

Bevezetés

A membrános gázszeparáció vizsgálatához egy hővezető képességen alapuló vizsgálórendszert terveztem kialakítani, mely bináris gázelegyek vizsgálatát tette volna lehetővé. Kiegészítő források bevonásával egy olyan komplex rendszert sikerült megvalósítani, melyben nagy pontosságú áramlás- és nyomásmérők segítségével tiszta gázok permeációs tulajdonságait lehet vizsgálni. Ehhez a rendszerhez kapcsolódik egy kétcsatornás fotoakusztikus detektor, mellyel sokkomponensű elegyek is hatékonyan vizsgálhatóak.

Új típusú támasztóréteges folyadékmembránokat állítottunk elő, melyek segítségével ipari fontosságú szeparációs feladatokat lehet megvalósítani. Vizsgáltunk alkil-alkoxi típusú ionos folyadékokat, melyek a széndioxid szelektív eltávolítását teszik lehetővé (ezekből az eredményekből szabadalmi bejelentés született). Tanulmányoztunk chypos típusú ionos folyadékokat, elsőként vizsgáltuk meg gázszeparációs jellemzőiket (oldódás, diffúzió) és alakítottunk ki stabil folyadékmembránokat. A tiszta gázokon kívül biner és terner gázokkal is vizsgáltuk az elkészített membránokat. Előállítottunk polimerizált ionos folyadékból készült gázszeparációs membránokat.

Tanulmányoztuk a gázszeparációs eljárások rendszerbe illeszthetőségét. Mivel a membrános eljárások jól illeszthetőek bio eljárásokhoz, ezért a biohidrogén és a biometán előállítása során vizsgáltuk meg a membránok alkalmazhatóságát, esetleges szinergiáját a biológiai folyamatokkal.

Posztdoktori OTKA pályázatomban a membrános gázszeparációt három részterületre osztva kívántan tanulmányozni. Ezen záró beszámolóban is erre a három része osztom fel az elért eredményeket, melyek a következők:

- Mérőrendszer kialakítása
- Új típusú gázszeparációs membránok előállítása
- Gázszeparációs rendszerek integrálása

Mérőrendszer kialakítása

Első lépésben egy olyan jellemzési, tesztelési metodikát, módszert kellett kidolgoznom, mely lehetővé teszi az egyes membránok és modulok összehasonlítását. A felhasználást és az összehasonlítást azonban megnehezíti, hogy az egyes membránok, modulok teljesítményét nagyon különböző mérőszámokkal jellemzik, és ezen mérőszámok meghatározási módszerei is eltérőek [1].

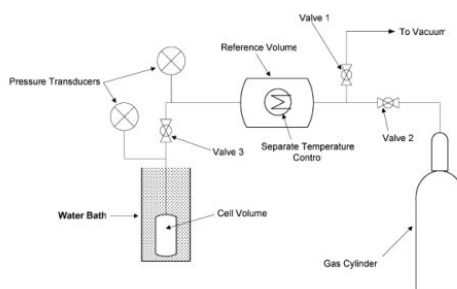
A gázszeparációhoz pórusos és pórusmentes membránokat egyaránt alkalmazhatunk, valamint egyes folyadékmembránok is alkalmasak lehetnek. A membránokat jellemezhetjük morfológiai szempontból, vizsgálva azok fizikai, kémia tulajdonságait és egyéb kívülről megfigyelhető jellemzőit, valamint jellemezhetjük őket a használatuk során megfigyelt paraméterekkel. A membránok, membrán modulok egyértelmű összehasonlításához mindkét megközelítési módszerre szükség van [2].

Morfológia

A morfológiai jellemzés hagyományos paramétereinek (porozitás, pórusméret eloszlás, stb.) megbízható meghatározásához összetett és drága berendezések szükségesek. Néhány paramétert azonban — melyek akár banálisnak is tűnhetnek — mindenképpen meg kell határozni, a működés során nyert paraméterek összehasonlításához, ezek a vastagság, hasznos pórusterfogás és az oldhatósági paraméterek.

Oldhatóság, diffúzió

Szintén a támasztóréteges folyadék-membránoknál adódik lehetőségként az alkalmazott folyadék külön történő vizsgálata, mely során lehetőség van az egyes gázok oldhatóságának és diffúziós tényezőjének meghatározására (1. ábra) [3].



