

Abstract

The separation of organic liquid mixtures is a crucial issue in various industries. Distillation is one of the traditional methods used for the separation of organic solvent mixtures. However, distillation has several disadvantages, such as high energy consumption, the need for complex solutions for the separation of azeotropic and near-boiling mixtures, as well as relatively low efficiency. The problem of reducing solvent utilization in various industries remains challenging, and effective strategies for solvent recycling are highly desirable.

In the previous decades, membrane separation has played an essential role as an alternative to the traditional methods. One of the membrane separation methods used for the separation of organic solvent mixtures (binary or multi-component) is pervaporation (so-called organic-organic pervaporation). The essential element of all membrane separation processes is the membrane. Membrane must be characterized by high selectivity, chemical stability, mechanical resistance, and be thin enough to maximize transport. Specifically, for organic-organic pervaporation, common problems that are often encountered include a lack of suitable membranes for each pair of separated components (nonpolar-polar; polar-polar, nonpolar-nonpolar; a mixture of isomers) and low stability of membrane being in contact with organic solvents.

The problem with low membrane efficiency in the organic-organic pervaporation process can be solved by applying a modification process. The first way to improve membrane stability the crosslinking process can be implemented. Crosslinking is a technique used to improve mechanical properties of the membrane without the reduction of separation properties. On the other hand, to overcome the presented problem of low membrane selectivity is to generate heterogeneous membranes (so-called Mixed-Matrix Membranes). MMMs combines the low cost of polymeric membranes and the high separation performance of nanofillers

The main goal of this PhD thesis is an elaboration of dense membrane based on poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and poly(ether block amide) (Pebax 2533) filled

with various nanofillers (native and hydrophobized aluminum, titanium and zirconium oxides, ZIF-8, MOF-808-TFA, and MOF-808-PFPA). Nanofillers are characterized by various properties (porosity, pore size, and specific surface area) determined by adsorption/desorption of nitrogen. Native and heterogeneous membranes were performed by phase inversion technique induced by solvent evaporation. Generated membranes were tested in pervaporation in contact with ether *tert*-butyl ether/ethanol (ETBE/EtOH), ethyl acetate/ethanol (EtAc/EtOH), and ethyl acetate/isopropanol (EtAc/IPA).

The novelty of this work was an implementation of Hansen's Solubility Parameters for the interpretation of the obtained results from organic-organic pervaporation (estimation of affinity between membranes and separated mixtures). According to the solution-diffusion mechanism, both sorption and diffusion influence on the transport in pervaporation. Interaction during the sorption can be estimated using the distance parameter (Δ) calculated based on Hansen's Solubility Parameters.

The element of novelty was also determination of the influence of water presence on the separation efficiency of the membranes. That point brought new knowledge and helped to understand how the traces of water can significantly impact membrane effectiveness. It should be mentioned that every organic solvent contains a certain amount of water (from a few ppm to even a few wt%). Usually, in the scientific papers the presence of water is ignored. However, the presence of water is a crucial element that requires in-depth research. The presence of water in separated organic-organic mixtures could affect the efficiency of the pervaporation and in practice could lead to increased corrosion.

In the first part of this PhD thesis commercial hydrophilic (PervapTM2216 and DuraMemTM150) and hydrophobic (PervapTM1060) membranes were applied for the separation of acetone/butanol (AcO/BuOH), acetone/ethanol (AcO/EtOH), and ethanol/butanol (EtOH/BuOH). The smaller the value of Δ , the stronger the affinity between the polymer and solvent. Analyzing the distance parameter, it was noticed that PervapTM1060 membrane possessed the highest affinity toward acetone, while the PervapTM2216 for ethanol. In the case of mixtures, it was found that hydrophobic membrane is more suitable for the separation of mixtures containing a low amount of acetone or ethanol, while in the case of mixtures containing a high amount of acetone or ethanol the best option is a hydrophilic membrane. Results showed that pervaporation could be an effective method for the separation of organic-organic mixtures. It was found that independently of the membrane character (hydrophilic or hydrophobic), the same organic component was always preferentially transported from a given binary mixture: AcO

from AcO/EtOH and AcO/BuOH mixtures, while EtAc from EtAc/BuOH mixtures. Moreover, pervaporation experiments confirm that transport of acetone is independent of the transport of second component (ethanol or butanol), there are no couplings between transported components.

