lehet következtetni a több nagyságrenddel nagyobb felületű (2500 cm²) modul viselkedésére is a permeátumban elérhető CO₂ tisztaság tekintetében.

Belső (permeátum) recirkulációs rendszerrel végzett kísérletek eredményei

5.3. A 3. kísérlet eredménye



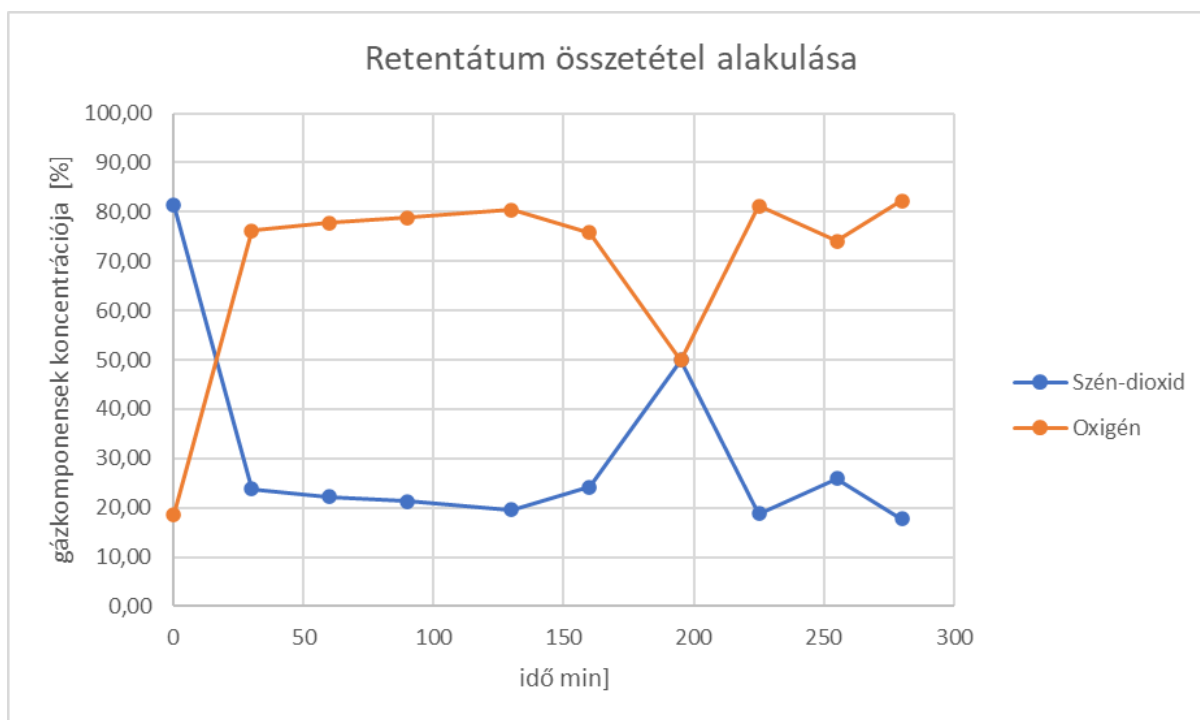
15. ábra

Retentátum összetétel alakulása a 3. kísérlet során

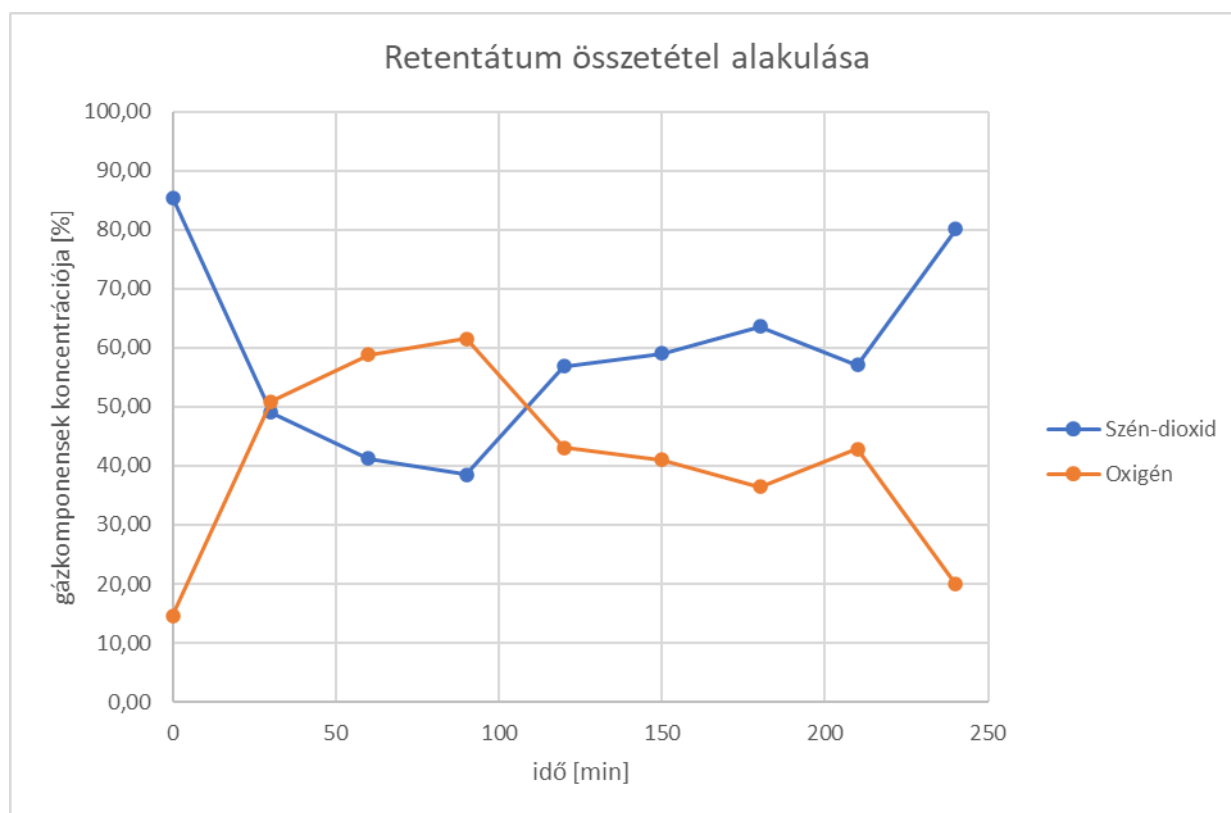
Ahogy azt a **15. ábra** is mutatja, körülbelül 3 óra elteltével már a retentátum oldalon (amely egyébként az oxigénben dúsabb gázáram) is növekedni kezdett a szén-dioxid mennyisége, amely azt jelzi, hogy a rendszerben olyan kevés az oxigén, hogy a szén-dioxid is a retentátum oldalra kerül. A kísérlet végén megmértem a permeátum összetételét is, amely alátámasztotta ezt, a permeátumban 98,5 % CO_2 -ot mértem.