1. ábra: Gázok oldhatóságának és diffúziós állandójának egyidejű meghatározására szolgáló berendezés

A mérés során a gáz elnyelődésének sebességét nyomásváltozásra visszavezetve mérjük. A folyadék keverése mellett az oldhatóságot, míg keverés nélkül a diffúziós állandót határozhatjuk meg. A kutatás során eddig még nem vizsgált, új típusú ionos folyadékokat vizsgáltunk a fenti módszerrel, az eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: Gázoldhatóság és diffúzió ionos folyadékokban

emim(CF3SO3)						
	D*1000000		H (L*atm/mol)			
	10 fok	50 fok	10 fok	50 fok		
CO ₂	2.4	8.7	12.8	26.6		
H ₂	37.8	51.7	414.8	468.0		
N ₂	25.3	36.1	828.6	883.1		
(SEt3)(NTf2)						
	D*1000000		H (L*atm/mol)			
	10 fok	50 fok	10 fok	50 fok		
CO ₂	3.1	11.0	13.3	27.0		
H ₂	45.2	60.1	515.2	548.4		
N ₂	12.4	32.6	459.4	605.3		
Cyphos 103						
	D*1000000		H (L*atm/mol)			
	10 fok	50 fok	10 fok	50 fok		
CO ₂	0.3	0.6	1.9	2.6		
H ₂	44.2	67.6	369.3	401.4		
N ₂	23.2	44.1	391.6	706.1		
Cyphos 102						
	D*1000000			H (L*atm/mol)		
	30 fok	40 fok	50 fok	30 fok	40 fok	50 fok
CO ₂	10.1	14.1	15.6	40.4	43.3	51.6
H ₂	47.2	63.0	75.1	518.6	522.4	528.3
N ₂	16.7	23.9	28.8	720.9	857.9	869.7

A méréseket elvégezve lehetőség volt a vizsgált ionos folyadékkal készített membrán gázszeparációs tulajdonságainak modellezésére.

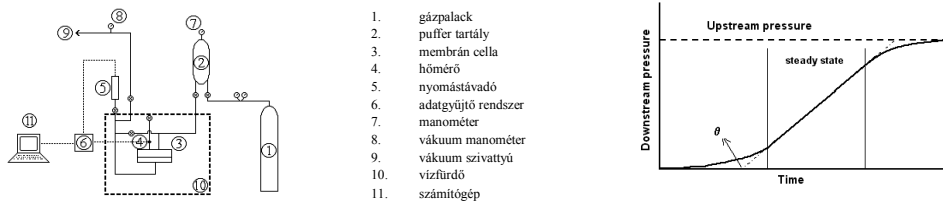
A membrán működésével összefüggő tulajdonságok

Fluxus

A membrán viselkedésével összefüggő tulajdonságok közül a legfontosabb a fluxus. Ennek meghatározása történhet állandó nyomás vagy állandó térfogat mellett.

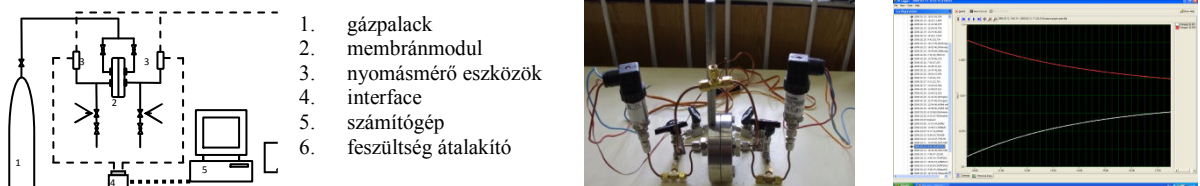
Állandó térfogat esetén az általunk alkalmazott megoldásban a membránt két fix térfogatú kamra közé helyezzük és a két kamra között nyomáskülönbséget hozunk létre. A nyomáskülönbség hatására transzport jön létre a nagyobb nyomású kamra irányából az alacsony nyomású felé. A transzport sebessége arányos a nyomáskülönbséggel, azonban dinamikusan is változik a mérés ideje alatt.