The effect of crosslinking time on the separation efficiency of Pebax 2533 based membranes was also determined. The crosslinking of Pebax 2533 based membranes results in the reaction between the carbonyl group of the crosslinker (TDI) and the hydroxyl group of the polyether segments. FTIR analysis proved the presence of the urethane bonds created after the crosslinking reaction. The separation efficiency of crosslinked Pebax 2533 based membranes was determined in the separation of ethyl acetate/ethanol mixtures. Pervaporation results showed that the longer crosslinking time caused the reduction of the transport properties while the separation ability of the membrane is improved. The best efficiency was found for the Pebax 2533 membrane crosslinked within 1h.

In the next stage of this PhD thesis, the influence of the incorporation of nanofillers (pristine and hydrophobized metal oxides, ZIF-8, MOF-808-TFA, and MOF-808-PFPA) on the membrane efficiency in the separation of ether *tert*-butyl ether/ethanol, ethyl acetate/ethanol, and ethyl acetate/isopropanol have been study. The obtained results for fabricated-made membranes were compared with the separation ability of the commercial Pervap™4060 and PEBAX membranes. Membrane morphology and physicochemical properties of native and heterogeneous membranes were investigated using the available analytical technique. Analysis of the calculated distance parameter showed that membranes possess the highest and lowest affinity toward ethyl acetate and ethanol, respectively. Moreover, it was also found that affinity between the membranes and separated mixtures increased with an increasing content of ethyl acetate in given mixtures. The contact angle (*CA*) of water and calculated surface free energy (SFE) showed that incorporation of nanofillers increases the hydrophobic character of the membranes. Increase of value of *CA* and reduction of polar part of SFE were observed. Additionally, it was also noticed that modification of membrane influence on the thermal stability and surface roughness of the heterogeneous membranes. Membranes selectively transported ETBE from ETBE/EtOH mixtures and EtAc from EtAc/EtOH and EtAc/IPA mixtures. Pervaporation results showed that heterogeneous membrane possessed better separation ability compared with the native PDMS and Pebax 2533 ones. Among the PDMS based membranes, the best efficiency demonstrated PDMS/MOF-808-TFA (10 wt%). The separation factor of PDMS/MOF-808-TFA (10 wt%) was 1.3 times higher than this for the native PDMS membrane. In the case of the Pebax 2533

membrane, the highest separation factor was found for the Pebax 2533/TDI/ZIF-8 (10 %mas) during the separation of EtAc/EtOH. It can be stated out that the modification of membranes by the incorporation of nanofillers increases both separation and transport properties. Moreover, laboratory-made membranes (pristine and heterogeneous) are characterized by a higher separation factor compared with the commercial PervapTM4060 and PEBAX ones.

It should be noted that organic solvents always contain trace amounts of water. The presence of water in organic solvents can lead to phase separation. For a better understanding of this problem, the enrichment factor was calculated (EF_{water}). In the case of separation of AcO/BuOH, AcO/EtAc, and EtOH/BuOH, the smallest value of EF_{water} was noticed for the PervapTM4060 and the highest for DuraMemTM150 one. Obtained results indicated that the membrane's character influences on the water content in the permeate. The similar remark was pointed for native and heterogeneous membranes. The higher value of the enrichment factor of water was noticed during the pervaporation with Pebax 2533 based membranes. Moreover, it was also detected that the type of separated mixtures and character of nanofiller influence the water content in the permeate. In the case of PDMS, membranes demonstrated the lowest EF_{water} during the separation of ETBE/EtOH, while Pebax 2533 based the contact with EtAc/EtOH. Taking into account the nanofillers, it was noticed that the incorporation of hydrophilic metal oxides increased the value of the enrichment factor of water. In the case of the membrane modified by the hydrophobic nanofiller (ZIF-8, MOF-808-TFA, and MOF-808-PFPA) reduction of EF_{water} was noticed. It can be stated out, that the water content in permeates depend on the character of the membrane, type of separated mixtures as well as the nature of nanofillers.