5.4. A 4-5. kísérletek eredményei

Az alábbi ábrák a retentátum összetételének alakulását szemléltetik a 4. és az 5. mérés esetében. A **16. ábra** jól mutatja, hogy ezen mérésnél még több mint 4 óra elteltével sem jutottunk el odáig, hogy a retentátum szén-dioxid tartalma megnövekedjen. Ennek oka a kisebb retentátum térfogatáram illetve az, hogy a kiindulási összetétel miatt nagyobb a tisztítandó oxigén mennyisége. A mérést így 280 perc elteltével megállítottuk és megmértük a permeátum térfogatáramát amely 11,31 mL/percnek adódott, illetve meghatároztuk a permeátum összetételét is, amely 93,1 % CO_2 és 6,9 % O_2 volt.



16. ábra
Retentátum összetétel alakulása a 4. kísérlet során



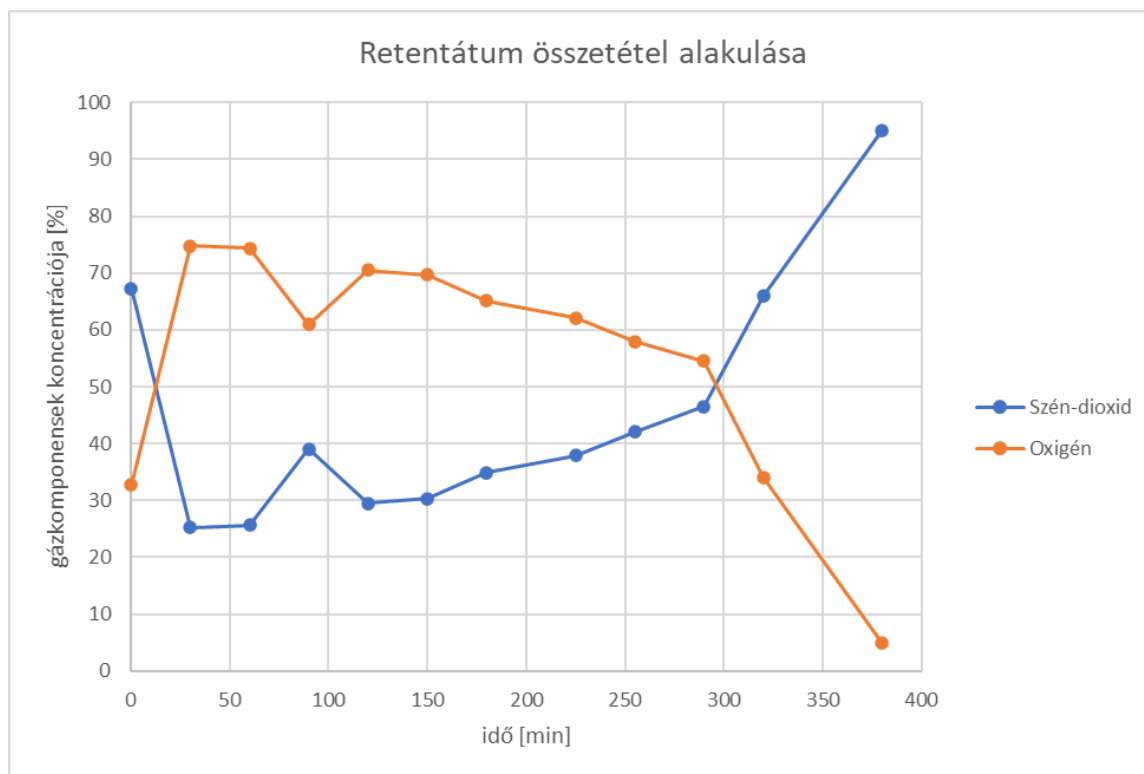
17. ábra
Retentátum összetétel alakulása az 5. kísérlet során

A 4. kísérlet tapasztalatai alapján, ugyanezen gázösszetételt, de gyorsabb retentátum elvételt -