A nyomáskülönbség kialakítható a kisnyomású kamra vákuum alá helyezésével, vagy oly módon, hogy a kisnyomású kamrát is a vizsgált gázzal töltjük meg, például légköri nyomáson. Az egyes elrendezéseknél a mérési adatokat eltérően kell értelmezni. Amennyiben vákuumot használunk, elegendő a kisnyomású kamra nyomásváltozását meghatározni.



2. ábra: A fluxus meghatározása vákuum kamrával

A 2. ábrán látható, hogy egy lassú kezdeti szakasz után egy kiegyenlítési folyamat kezdődik el, míg végül a két kamrában azonos lesz a nyomás. A görbe segítségével meghatározhatjuk a diffúziós állandót (D). Nem minden membrán viseli el azonban a vákuum hatását (pl. a támasztóréteges folyadékmembránokat károsíthatja) és az ipari gyakorlatban sem alkalmaznak vákuumot gázszeparációra, ezért az ilyen adatok felhasználhatósága megkérdőjelezhető [3]. Ha az alacsony nyomású kamrát is a vizsgálandó gázzal öblítjük át, eltérő lefutású görbét kapunk (3. ábra).



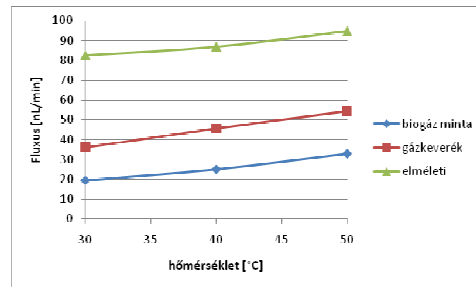
3. ábra: A mérőrendszer elvi sémája, valamint egy jellemző lefutás

A görbéből meghatározhatjuk a permeáció sebességét. Ez az elrendezés viszont nem alkalmas a diffúziós állandó meghatározására. A fenti elrendezések egyike sem alkalmas a permeáció nyomásfüggésének vizsgálatára. Ehhez állandó nyomáson vagy kvázi állandó nyomáson kell permeációs kísérleteket végezni. Az állandó nyomáson mérő berendezést biohidrogén szeparációjához fejlesztettük ki, ahol egy perisztaltikus pumpa és egy nyomásszabályzó segítségével biztosítottuk a nagy nyomású tér állandó nyomását. Az alacsony nyomású oldalon pedig egy folyadékkal töltött hengerben légköri nyomáson gyűjtöttük a permeátumot [5]. Ehhez hasonló elrendezéssel teszteltünk lapmembránokat, azonban itt a nagynyomású térben nem volt állandó a nyomás. A mérőcella térfogatát azonban

úgy választottuk meg, hogy a mérés alatti nyomásváltozás 5% alatti volt, így ez a mérés kvázi állandó nyomásúnak tekinthető.

Szelektivitás

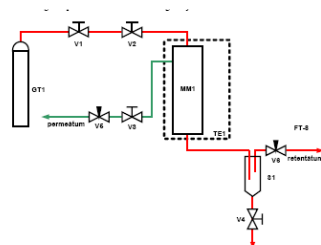
A szelektivitás meghatározására két módszer terjedt el. A tiszta gázokkal történő fluxus mérések összehasonlításából számolt úgynevezett elméleti szelektivitás és a kevert gázokkal meghatározott valós szelektivitás. A tiszta gázokkal történő szelektivitás meghatározás azonban nem veszi figyelembe a gázok egymás közötti és a membrán anyagával kialakított kölcsönhatásait. Ha megvizsgálunk egy példát (lásd 4. ábra) látható, hogy az elméleti és a gyakorlati szelektivitás milyen nagy mértékben eltér, még a modell és a reális gázok esetében is.



4. ábra: Elméleti és gyakorlati szelektivitás összehasonlítása 20% CO₂ tartalmú biogáz mintánál

A kevert gázokat vizsgálhatjuk folyamatosan vagy mintavételekkel. Mintavételen alapuló elemzésre alkalmasak a korábban bemutatott állandó nyomású készülékek. Probléma azonban, hogy az alkalmazható membránok mérete miatt sok idő kell akár a gázkromatográfiai elemzéshez szükséges minimális mennyiség összegyűjtéséhez is. Ezért egy nagyobb méretű termosztálható, mobil, nagynyomású mérőberendezést terveztünk, kivitelezésébe bevontuk a Miskolci Egyetem Alkalmazott Kémiai Kutatóintézetét.