15/04/2020

Katarzyna Krowczyńska

Streszczenie

Separacja mieszanin ciekłych, powstających jako finalny lub uboczny produkt syntezy jest kluczowym zagadnieniem w różnych gałęziach przemysłu. Jedną z klasycznych technik stosowanych do rozdzielania mieszanin ciekłych jest destylacja, która mimo i szerokiego stosowania posiada kilka wad, takich jak wysokie zużycie energii, konieczność stosowania skomplikowanych rozwiązań w przypadku rozdziału mieszanin azeotropowych i bliskowrzących, a także stosunkowo niska wydajność. W obliczu istniejącego kryzysu klimatycznego (niedobór wody, kryzys energetyczny i postępujące zmiany klimatu) niezbędne jest ograniczenie zapotrzebowania na energię, a także odzyskiwanie i recykling cennych surowców.

W ostatnich latach na znaczeniu zyskały membranowe techniki rozdzielcze, jako alternatywa dla tradycyjnych metod separacji. Jedną z metod stosowanych do rozdziału ciekłych organicznych mieszanin dwuskładnikowych lub wieloskładnikowych jest perwaporacja (tzw. perwaporacja organiczno-organiczna). Kluczowym elementem każdego procesu membranowego jest membrana. Idealna membrana powinna charakteryzować się wysoką zdolnością rozdzielczą, stabilnością chemiczną i mechaniczną i być dostatecznie cienka by umożliwić maksymalny transport składników. W procesie perwaporacji organiczno-organicznej bardzo często pojawia się problem niskiej selektywności i ograniczonej stabilności materiału membranowego w kontakcie z rozpuszczalnikami organicznymi. Dodatkowo istnieje konieczność doboru unikalnych membran praktycznie dla każdej grupy rozdzielanych składników (niepolarne-polarne; polarne-polarne; niepolarne-niepolarne; mieszaniny izomerów).

Problem z niską efektywnością membran w procesie perwaporacji organiczno-organicznej może zostać rozwiązany poprzez zastosowanie ich modyfikacji. Pierwszym sposobem poprawiającym stabilność membran jest wykorzystanie procesu sieciowania materiału membranowego. Sieciowanie jest techniką stosowaną w celu poprawienia właściwości mechanicznych bez pogorszenia separacji. Poprawę odporności membrany na szkodliwe działania rozpuszczalników organicznych można również uzyskać

poprzez prowadzenie do matrycy polimerowej mikro i nanonapętniaczy (tzw. membrany heterogeniczne - Mixed Matrix Membranes - MMMs). Niewątpliwą zaletą membran MMMs jest relatywnie prosty sposób ich wytwarzania. MMM łączą właściwości mechaniczne membran polimerowych z właściwościami transportowymi i termicznymi nanocząstek.

Przedmiotem badań niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie heterogenicznych membran opartych na poli(dimetylosiloksanie) (PDMS) i blokowym kopolimerze poli(etero amidowym) (Pebax 2533) zawierających rozproszone cząstki nanomateriałów. W roli nanonapętniacza zastosowano natywne i zhydrotobizowane tlenki metali (glinu, tytanu i cyrkonu), a także sieci metaloorganiczne (MOF-808-TFA, MOF-808-PPA) i zeolityczne (ZIF-8). Zastosowane nanonapętniacze posiadały różne właściwości materiałowe (porowatość, wielkość porów i powierzchnia właściwa), które zostały wyznaczone za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Natywne i heterogeniczne membrany uformowano stosując metodę inwersji faz indukowaną odparowaniem rozpuszczalnika. Uformowane membrany przetestowano w procesie perwaporacji w kontakcie z mieszaninami polarno/niepolarnymi (eter *tert*-butylowo etylowy/etanol (ETBE/EtOH), octan etylu/etanol (EtAc/EtOH) i octan etylu/izopropanol (EtAc/IPA)). Wybrano rozpuszczalniki mające bardzo istotne znaczenie w różnych gałęziach przemysłu, które powinny być poddawane recyklingowi. Nowością w pracy doktorskiej jest zastosowanie Parametrów Rozpuszczalności Hansena do interpretacji wyników perwaporacji organiczno-organicznej poprzez określenie powinowactwa pomiędzy separowanymi składnikami a membranami. Na wielkość transportu w perwaporacji wpływa zarówno sorpcja jak i dyfuzja. Interakcje w trakcie sorpcji można określić stosując parametr odległości obliczony na podstawie Parametrów Rozpuszczalności Hansena (HSP). Im mniejsza wartość parametru odległości tym większe powinowactwo danego polimeru do rozpuszczalnika. W przypadku separowania mieszanin istnieje konieczność obliczenia skorelowanych parametrów HSP, uwzględniających zawartość poszczególnych składników w mieszaninie.