2,93 mL/perc - alkalmazva megismételtem a mérést. A retentátum összetétel alakulását az 5. mérés során a **17. ábra** szemlélteti. Láthatjuk, hogy ebben az esetben körülbelül 110 perc környékén a két komponens görbéje keresztezi egymást, illetve, hogy a retentátum CO₂ koncentrációja növekedésnek indult, amely azt jelenti, hogy a rendszerben egyre kevesebb az oxigén. Miután 255 perc elteltével azt tapasztaltam, hogy a kiindulási gázpalack nyomása a lecsökkent a redukált nyomás értékére, a mérést leállítottam és megmértem a permeátum térfogatáramát és összetételét is. A térfogatáram 13,64 mL/percnek adódott, az összetétel pedig 97,2 % CO₂ és 2,8 % O₂ volt.

5.5. A 6. kísérlet eredménye

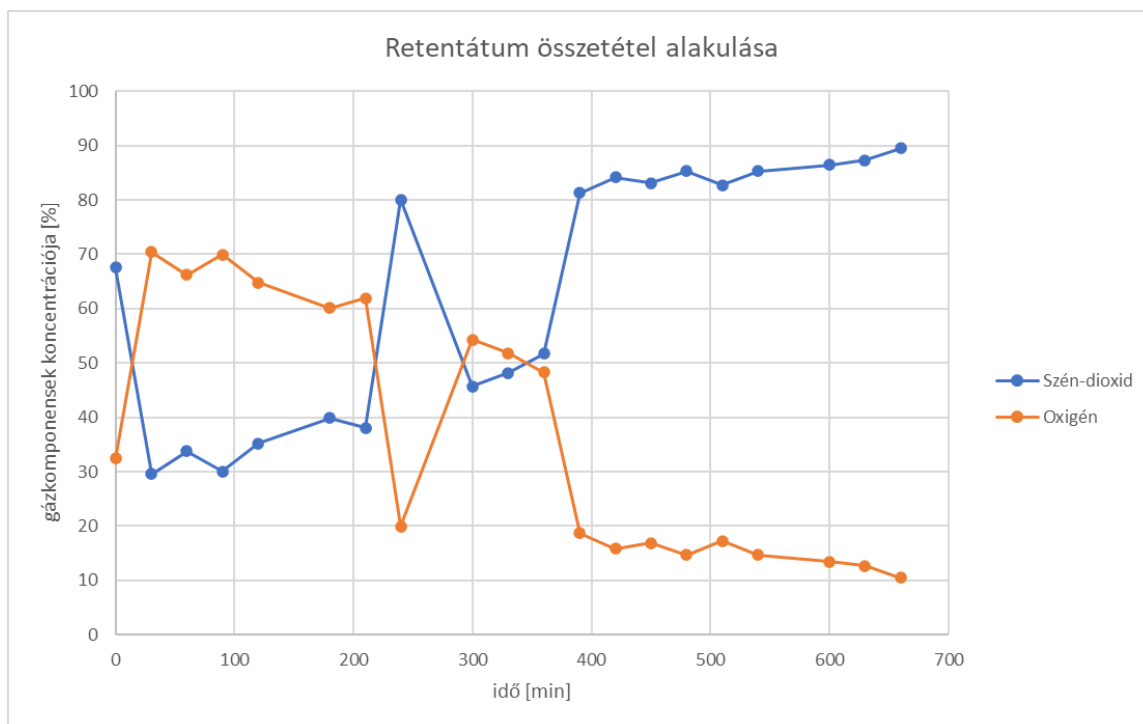
A retentátum összetételének alakulását a **18. ábra** mutatja. A nyomás lecsökkenése után leállítottam a mérést, ekkor a permeátum térfogatáramát 11,03 mL/percnek mértem, az összetétele pedig 96 % CO₂, 4 % O₂-nek adódott.