A GSMS 100 berendezés segítségével a membránmodulokat kétféleképpen tesztelhetjük (5. ábra), modellezve a két alapvető üzemeltetési technológiát. Használhatjuk a membránmodul egyik végét lezárva (1.) „zsák” szűrőként, ahol a bevezetett gáz csak a membránon át távozik a modulból. Ezzel az üzemeltetési elrendezéssel a membrán ellenállása és a permeációs sebesség is igen pontosan meghatározható. Gázelegyek szeparációjánál azonban a nem permeáló gázt folyamatosan el kell vezetni, így egy keresztirányú áramlás alakul ki, ez az elrendezés (2.) modellezi a folyamatos működésű berendezést.

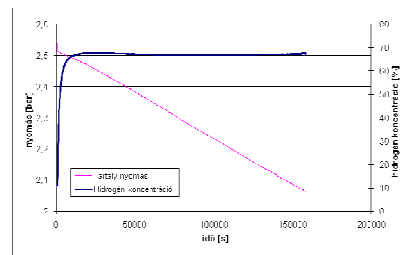


- 1: V1, V5 szabályozva, V2, V3 nyitva, V4, V6 zárva
- 2: V1, V5, V6 szabályozva,

5. ábra: A GSMS 100 rendszer és működési vázlat

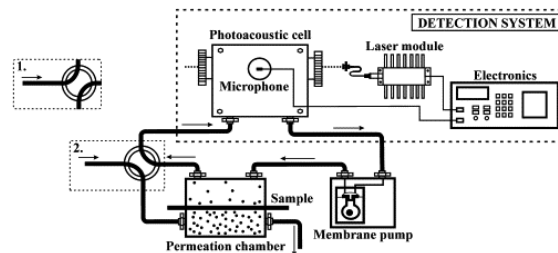
Kiseb méretű membránok, modulok tesztelésére a mintavételen alapuló eljárások nem megfelelőek. Ezért olyan folyamatos elemzési módszert kellett kiválasztani, amely nem zavarja a permeációt. Biner elegyek esetén a gáz hővezető képessége arányos a két gáz

koncentrációjával. Egy kvázi állandó nyomású elrendezésben, a membrán légköri nyomáson levő, permeátum gyűjtője elé egy Carlo Erba GC hővezető képesség mérő detektort építettünk be (6. ábra).



6. ábra: Hővezető képesség alapján történő szelektivitás meghatározás

A hővezető képesség változásából kiszámítható a permeátum hidrogén tartalma. A 8. ábrán látható, hogy egy rövid szakasz után a permeátum tartalma nem változik. Ennek az az oka, hogy ebben az elrendezésben a gáz keverése nem megoldott. A módszer másik hátránya, hogy csak biner elegyek elemzésére alkalmas. Ezért a Szegedi Tudomány Egyetem Lézerfizikai kutatócsoportjával közösen egy, az általuk kidolgozott fotóakusztikus mérőrendszer elvén működő megoldást alkalmaztunk (7. ábra) [6].



7. ábra: Fotoakusztikus detektálás

Az ábrán az eredeti megoldás látható, ahol csak a permeátum oldalon történik a gáz keverése és mérése. Az általunk módosított rendszerben a membrán mindkét oldalán a mérés és a keverés is megoldott. A mérőműszer alkalmas a metán, szén-dioxid, vízgőz és a kénhidrogén egyidejű, pontos meghatározására. Nyomásmérőkkel kiegészítve a fenti gázokon túl még további gázpárok mérésére is használható (hidrogén, nitrogén).

Posztdoktori kutatómunkám első évében kidolgoztam és teszteltem számos, morfológiai és a membrán működésével kapcsolatos paraméterének meghatározására szolgáló módszert. Megállapítottam, hogy gyors tesztelésre alkalmas a nyomáskülönbségen alapuló tiszta gázokkal történő fluxus meghatározás, azonban megbízható, a gyakorlatban is használható eredményeket csak a kevert gázokkal elvégzett mérések adnak. Ehhez nagyméretű membránoknál a GSMS 100 berendezés és minták GC elemzése bizonyult megfelelőnek. Kisebb membránok, modulok vizsgálatánál pedig a fotóakusztikus detektálás alkalmazása jelentett megoldást.