Kolejnym nowatorskim elementem pracy było określenie wpływu obecności wody na efektywność membran. Należy wspomnieć, że każdy rozpuszczalnik organiczny zawiera pewną ilość wody, która waha się od kilku ppm do nawet kilku %mas. Zwykle w badaniach naukowych obecność wody jest pomijana, jednakże jest ona kluczowym elementem wymagającym szerszych badań, ponieważ obecności wody w rozdzielanych mieszaninach organiczno-organicznych wpływa na efektywność procesu i w praktyce może prowadzić np. do zwiększonej korozji elementów aparatury, czy separacji faz w retentacie i w permeacie.

Praca została podzielona na kilka etapów. W pierwszej kolejności określono efektywność komercyjnych membran o charakterze hydrofilowym (Pervap™2216 i DuraMem™150) i hydrofobowym (Pervap™4060) w rozdzielaniu mieszanin aceton/butanol (AcO/BuOH), aceton/etanol (AcO/EtOH) i etanol/butanol (EtOH/BuOH). Analizując wyznaczone parametry odległości dla czystych rozpuszczalników, odnotowano, że membrana Pervap™4060 wykazuje największe powinowactwo do acetonu, podczas gdy membrana Pervap™2216 - do etanolu. W przypadku mieszanin, stwierdzono, że dla układów o małej zawartości acetonu lub etanolu, bardziej skuteczna powinna być membrana hydrofobowa. Natomiast dla mieszanin o wysokiej zawartości etanolu lub acetonu bardziej odpowiednia jest membrana hydrofilowa. Wyniki perwaporacji wykazały, że bez względu na charakter membrany (hydrofilowy lub hydrofobowy) ten sam składnik organiczny był zawsze preferencyjnie transportowany z danej mieszaniny dwuskładnikowej: AcO z mieszanin AcO/BuOH i AcO/EtOH, natomiast EtOH z mieszanin EtOH/BuOH. Odnotowano również, podobną wartość strumienia acetonu podczas rozdziału mieszanin aceton/butanol i aceton/etanol, co potwierdza, że transport acetonu przez membrany jest niezależny od transportu drugiego składnika mieszaniny (etanolu lub butanolu).

Następnie określono wpływ czasu sieciowania na właściwości separacyjne membran opartych na Pebax 2533. Sieciowanie tych membran zachodzi w wyniku reakcji pomiędzy grupą karbonylową środka sieciującego (TDI) a końcową grupą hydroksylową segmentów poli(eterowych). Analiza FTIR wykazała obecność wiązań uretanowych powstających w wyniku reakcji sieciowania. Właściwości separacyjne uformowanych membran określono w perwaporacji podczas rozdzielania mieszaniny octan etylu/etanol. Wyniki wykazały, że wydłużenie czasu sieciowania powoduje obniżenie wartości strumienia permeatu przy jednoczesnej poprawie zdolności separacyjnych membran.