18. ábra
Retentátum alakulása a 6. kísérlet során

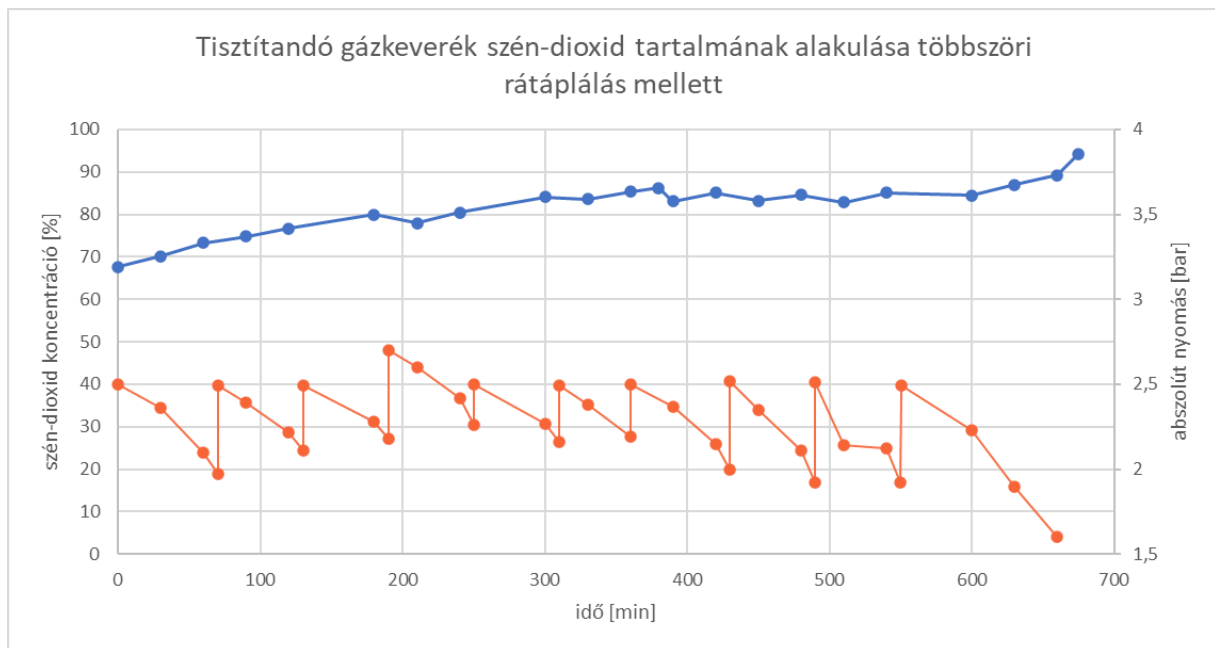
5.6. A 7. kísérlet eredménye

A retentátum összetételének alakulását a **19. ábra** mutatja.



19. ábra
Retentátum összetétel alakulása a 7. kísérlet során

Az oxigéntartalom a kiindulási 32,3 %-ról 30 perc elteltével tulajdonképpen megduplázódik, majd alapvetően csökkenő tendenciát mutat, a szén-dioxid pedig természetesen ezzel ellentétesen; kezdetben hirtelen lecsökken, majd növekszik. A tendenciából kiugró érték a 240 perces mintavétel, amely valószínűleg annak köszönhető, hogy a tartályban a gázok keveredése nem tökéletes és egyfajta front alakul ki a tartályban. 390 perc elteltével azt észleltük, hogy a megelőző mintavételnél tapasztalt közel 50-50%-os összetétel hirtelen megváltozik: 81,3% CO₂, 18,7% O₂. Ezt követően pedig a CO₂ esetében gyakorlatilag egy lassú növekedést, az O₂-nél pedig egy lassú csökkenést tapasztaltunk. Ez azt jelenti, hogy a membrán képes folyamatosan tisztítani a szén-dioxidot a rátáplálás mellett is. Ezt támasztja alá a tartály után lévő mintavételi pontból vett minták összetételének alakulása is, melyet a **20. ábra** szemléltet.



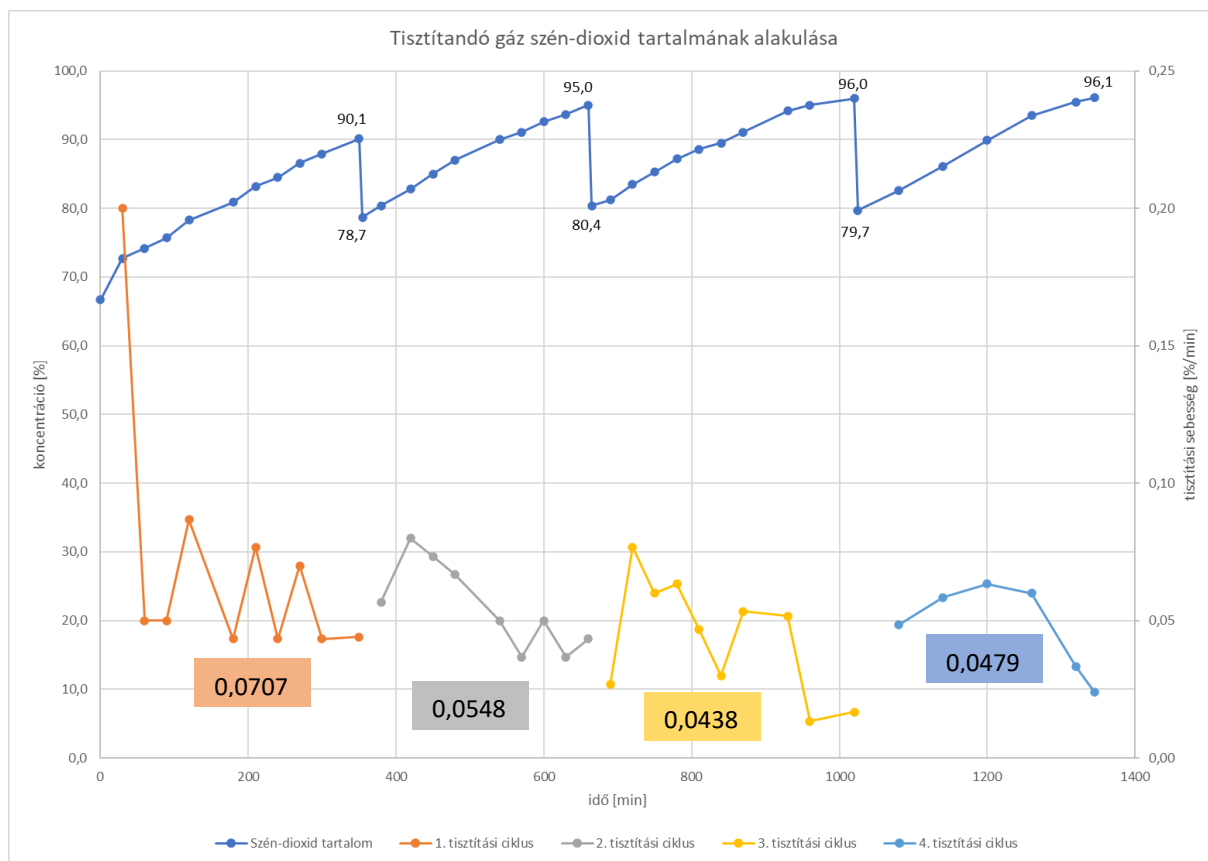
20. ábra

Tisztítandó gázkeverék szén-dioxid tartalmának alakulása többszöri rátáplálás mellett

