

## ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΚΑΙ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΕΜΠΛΟΚΗ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Ο. Τζιάλλα<sup>1,2</sup>, Δ. Καρούσος<sup>2</sup>, Α. Λαμπρόπουλος<sup>2</sup>, Γ. Καρανικολός<sup>3</sup>, Γ. Πιλάτος<sup>2</sup>, Κ. Μπέλτσιος<sup>1</sup>, Γ. Ρωμανός<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τ.Θ. 1186, 45110, Ιωάννινα, Ελλάδα

<sup>2</sup>Εργαστήριο Μεμβρανών και Υλικών για Ενεργειακούς και Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς (MESL), Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, Πατριάρχου Γρηγορίου Ε΄ & Νεαπόλεως, 153 10, Αγία Παρασκευή, Αθήνα, Ελλάδα

(\* [g.romanos@inn.demokritos.gr](mailto:g.romanos@inn.demokritos.gr).)

<sup>3</sup>Khalifa University of Science & Technology, Department of Chemical Engineering, UAE

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα «Ιοντικά Υγρά» (Ionic Liquids, ILs) είναι μια νέα κατηγορία ενώσεων-οργανικών αλάτων τα οποία μπορεί να είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, λόγω της ασυμμετρίας των ιόντων που τα αποτελούν. Τα ILs λόγω ενός μοναδικού συνδυασμού αξιοσημείωτων χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν, όπως τα χαμηλά σημεία τήξης τους σε συνδυασμό με το ευρύ θερμοκρασιακό εύρος ρευστότητάς τους, η αμελητέα τάση ατμών τους, η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε συνδυασμό με υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα, η ικανότητα διαλυτοποίησης-διάλυσης πληθώρας συστατικών, η υψηλή χημική και θερμική σταθερότητά τους και η ευκολία ελέγχου της χημείας τους ( $10^{18}$  συνδυασμοί ανιόντος-κατιόντος), αποτελούν αντικείμενο ενεργούς μελέτης τα τελευταία χρόνια, ενώ έχουν ήδη προσαρμοστεί σε πολλές υπάρχουσες τεχνολογίες ως ελπιδοφόρα, εναλλακτικά, λειτουργικότερα, φιλικότερα στο περιβάλλον, νέα υλικά.

Συγκεκριμένα, τα ILs έχουν βρει ευρεία εφαρμογή στη χημική βιομηχανία ως διαλύτες σε αντιδράσεις σύνθεσης, πολυμερισμού και κατάλυσης, ενώ έχουν ενσωματωθεί και σε ηλεκτροχημικές και βιοχημικές εφαρμογές, έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικά μεταφοράς θερμότητας, ως πληρωτικά υλικά, ως αντιμικροβιακοί παράγοντες, ως αντιδιαβρωτικές ουσίες, κ.α. Στον τομέα του διαχωρισμού αερίων τα ILs έχουν επιτυχώς αντικαταστήσει τους κοινούς υγρούς διαλύτες, καθώς παρουσιάζουν ισχυρή διαλυτική δράση και ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων αερίων, κυρίως συμπυκνώσιμων (όπως, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) έναντι μόνιμων αερίων (όπως, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>), με υψηλή εκλεκτικότητα.

Με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των διεργασιών όπου εμπλέκονται ILs (αυξάνοντας τις κινητικές των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα με μείωση του πάχους της υγρής φάσης και ταυτόχρονα ελαχιστοποιώντας το κόστος του συστήματος) έχουν αναπτυχθεί σύνθετα συστήματα πορωδών υλικών/ILs, είτε με τροποποίηση του πορώδους μέσου μετά τη σύνθεσή του, είτε με ανάπτυξη του συστήματος μέσω σύνθεσης, στην οποία το IL αποτελεί συστατικό και μέσο οικοδόμησης της πορώδους δομής του.

Η τροποποίηση πορωδών υλικών με ILs έγκειται και στα πλαίσια αναζήτησης της επιστημονικής κοινότητας για νέους τρόπους βελτίωσης της χημείας της επιφάνειας των υπαρχόντων πορωδών

υλικών. Ως επί το πλείστον, ο ιοντικός χαρακτήρας των ILs παρέχει τη δυνατότητα διαβροχής οποιουδήποτε πορώδους υλικού επιφάνειας και κοιλότητας, χωρίς την προσθήκη διαλυτών ή την απαίτηση για υψηλή πίεση (liquid entry pressure) σχηματίζοντας πολύ ομογενή λεπτά υμένα.