Új típusú gázszeparációs membránok előállítása

OTKA kutató munkámban ionos folyadékkal készített támasztóréteges folyadékmembránok N_2 , H_2 , CH_4 és CO_2 tiszta gázokra, illetve ezeknek a gázoknak kettő-, három- és négykomponensű gázelegeire vonatkozó gázszeparációs tulajdonságait vizsgáltam.

A legjobb membránkészítési módszer kiválasztása után támasztóréteges folyadékmembránokat készítettem a következő ionos folyadékokkal: [bmim][BF_4], [bmim][PF_6], [hmim][PF_6], AMMOENGTM 100, ECOENGTM 1111P, Cyphos 102, Cyphos 103, Cyphos 104, Cyphos 106, Cyphos 163, Cyphos 166, Cyphos 169, [emim][CF_3SO_3] és [SEt₃][NTf₂].

Ezután egy saját tervezésű, két saválló acél hengerből készült membránmodult tartalmazó szakaszos működtetésű rendszerben megmértem a membránok gázpermeabilitását, kiszámítottam az ideális szelektivitásokat, és megvizsgáltam a CO_2 gáz membránra gyakorolt esetleges plaszticizáló hatását. A CO_2 permeabilitás, valamint a CO_2/N_2 , CO_2/H_2 és CO_2/CH_4 szelektivitások egyenkénti összeszorozásával és a szorzatok összegeinek átlagolásával kapott szeparációs tényezők alapján kiválasztottam a gázszeparációra legalkalmasabb négy ionos folyadékot, melyek a Cyphos 102, Cyphos 103, [SEt₃][NTf₂] és az [emim][CF_3SO_3] ionos folyadékok.

Ezután meghatároztam a kiválasztott folyadékokkal készített membránok H_2 és N_2 permeabilitásának, valamint H_2/N_2 szelektivitásának hőmérséklet és nyomásfüggését. A vizsgált gázok permeabilitása a hőmérséklet emelésével nőtt [7], a nyomás emelésével pedig csökkent [8], ami megegyezik a Jiang és a Scovazzo által publikált tapasztalatokkal. A folyadékfázis 10 bar kiindulási nyomáskülönbség mellett elhagyta a pórusokat, lehetetlenné téve ezzel a membránok további felhasználását, amit a permeabilitás hirtelen növekedése jelzett. Ez nagyjából megegyezett Gan tapasztalataival, akinél ez a jelenség 9 bar nyomáskülönbség mellett jelentkezett [9].

A membránok élettartamára vonatkozó kísérletek során 12x8 óra hosszúságú cikluson keresztül mértem a membránok H_2 majd N_2 permeabilitását, illetve H_2/N_2 szelektivitását és megállapítottam, hogy a gázszeparációs tulajdonságok még ilyen hosszú idő után sem változtak szignifikánsan, a membránok tehát alkalmasak lehetnek hosszabb távú felhasználásra, érdemes velük további vizsgálatokat végezni. Ehhez kiépítettem egy, a szakaszos rendszerben található membránmodult tartalmazó, folyamatos működtetésű rendszert, melyben a gázelemzést egy fotoakusztikus berendezés végezte.

A két rendszer működése közti különbségek, valamint az ipari alkalmazásra jellemző folyamatos gázszeparáció tulajdonságainak tanulmányozása céljából először meghatároztam a négy kiválasztott ionos folyadékot tartalmazó membránok N_2 , H_2 , CH_4 és CO_2 tiszta gázokra vonatkozó permeabilitás és ideális szelektivitás értékeit, a CO_2 gázszeparációra gyakorolt hatását, a H_2 és N_2 permeabilitás és a H_2/N_2 szelektivitás hőmérséklet és nyomás függését, továbbá a membránok élettartamát. A permeabilitás értékek mindegyik membrán esetében mintegy kétszer nagyobbak adódtak a szakaszos rendszerhez képest, az ideális szelektivitások pedig nagyjából megegyeztek a korábbi eredményekkel. Az [emim][CF_3SO_3] CO_2 permeabilitása továbbá alig volt kisebb, mint a Scovazzo által 2009-ben publikált eredmény [10].