Az ábrán egyértelműen látszik, hogy gyakorlatilag a rátáplálások ellenére is kis mértékben, de folyamatosan növekszik a tisztítandó gáz szén-dioxid tartalma. 420 perc elteltével azt tapasztaltuk, hogy a rendszerben beállt egy úgynevezett egyensúlyi állapot, hiszen a két mintavételi pont összetétele szinte teljesen (+/- 2%) megegyezett. Így az utolsó rátáplálás 550 percnél történt, tehát ezt követően az összetételt nem „hígítottam” a 67,7% CO₂ tartalmú gázkeverékkel. 675 perc elteltével mintát vettem közvetlenül a permeátum áramból (még mielőtt a gázáram a tartályba belépett volna), melynek összetétele 94,2% CO₂, 5,8% O₂-nek adódott.

5.7. A 8. kísérlet eredményei

A **21. ábra** a tisztítandó gáz szén-dioxid tartalmának változását és a gáz tisztítási sebességének alakulását mutatja az elvégzett 4 tisztítási ciklus során.



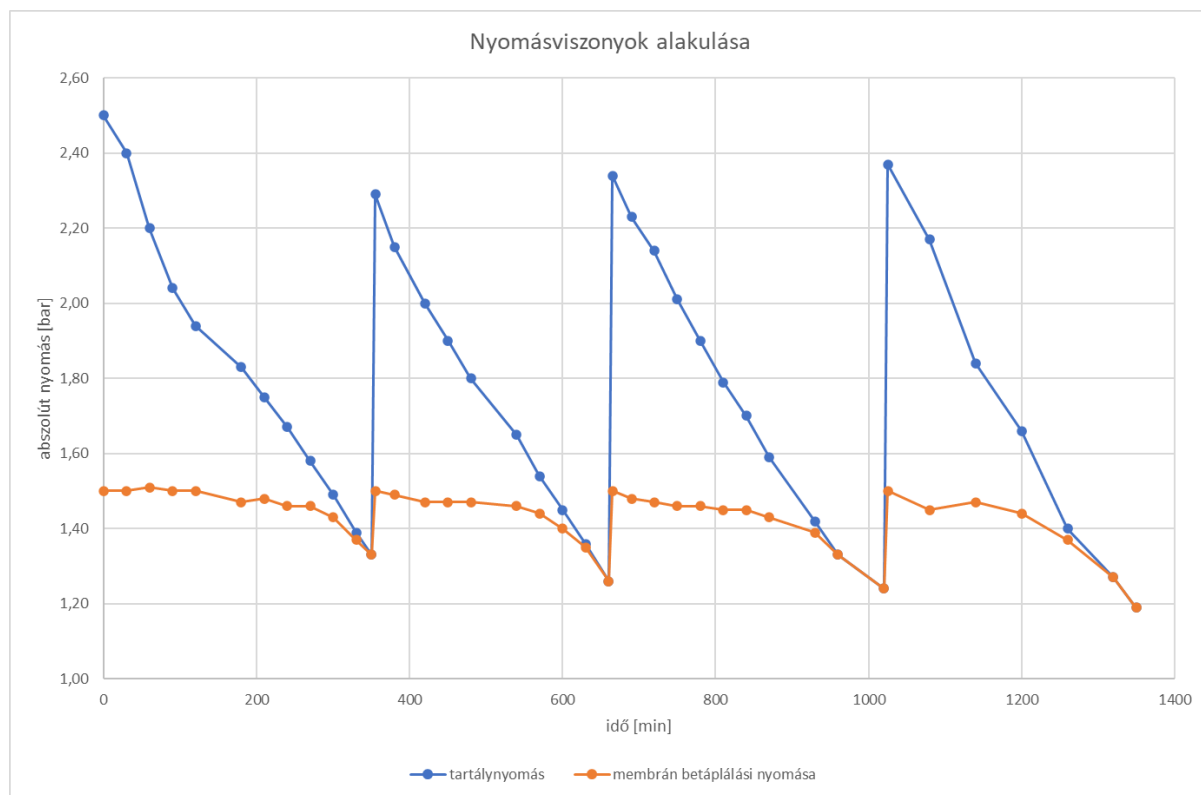
21. ábra

Tisztítandó gáz szén-dioxid tartalmának és a gáz tisztítási sebességének alakulása