Το παραπάνω χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα επιλογής κατάλληλου IL ανάμεσα από ένα τεράστιο πλήθος συνδυασμών ανιόντος-κατιόντος, αποτελεί και ένα ευέλικτο και ισχυρό εργαλείο ανάπτυξης νέων, προηγμένων ανθρακικών νανοδομών με ενισχυμένες επιφανειακές ιδιότητες, αφού εν γένει τα ανθρακοποιησιμα ILs αποτελούνται από ιόντα τα οποία εμπεριέχουν νιτριλικές λειτουργικές ομάδες.

Με βάση τα παραπάνω και λόγω των αξιοσημείωτων αποδόσεων σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων που έχουν επιδείξει τα ILs, καθώς και τα πολυμερικά και ανθρακικά ανάλογά τους, η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία είχε ως κύριο στόχο την ανάπτυξη πορωδών μέσων με εμπλοκή διαφόρων φάσεων ILs (την περιορισμένη σε νανοπεριβάλλοντα υγρή φάση, τη συμπυκνωμένη σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θερμόλυσης φάση και την ανθρακοποιημένη φάση τους) και τη μελέτη της απόδοσής τους σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν:

- Γέλες Ιοντικών Υγρών (Ionogels, IGs) με τη μέθοδο διαλύματος-πυκτής, όπου η υγρή φάση του IL παρέμενε εγκλωβισμένη στην πορώδη δομή των ανεπτυγμένων μεμβρανών,
- Υποστηριγμένες μεμβράνες Ιοντικών Υγρών (Supported Ionic Liquid Membranes, SILMs) μετά από κύκλους θερμικής κατεργασίας, καθώς με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας τα ILs μετασχηματίζονται σε πολυμερικά συμπυκνώματα και
- Ανθρακικές μεμβράνες και ανθρακικοί προσροφητές με χρήση κεραμικών πορωδών μεμβρανών ως υποστηρικτικά μέσα και ως μήτρες σχηματισμού της αντίστροφης δομής τους αντίστοιχα.

Μετά τον χαρακτηρισμό των φυσικών και θερμοφυσικών ιδιοτήτων των ILs στην ελεύθερη υγρή φάση τους, των θερμοφυσικών ιδιοτήτων της περιορισμένης σε νανοπεριβάλλοντα φάσης τους, τον προσδιορισμό της χημείας της επιφάνειας των πόρων και των δομικών χαρακτηριστικών των ανεπτυγμένων νανοδομών, πραγματοποιήθηκαν ισόθερμες ογκομετρικές μετρήσεις στην περιοχή χαμηλών πιέσεων για προσρόφηση *m*-ξυλολίου και CO<sub>2</sub> από τις ανεπτυγμένες ανθρακικές νανοδομές και μετρήσεις διαπέρασης διαφόρων αερίων στις ανεπτυγμένες ανθρακικές και υγρές μεμβράνες. Τα ανεπτυγμένα υλικά επέδειξαν αξιοσημείωτες αποδόσεις διαχωρισμού αερίων οι οποίες φαίνεται να οφείλονται τόσο στη χημεία των διαφόρων φάσεων των ILs όσο και στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής τους.

O. Tziaila, G. Kakosimos, C. Athanasekou, E. Galata, G. Romanos, G. Pilatos, L. Zubeir, M. Kroon, B. Iliev, T. Schubert, K. G. Beltsios, "Porous carbons from ionic liquid precursors confined within nanoporous silicas," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 223, 2016, pp. 163–175.

D. Karousos, A. Labropoulos, O. Tzialla, K. Papadokostaki, M. Gjoka, K. Stefanopoulos, K. Beltsios, B. Iliev, T. Schubert, and G. Romanos, "Effect of a cyclic heating process on the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance and structure of a ceramic nanoporous membrane supporting the ionic liquid 1-methyl-3-octylimidazolium tricyanomethanide," *Separation and Purification Technology*, vol. 200, 2018, pp. 11–22.