

mgr Guoqiang Li

Doctoral dissertation

Title: Polymeric membranes and mixed matrix membranes (MMMs) for carbon dioxide separation

Abstract

Gas separation is very important to many industrial processes, such as flue gas treatment, the upgrading of biogas and natural gas, and hydrogen purification. Comparing with other technologies such as cryogenic distillation, membrane technology is a promising solution for CO₂ separation, owing to its environmental friendliness, high compactness, low energy consumption, simplicity in operation, and low capital cost. Polymeric membranes possess the trade-off relationship between gas permeability and selectivity, limiting their application in gas separation processes. In order to break the trade-off relationship, the incorporation of inorganic fillers into polymer matrix to prepare MMMs is a promising alternative to enhance the gas separation performance. MOFs have drawn great attention in the preparation of MMMs for gas separation.

This doctoral thesis aims to fabricate polymeric membranes and MMMs for gas separation. PEI hollow fibers, PDMS/PEI TFC-HFMs, Pebax[®] 2533-based HF-MMMs and flat sheet MMMs were fabricated and characterized by various characterization methods, such as SEM, FTIR-ATR, TGA, EDX, Tensile strength tests, and gas permeance measurement. UiO-66-NH₂, pristine and modified ZIF-8, MIL-101 (Fe), and MIL-GO composites were synthesized by using solvothermal method and used as fillers for the fabrication of MMMs. The synthesized fillers were characterized by SEM, FTIR-ATR, TGA, EDX, DLS, XRD, and nitrogen adsorption/desorption measurements.

For the fabrication of PEI hollow fibers and PDMS/PEI TFC-HFMs, the parameters of dry-jet wet spinning process and dip-coating process were optimized. The polymer concentration, and the composition and flow rate of bore fluid affected the morphology, pore structure, and the gas permeance of PEI hollow fibers. The thickness of PDMS layer, the gas permeability, and CO₂/N₂ ideal selectivity were predominantly influenced by the concentration of coating solution and the coating time.

For the fabrication of Pebax[®] 2533-based MMMs, the incorporation of a proper amount of fillers into polymer matrix could simultaneously increase the gas permeability and ideal selectivity. However, the filler agglomeration occurred when high amount of fillers were incorporated, resulting in the adverse effect on gas separation performance. ZIF-8 was synthesized and modified with branched polyethyleneimine (PEI) with subsequent IL ([P(3)HIm][Tf₂N]) decoration. The crystal structure of ZIF-8 was preserved, while the BET surface area, total pore volume, and average pore diameter decreased after modification. The ZIF-8-PEI@IL/Pebax[®] 2533 MMMs showed enhanced compatibility between filler and polymer matrix and significant improvement

of gas separation performance. The BET surface area and total pore volume of MIL-GO composite were lower than MIL-101 (Fe), owing to the coverage of nonporous GO nanosheets on MIL-101 (Fe). The incorporation of MIL-GO-2 into Pebax matrix simultaneously increased the CO₂ permeability and the CO₂/N₂ ideal selectivity of the fabricated MIL-GO-2-Pebax[®] 2533/PVDF MMMs.

mgr Guoqiang Li

Rozprawa doktorska

Tytuł: Membrany polimerowe i membrany heterogeniczne (MMM) do separacji dwutlenku węgla

Streszczenie:

Separacja gazów jest bardzo ważna w wielu procesach, takich jak oczyszczanie gazów spalinowych, uszlachetnianie biogazu i gazu ziemnego oraz oczyszczanie wodoru. W porównaniu z innymi technikami, takimi jak destylacja kriogeniczna lub sorpcje, separacja z wykorzystaniem membran jest obiecującym rozwiązaniem do separacji CO₂ ze względu na przyjazność dla środowiska, dużą kompaktowość, niskie zużycie energii i niskie koszty inwestycyjne. W przypadku membran polimerowych, kompromis pomiędzy właściwościami materiału, tj. albo dobrą przepuszczalnością gazu albo odpowiednią selektywnością organiczną ich szersze zastosowanie w procesach separacji gazów. Aby móc polepszyć jednocześnie przepuszczalność jak i selektywność, należy membrany odpowiednio zmodyfikować. Jednym z efektywnych rozwiązań, które skupiły uwagę naukowców, jest wprowadzenie do matrycy polimerowej nieorganicznych nanonapełniaczy, w szczególności sieci metalo organicznych (MOF, ang. *metal organic framework*). Tak przygotowane materiały separacyjne określane są jako membrany heterogeniczne (MMM, ang. *mixed matrix membranes*).