Láthatjuk, hogy az első tisztítási ciklusban, amikor viszonylag nagy az oxigén koncentrációja akkor a tisztítási sebesség nagy és a ciklus végén a szén-dioxid koncentrációja meghaladja a 90 %-ot. Ezt követően a tisztítandó gáz CO_2 -tartalmát jelző görbén letörést észlelünk, melynek oka, hogy a tartályba kiindulási összetételű (66,7% CO_2 , 33,3% O_2) gázt töltöttünk. A második ciklus már alacsonyabb tisztítási sebességgel jellemezhető, azonban a ciklus végére sikerült még 5 %-kal nagyobb tisztaságú CO_2 -hoz jutni. Ezt követően egy újabb rátáplálás történt, amely ismét letörést okoz a görbében, és a 3. ciklusban tovább csökken a tisztítási sebesség, valamint ebben a szakaszban mindössze 1 %-kal sikerült növelni a CO_2 tisztaságát. Ezt követően egy újabb rátáplálás következett. Ekkor azt tapasztaltam, hogy a következő ciklus kiindulási összetétele közel megegyezik az előző ciklus kiindulási összetételével, majd a mérés közben észleltem, hogy a tisztítási sebesség is közel azonos, és a ciklus végén mért CO_2 koncentráció is gyakorlatilag megegyezett az előző ciklus végén elért tisztasággal. Vagyis elmondható, hogy ezzel a rendszerrel, adott paraméterek mellett, 3 tisztítási ciklusban maximálisan 96 % tisztaságú CO_2 érhető el. A kísérlet során – a kaszkád rendszernél tapasztaltakhoz hasonlóan – azt észleltük, hogy ahogy nő a tisztítandó gáz CO_2 tartalma, úgy

egyre nehezebb megvalósítani az elválasztást, egyre kisebb mértékben lehetséges növelni aktuálisan a tisztaságot a permeátumban.

A nyomásviszonyok alakulását a mérés közben a **22. ábra** szemlélteti:



22. ábra

Nyomásviszonyok alakulása a mérés során

A kísérlet eredményei alapján kiszámoltam a kihozatalt 3 ciklusra (a 4.-ben gyakorlatilag a 3. ismétlődött meg, nem volt érdemi változás, amely mutatja a mérések jó reprodukálhatóságát is). A számoláshoz a $pV = nRT$ összefüggést használtam: a rendszer V térfogata állandó (500 cm³-s értékkel számoltam, amely magába foglalja a 2 kisebb tartály ismert, illetve a csövek térfogatának becsült értékét), az R a gázállandó, a T szintén állandó (23 °C), hiszen a kísérlet végig szobahőmérsékleten zajlott. Az összefüggésbe az adott ciklus kezdetén és végén mért nyomást behelyettesítve megkapjuk a gázok mol számát, melyből az összetételt ismerve kiszámítható, hogy az adott időpontokhoz milyen CO₂ mol szám tartozik. A rátáplálást követően, a következő ciklus elején szintén tudjuk a nyomás értékét, illetve az összetételt, így a rendszerhez adott CO₂ mol száma meghatározható. Így tehát kiszámolható, hogy a rendszerbe összesen mennyi CO₂-ot tápláltunk be, illetve az is, hogy a 3. ciklus végén mi maradt a rendszerben. Az eredményeket a **4. táblázat** foglalja össze.

4. táblázat

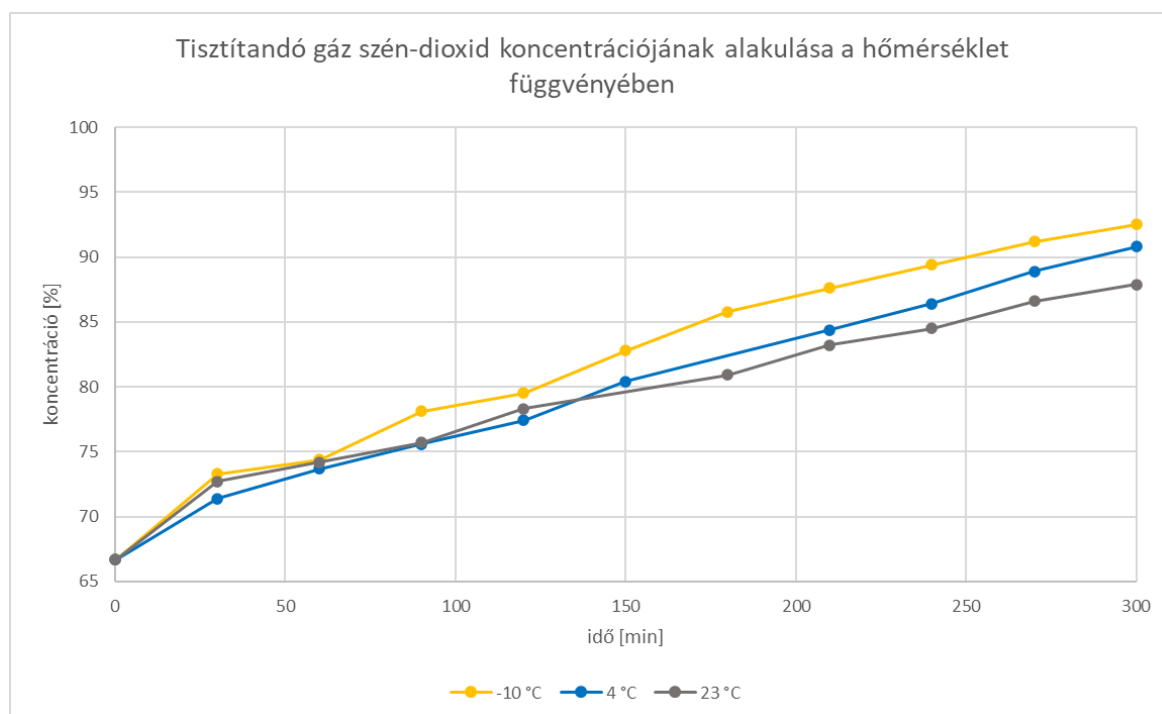
CO₂ mol számok alakulása

	CO ₂ mol szám	hozzáadott CO ₂ (mol)
1. ciklus elején	0,03375	-
1. ciklus végén	0,02425	0,01223
2. ciklus elején	0,03648	-
2. ciklus végén	0,024225	0,01437
3. ciklus elején	0,038596	-
3. ciklus végén	0,02544	-

A rendszerbe tehát összesen $0,03375 + 0,01223 + 0,01437$ mol CO₂-t tápláltunk be, a mérés végén pedig 0,02544 mol maradt a rendszerben, amely **40,46** %-os kihozattal jelent, 96 %-os CO₂ tisztaság mellett a 3. ciklus alatt.

