

Rozprawa doktorska

Synteza i modyfikacja poliimidów do membranowej separacji gazów

mgr inż. Magdalena Wójtowicz

Promotor: dr hab. inż. Aleksandra Wolińska-Grabczyk, prof. nadzw. PAN

Membranowa separacja gazów jest techniką wykorzystywaną obecnie na skalę przemysłową do separacji powietrza, wydzielania wodoru czy usuwania dwutlenku węgla z gazu ziemnego. Jedną z nowych, potencjalnych aplikacji tej techniki jest usuwanie CO₂ z gazów odlotowych powstałych w procesie spalania paliw kopalnych. Jej konkurencyjność w stosunku do tradycyjnych metod separacji CO₂/N₂ uwarunkowana jest jednak dostępnością membran o odpowiednio wysokich parametrach transportowych i eksploatacyjnych.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania dotyczące otrzymywania i charakterystyki nowych poliimidowych materiałów membranowych projektowanych pod kątem wydzielania CO₂ z gazów odlotowych. Celem badań było określenie wpływu struktury poliimidów na parametry transportowe otrzymanych z nich membran. Badania obejmowały grupę poli(hydroksy imidów) o zróżnicowanej strukturze, które poddano szeregu *pre-* i *post-*modyfikacjom. Zadaniem przeprowadzonych modyfikacji było wprowadzenie określonych grup funkcyjnych do łańcucha poliimidu w celu zwiększenia rozpuszczalności CO₂ w membranie i/lub szybkości jego dyfuzji przez membranę, a tym samym poprawy przepuszczalności i selektywności membrany. Grupy te wprowadzano na etapie syntezy poprzez dobór odpowiednich monomerów i komonomerów oraz ich wzajemnych stosunków molowych, poprzez chemiczną funkcjonalizację zsyntetyzowanych poliimidów, a także termiczną konwersję do poli- lub kopolibenzoksazoli. Zsyntetyzowane polimery scharakteryzowano wykorzystując spektroskopię ¹H NMR i ATR FTIR, metodę GPC oraz techniki DSC, TGA, DMTA i WAXD. Wyznaczono również gęstości polimerów i stosując metodę grup udziałowych Bondiego obliczono ich ułamkowe objętości swobodne (*FFV*). Badania permeacji czystych gazów N₂, O₂ i CO₂ przeprowadzono w układzie o zmiennej i stałej objętości, a w oparciu o uzyskane dane wyznaczono współczynniki permeacji oraz selektywności idealnej.

W wyniku zastosowanych modyfikacji otrzymano zarówno materiały o parametrach transportowych zmienionych zgodnie z regułą Robesoną, jak również materiały, dla których wzrost przepuszczalności gazów połączony był z poprawą lub z zachowaniem selektywności. Najkorzystniejszy efekt modyfikacji, znaczący wzrost współczynnika permeacji CO₂ połączony z rzadko spotykanym w literaturze wysokim wzrostem selektywności dla pary gazów CO₂/N₂, osiągnięto w przypadku termicznej konwersji kopol(hydroksy imidu)

zawierającego objętościowe ugrupowanie $\text{Ph}(\text{CH}_3)_4$. Przeprowadzono próby korelacji zmian współczynników permeacji gazów P w funkcji ułamkowych objętości swobodnych, FFV , dla badanych grup polimerów uzyskując w większości przypadków dobre dopasowanie funkcją liniową zgodnie z teorią Cohena-Turnbulla.