Celem nadrzędnym pracy doktorskiej było wytworzenie membran polimerowych lub membrany o matrycy mieszanej do separacji gazów. Przygotowano membrany o strukturze włókien kanalikowych (ang. *hollow fibre*) na bazie następujących polimerów PEI, PDMS/PEI TFC-HFM, HF-MMM oraz Pebax[®] 2533. Ponadto przygotowane zostały płaskie membrany heterogeniczne (MMM). Wszystkie przygotowane materiały zostały szczegółowo scharakteryzowane z wykorzystaniem technik analitycznych i instrumentalnych, m.in., SEM, FTIR-ATR, TGA, EDX. Ponadto zbadano właściwości mechaniczne membran (m.in. odporność na zerwanie) i określono przepuszczalność membran w kontakcie z wybranymi gazami. Nanonapełniacze, UiO-66-NH₂, natywny i zmodyfikowany ZIF-8, MIL-101 (Fe) oraz kompozytowy MIL-GO zsyntetyzowano metodą solwotermiczną. Nieorganiczne dodatki zostały również szczegółowo scharakteryzowane, w tym wykonano pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu.

Podczas wytwarzania membran o strukturze włókien kanalikowych na bazie polimeru PEI oraz PDMS/PEI TFC-HFMs, zoptymalizowano parametry procesu przędzenia włókien i procesu powlekania przez zanurzenie. Stwierdzono, że stężenie polimeru oraz skład i prędkość przepływu roztworu polimerowego wpływa na morfologię, strukturę porów i przepuszczalność membran na bazie PEI. Jednak, na właściwości transportowe i selektywne (przepuszczalność gazu, idealną selektywność CO₂/N₂) oraz strukturę membran (grubość warstwy PDMS), w największym stopniu wpływały stężenie roztworu powlekającego i czas powlekania.

W przypadku wytwarzania MMM na bazie Pebax[®] 2533, wprowadzenie odpowiedniej ilości napełniaczy do matrycy polimerowej umożliwiło jednoczesne polepszenie

przepuszczalności gazu i wzrost selektywności idealnej. Jednakże, w przypadku wysokich stężeń, zaobserwowano aglomerację napełniacza w matrycy, co w negatywny sposób wpływało na wydajność separacji gazów. ZIF-8 zsyntetyzowano i zmodyfikowano polietylenoiminą o rozgałęzionej strukturze, a następnie funkcjonalizowano cieczą jonową ([P(3)HIm][Tf₂N]). Istotnym efektem było zachowanie struktury krystalicznej ZIF-8 po procesie funkcjonalizacji, jednakże zaobserwowano, że powierzchnia właściwa, całkowita objętość porów i średnia średnica porów uległy zmniejszeniu. MMM ZIF-8-PEI@IL/Pebax[®] 2533 wykazały lepszą kompatybilność pomiędzy napełniaczem a matrycą polimerową oraz znaczną poprawę wydajności separacji gazów. Powierzchnia właściwa i całkowita objętość porów kompozytu MIL-GO były mniejsze niż MIL-101 (Fe), ze względu na pokrycie nieporowatymi nanoarkuszami GO struktury MIL-101 (Fe). Włączenie MIL-GO-2 do matrycy Pebax jednocześnie zwiększyło przepuszczalność CO₂ i idealną selektywność CO₂/N₂ wytworzonych MMM MIL-GO-2-Pebax[®] 2533/PVDF.