5.8. A 9. kísérlet eredményei

A **23. ábra** a tisztítandó gáz koncentrációjának alakulását mutatja az alkalmazott hőmérséklet függvényében.



23. ábra

A tisztítandó gáz szén-dioxid koncentrációjának alakulása a hőmérséklet függvényében

Láthatjuk, hogy az elválasztás hatékonysága, vagyis a CO₂ tisztasága javul a hőmérséklet csökkentésével. Egységnyi idő, vagyis egységnyi nyomásváltozás (300 perc, 2,5 bar → 1,5 bar) alatt szobahőmérsékleten 87,9 %-os, 4 °C-on 90,8 %-os, míg -10 °C-on 92,5 %-os CO₂ tartalomhoz jutottunk, amely egyértelműen azt mutatja, hogy a membrán hűtése elősegíti a CO₂ átoldódását a membrán anyagában.

Az elért eredményeket szerettem volna összehasonlítani a szakirodalomban fellelhető adatokkal, azonban az általam talált források (Wang, D., és mtsai, 2002; Zeng, Q., és mtsai., 2009; van Campenhout, B és mtsai., 2017; Fabián-Anguiano, J. A és mtsai., 2019) főként különböző anyagú membránok előállításával, tesztelésével foglalkoztak. A szerzők kutatómunkájuk során vizsgálták a tiszta gázok – CO₂, O₂, N₂, CO, CH₄ – adott membránokon történő permeációját, valamint különböző bináris gázkeverékek esetén a szelektivitást. Arról azonban, hogy a CO₂/O₂ keverék esetén milyen elválasztási hatékonyságot értek el az adott membránokkal, nem találtam szakirodalmi adatot. Az azonban elmondható, hogy az említett szerzők többsége magas hőmérsékleten dolgozott, míg az általam végzett kísérletek főként szobahőmérsékleten, illetve alacsonyabb hőmérséklettartományban zajlottak.

6. Összefoglalás

Kutatómunkám során három különböző össz-membránfelületű (10 cm^2 , 100 cm^2 és 2500 cm^2), kereskedelmi forgalomban kapható poli-dimetil-sziloxán membránmodullal dolgoztam. Kezdetben egy kaszkád rendszert modellezve végeztem kísérleteket úgy, hogy alacsony (64,6 %) szén-dioxid koncentrációjú gázkeverékből indultam ki és az itt keletkező permeátum összetételnek megfeleltethető gázkeverék volt a következő lépés kiindulási összetétele. Majd ezt a lépést kétszer is megismételtem és így 3 lépcsőben 98,4%-os tisztaságú CO_2 -hoz jutottam. Ezen különböző összetételű gázkeverékeket alkalmazva szeparációs vizsgálatot végeztem mindhárom membrán modullal és közben azt is vizsgáltam, hogy a permeátum elvételi arány hogyan befolyásolja a permeátum CO_2 koncentrációját. A kísérletek során arra az eredményre jutottam, hogy a membránmodulok között nincs jelentős különbség (mindössze 0,4%) a permeátumban elérhető maximális CO_2 tartalmat tekintve. Vagyis a felskálázhatóságot illetően elmondható, hogy amit a kisebb méretű membránnal mérünk, az releváns információként szolgálhat a nagyobb felületű membránra vonatkozóan is.

A permeátum elvételi arány azonban befolyásolja a permeátum CO_2 koncentrációját: mindegyik gázösszetételnél megfigyelhető, hogy egy bizonyos érték után, nagyobb permeátum elvételi arányhoz, kisebb szén-dioxid koncentráció tartozik. Más szóval, az elválasztás egy optimum (maximum) tartománnyal jellemezhető.

Ezt követően kialakítottam egy másik mérési berendezést, melybe a 100 cm^2 -es modult építettem be és ezzel végeztem kísérleteket. A konstrukcióba beépítésre került egy permeátum recirkulációs ág, mellyel a CO_2 -ban dúsabb permeátum áramot recomprimálást követően visszavezettem a rendszer elejére és ezáltal a membránra mindig magasabb CO_2 koncentrációjú gázkeverék került. Ebben a rendszerben vizsgáltam a retentát elvétel térfogatáramának gáz szeparációra gyakorolt hatását és a tapasztalatok alapján a $\sim 2\text{ mL/perces}$ elvétel megfelelőnek tűnt, ezért a későbbi méréseknél ezt alkalmaztam. A retentát elvétel miatt a tartály nyomása adott idő után lecsökken, ezért ezzel a konstrukcióval rátáplálásos kísérleteket is végeztem: különböző mértékű nyomásesések után a kiindulási palack nyomását visszaállítottam a kezdeti nyomásra a tisztítandó gázkeverékkel. Ezzel a mérési módszerrel 66,7 %-os CO_2 tartalmú gázkeverékből kiindulva 96,1 %-os tisztaságú szén-dioxidot értem el. A továbbiakban méréseket végeztem $4\text{ }^\circ\text{C}$ -on, és $-10\text{ }^\circ\text{C}$ -on is, ezzel feltérképezve a hőmérséklet elválasztási hatékonyságra gyakorolt hatását.