Kolejny etap niniejszej pracy doktorskiej dotyczył formowania i modyfikacji membran polimerowych opartych na PDMS i Pebax 2533 oraz określenia wpływu wprowadzenia nanonapełniaczy do matrycy polimerowej na efektywność rozdziału mieszanin eter *tert*-butylowo etylowy/etanol, octan etylu/etanol i octan etylu/izopropanol. Uzyskane wyniki porównano z właściwościami komercyjnych membran Pervap™4060 i PEBAX. Dokonano również charakterystyki właściwości fizykochemicznych i równowagowych. Analiza obliczonych parametrów odległości wykazała, w przypadku separowanych mieszanin, wraz ze wzrostem zawartości octanu etylu lub eteru *tert*-butylowo etylowego w mieszaninie wzrasta powinowactwo pomiędzy separowaną mieszaniną a membraną. Analiza wyników kąta zwilżania i obliczonej swobodnej energii powierzchniowej wykazała, że wprowadzenie

do matrycy polimerowej nanonapelniający powoduje wzrost właściwości hydrofobowych membran (wzrost wartości kąta zwilżania i zmniejszenie polarnej składowej swobodnej energii powierzchniowej). Dodatkowo, odnotowano również, że modyfikacja membran za pomocą nanonapelniający wpływa na szorstkość powierzchni membran, a także na stabilność termiczną. Membrany selektywnie transportowały FTBE z mieszaniny EtAc z mieszanin EtAc/EtOH i EtAc/IPA. Membrany heterogeniczne charakteryzowały się lepszymi właściwościami separacyjno-transportowymi w porównaniu z natywnymi membranami opartymi na PDMS i Pebax 2533. Środek membran opartych na PDMS najlepszą zdolność separacyjną wykazuje membrana PDMS/MOF-808-TFA (5%mas.). Natomiast w przypadku membran opartych na Pebax 2533 najlepszą efektywność odnotowano dla membran Pebax 2533/TDI/ZIF-8 (10%mas.). Współczynnik separacji dla membran PDMS/MOF-808-TFA (5%mas.) uzyskany podczas separacji mieszaniny EtBE/EtOH był 1,3 razy większy niż PS/N membrany natywnej. Dodatkowo, membrany heterogeniczne charakteryzowały się lepszą zdolnością separacyjną w porównaniu z komercyjnymi membranami PerapTM4060 i PEBAK.

W ostatnim etapie pracy określono wpływ obecności wody na efektywność procesu. Celem lepszego zrozumienia problemu obecności wody na wypadkową efektywność procesu perwaporacji organiczno-organicznej obliczono współczynnik wzbogacenia wody (EF^{woda}). W przypadku separacji mieszanin AcO/BuOH, AcO/EtOH i EtOH/BuOH najmniejszą wartość EF^{woda} odnotowano dla membran PerapTM1060 ($EF^{woda, AcO/EtOH} = 0,97$, $EF^{woda, AcO/BuOH} = 1,00$, $EF^{woda, EtOH/BuOH} = 1,84$), a największą dla DuramemTM150 ($EF^{woda, AcO/EtOH} = 3,03$, $EF^{woda, AcO/BuOH} = 5,15$, $EF^{woda, EtOH/BuOH} = 4,34$). Uzyskane wyniki wykazały, że charakter stosowanej membrany wpływa na zawartość wody w permeacie. W przypadku membran uformowanych w ramach pracy (natywnych i heterogenicznych) również odnotowano wpływ zastosowanej membrany na wartość EF^{woda} . Większy współczynnik wzbogacenia wody zaobserwowano dla membran opartych na Pebax 2533. Dodatkowo wykazano, wpływ rodzaju separowanej mieszaniny i charakter nanonapelniaacza na wielkość EF^{woda} . W przypadku membran opartych na PDMS najmniejszy stopień wzbogacenia w permeacie odnotowano dla mieszaniny EtBE/EtOH. Natomiast membrany oparte na Pebax 2533 najmniejszy współczynnik wzbogacenia wody wykazują podczas separacji mieszanin EtAc/EtOH. Biorąc pod uwagę zastosowane nanonapelniaacze, odnotowano, że wprowadzenie hydrofobowych tlenków metali powoduje wzrost zawartości wody (EF^{woda}) w permeacie, podczas gdy modyfikacja za pomocą hydrofobowych nanonapelniaaczy obniża ten parametr. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że na ilość wody w permeacie wpływa charakter

zastosowanej membrany, rodzaj separowanej mieszaniny, a także charakter użytych nanonapełniaczy.

15/04/2020

Katarzyna Mrozowska