A Robeson féle ábrázolásmódot felhasználva kiderült, hogy a Cyphos 102 és Cyphos 103 ionos folyadékkal készített membránok teljesítménye CO_2/N_2 gázpárra nézve a jelenlegi felső határ fölé esik. Az élettartam tanulmányozása során megállapításra került, hogy ezeknek a

membránoknak a permeabilitása és ideális szelektivitása 800 óra hosszú folyamatos működés mellett is csak kismértékben változik, éppen ezért alkalmasak lehetnek hosszú távú alkalmazásra. A továbbiakban kísérleteket végeztem a gázáramok vízgőztartalmának gázpermeabilitásra gyakorolt hatására vonatkozóan és megállapítottam, hogy a víz jelenléte néhány esetben permeabilitás növekedéssel járt. A membránok N_2 , H_2 , CH_4 és CO_2 gázok kettő-, három- és négykomponensű gázelegyekre vonatkozó permeabilitás és valódi szelektivitás értékeit is meghatároztam, majd megvizsgáltam a kétkomponensű gázelegyek összetételének, valamint a gázáramok vízgőztartalmának hatását a gázszeparációs tulajdonságokra. A legtöbb membrán gázpermeabilitása többé-kevésbé megegyezett a tiszta gázokra vonatkozókkal, illetve Neves és munkatársai eredményeihez hasonlóan [11] a valódi és a látszólagos szelektivitások közt sem volt szignifikáns különbség. Ebből következik, hogy az egyes gázok nem befolyásolják egymás permeációját, az elválasztás főként a folyadékfázis és a gázmolekulák közti fizikai kölcsönhatások révén játszódik le az ismertett oldódásos diffúziós mechanizmus szerint.

Az eredmények alapján a gázelegy összetétele nincs szignifikáns hatással a permeabilitásra. Kijelenthető tehát, hogy a nagyobb mennyiségű CO_2 gáz nagyobb hatást gyakorol ennek a membránnak a gázszeparációs teljesítményére, ami akár kedvező tulajdonság is lehet bizonyos gázáramok kezelésénél. A gázelegyben jelenlévő vízgőz, csakúgy, mint a tiszta gázokra kapott eredményeknél, főként a kevésbé hidrofób $[SEt_3][NTf_2]$ és $[emim][CF_3SO_3]$ ionos folyadékoknál, H_2 és N_2 esetében nem jelentős, CO_2 és CH_4 esetében azonban szignifikánsnak mondható permeabilitás növekedést idézett elő. Ennek hátterében valószínűleg a folyadékfázison belül létrejövő, permeációt elősegítő víz „mikromicellák”, illetve vízcseppek állnak.

Az ismertett eredmények birtokában végül megállapítottam, hogy az általam vizsgált támasztóréteges ionos folyadékmembránok a jövőben alkalmasak lehetnek hosszútávú, ipari alkalmazásra.

Gázszeparációs rendszerek integrálása

A membrános szeparációk jellemzője hogy kíméletes körülmények között végrehajtható, és a konvencionális műveltekhez képest kisebb energiaigényűek. Ezen tulajdonságai miatt jól kapcsolhatóak biológiai eljárásokhoz. Olyan eljárásokat választottunk, ahol a biológiai folyamat terméke gáz halmazállapotú és egyéb gázokkal együtt keletkezik, szeparálni kell. Két ilyen területet vizsgáltunk, az egyik az ipari jelentőségű biogáz, biometán előállítás, a másik pedig a még távlati energia termelés, a biohidrogén előállítás.

Az anaerob fermentáció során termelődött biogáz energiatermelésre, illetve üzemanyagként való felhasználhatóságát a metántartalom növelésével lehet kedvezőbbé tenni. Ennek érdekében a biogázból a széndioxidot és egyéb nyomgázokat el kell távolítani. A biogázból való széndioxid eltávolításra az UBE CO5 (Japán) membrán modult teszteltük, melyben pórusmentes, poliimid, kapilláris membrán van.