A jövőben a PDMS mellett érdemes lehet poliimid membránokkal is elvégezni néhány kísérletet, hiszen ezek a membránok a kiváló termikus, kémiai és mechanikai tulajdonságaik miatt elterjedtek a gáz szeparációs membránok között. (Stern, S. A. és mtsai, 1989; Ohya, H.,2022). Xiao-Hua Ma és Shi-Yong Yang leírják, hogy poliimid felhasználásával sokféle membrán állítható elő, melyeknek eltérő a permeabilitása és szelektivitása az egyes anyagokra. A mikropórusos poliimid membrán például nagyon jó szeparációs teljesítményt mutatott O_2/N_2 és H_2/N_2 , valamint H_2/CH_4 esetében, míg a hidroxil-tartalmú poliimid membránok CO_2/CH_4 keverék esetén voltak hatékonyak. A poliimid továbbá megfelelő alapot ad az úgynevezett szénmolekulaszűrő (CSM) membránok előállításához is, amelyeket egyfajta nagy teljesítményű gázeltválasztó membránoknak tekintenek (Ma, X. H., és Yang, S. Y., 2018).

Irodalomjegyzék

Ariati, R., Sales, F., Souza, A., Lima, R. A., & Ribeiro, J. (2021). Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications: a review. *Polymers*, 13(23), 4258.

Bélafiné, B. K. (2002). *Membrános műveletek*. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó.

Bélafiné, B. K., & Nemestóthy, N. (2020). *Membrános műveletek*. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó.

Búcsú, D. (2008). *Membrános gáz szeparáció alkalmazása biohidrogén kinyerésére és koncentrálására*. Veszprém, Pannon Egyetem.

Cséfalvay, E., Deák, A., Farkas, T., Hanák, L., Mika, L. T., Mizsey, P., ... & Vágó, E. (2012). *Vegyipari műveletek II. Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok*. Budapest University of Technology and Economics, 501-518.

Dortmundt, D., & Doshi, K. (1999). Recent developments in CO₂ removal membrane technology. UOP LLC, 1.

Fabián-Anguiano, J. A., Mendoza-Serrato, C. G., Gómez-Yáñez, C., Zeifert, B., Ma, X., & Ortiz-Landeros, J. (2019). Simultaneous CO₂ and O₂ separation coupled to oxy-dry reforming of CH₄ by means of a ceramic-carbonate membrane reactor for in situ syngas production. *Chemical Engineering Science*, 210, 115250.

Gottschlich, D., & Ringer, M. (2002). U.S. Patent No. 6,428,606. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Kocsi, V. (2015). *Szilikon gáz szeparációs membrán alkalmazása biohidrogén koncentrálására valós és modell gázelegyekből*. Veszprém, Pannon Egyetem.

Koros, W. J., & Fleming, G. K. (1993). Membrane-based gas separation. *Journal of membrane science*, 83(1), 1-80.

Ma, X. H., & Yang, S. Y. (2018). Polyimide Gas Separation Membranes. In *Advanced Polyimide Materials* (pp. 257-322). Elsevier.

Moore, T., Oyarzun, D. I., Li, W., Lin, T. Y., Goldman, M., Wong, A. A., ... & Hahn, C. (2023). Electrolyzer energy dominates separation costs in state-of-the-art CO₂ electrolyzers: Implications for single-pass CO₂ utilization. *Joule*, 7(4), 782-796.

Mulder, M. (1996). *Basic principles of membrane technology*. Springer science & business media.

Ohya, H., Kudryavsev, V. V., & Semenova, S. I. (2022). *Polyimide membranes: applications, fabrications and properties*. Routledge.

Pandey, P., & Chauhan, R. S. (2001). Membranes for gas separation. *Progress in polymer science*, 26(6), 853-893.

Péter, B., & Nándor, N. A biohidrogén *Escherichia coli*-val megvalósított előállításának és membrános szeparálásának vizsgálata.

Pinnau, I., & He, Z. (2004). Pure-and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation. *Journal of membrane science*, 244(1-2), 227-233.

Ramírez-Morales, J. E., Tapia-Venegas, E., Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Bélafi-Bakó, K., & Ruiz-Filippi, G. (2013). Evaluation of two gas membrane modules for fermentative hydrogen separation. *international journal of hydrogen energy*, 38(32), 14042-14052.

Scholes, C. A., Smith, K. H., Kentish, S. E., & Stevens, G. W. (2010). CO₂ capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(5), 739-755.

Stern, S. A., Mi, Y., Yamamoto, H., & Clair, A. K. S. (1989). Structure/permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 27(9), 1887-1909.

van Campenhout, B., van Essen, I. M., Nijmeijer, D. C., & Borneman, Z. Polymer membranes for the separation of CO, CO₂ and O₂

Wang, D., Teo, W. K., & Li, K. (2002). Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fibre gas separation membranes. *Journal of membrane science*, 204(1-2), 247-256.

Zeng, Q., Zuo, Y. B., Fan, C. G., & Chen, C. S. (2009). CO₂-tolerant oxygen separation membranes targeting CO₂ capture application. *Journal of membrane Science*, 335(1-2), 140-144.