Az egykomponensű gázok (CO_2 és CH_4) áramlási sebességét kimértük, mely adatokból megállapítottuk az elméleti szelektivitás (CO_2/CH_4) értékét: 4,75 ($30^\circ C$, 5 bar). Mivel ez az érték elegendőnek tűnt a széndioxid és metán szeparációjára, a következő lépésben kétkomponensű modell gázelegy (80 % CH_4 , 20 % CO_2) szelektivitását vizsgáltuk különböző betáplálási/permeátum nyomás arányoknál (pf/pp) és kitermelésnél. Megállapítottuk, hogy

azonos kitermelés mellett a nyomásarányok változtatásával nagyobb mértékben befolyásolható a termék összetétele. 2,5 pf/pp felett, 90 %-os kitermeléssel már előállítható a 10 %-nál kevesebb CO₂-ot tartalmazó termék. A biogáz modellezésére 20-30 % CO₂, 9-10 % N₂ és 60-70 % CH₄ tartalmú elegyet használtunk. A nitrogén tartalom nem befolyásolta a széndioxid-metán szeparációt, koncentrációja nagyjából állandó volt a permeátum és retentátum oldalon. Megállapítottuk, hogy 92 %-os kitermeléssel (metánra vonatkoztatva) előállítható 10 %-nál kevesebb CO₂-ot tartalmazó termék. A modell biogáz mintákból az eredeti 20-30 % CO₂ tartalmat 8-10 %-ra csökkentettük.

Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a membrános eljárások beiktatásával javítani lehet a biogáz termelés technológiáját.

Tanulmányoztuk a biohidrogén előállítását anaerob fermentációval. Megállapítottuk, hogy az az FHL enzimszisztéma működésére pozitívan hat, amennyiben a reakcióban keletkező hidrogént eltávolítjuk, így a termékek irányába toljuk el az egyensúlyt.

Összefoglalás

Gázszeperációval foglalkozó posztdoktori témám céljával tűztem ki, hogy az intézetben folyó membrános kutatások között a gázszeperáció is bekapcsolódjon a nemzetközi tudományos közéletbe. A munka eredményeképp 30 közlemény, két PhD és négy diplomadolgozat született. Ezekre eddig több mint 25 független külföldi hivatkozást kaptunk, így ezt a célt teljesítettem.

Azonban a nemzetközi alapkutatói célokon túl sikerült a hazai hasznosítást is megalapozni, az OTKA pályázat segítségével sikeresen alkalmaztunk gázszeperációs membránokat egy JÁP projekt keretében biogáz tisztítására, valamint ipari tesztelése is folyik egyéb metántartalmú gázok kezelésére.

Irodalomjegyzék:

- [1] Bélafiné Bakó K.: Membrános műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, (2002)
- [2] Vatai Gy., Békássyné Molnár E., Karlovits Gy.: Membránműveletek alapjai és növényolajipari alkalmazási lehetőségei, *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 47(2) 64-70 (1998)
- [3] Camper D., Becker C., Kova C., Noble R., Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (1), 445–450 (2006)
- [4] Baker R., Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:1393–1411, (2002)
- [5] Búcsú, D., Pientka, Z., Kovács, S., Bélafi-Bakó, K.: Biohydrogen recovery and purification by gas separation method, *Desalination* 200 227-229 (2006)
- [6] Z. Filus, T. Ajtai, Z. L. Horváth, Z. Bozóki, G. Pap, T. Nagy, T. Katona G. Szabó A novel apparatus based on a photoacoustic gas detection system for measuring permeation parameters of polymer samples. *Polymer Testing* 26 606–613 (2007)
- [7] Jiang, X., Jianfu, D., Kumar, A.: Polyurethane-poly(vinylidene fluoride) (PU-PVDF) thin film composite membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science* 323 (2008) 371-378.

- [8] Scovazzo, P., Kieft, J., Finan, D.A., Koval, C., DuBois, D., Noble, R.: Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF6]⁻ anion supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science* 238 (2004) 57-63.
- [9] Gan, Q., Xue, M., Rooney, D.: A study of fluid properties and microfiltration characteristics of room temperature ionic liquids [C10min][NTf2] and N8881[NTf2] and their polar solvent mixtures, *Separation and Purification Technology* 51 (2006) 185-192
- [10] Scovazzo, P., Havard, D., McShea, M., Mixon, S., Morgan, D.: Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science* 327 (2009) 41-48.
- [11] Neves, L.A., Crespo, J.G., Coelho, I.M.: Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science* 357 (2010) 160-170.