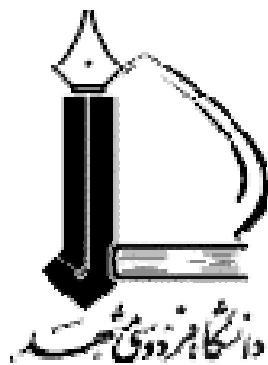




بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

## جداسازی گازها توسط غشای نانوکامپوزیت پلی ایمید

پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری و انتقال گاز

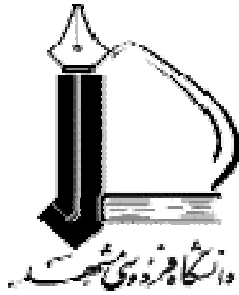
میلاذ خوشکام

اساتید راهنما

دکتر مهدی پورافشاری چنار

دکتر مرتضی صادقی

1390



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی (فرآوری و انتقال گاز) میلاد خوشکام

تحت عنوان

## جداسازی گازها توسط غشای نانوکامپوزیت پلی ایمید

در تاریخ 1390/12/17 توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| 1- استاد راهنمای اول پایان نامه              | دکتر مهدی پورافشاری چنار |
| 2- استاد راهنمای دوم پایان نامه              | دکتر مرتضی صادقی         |
| 3- استند داور خارجی                          | دکتر محمد مهدی مرتضوی    |
| 4- استاد داور داخلی و نماینده تحصیلات تکمیلی | دکتر مجید پاکیزه         |

دکتر مهدی پورافشاری چنار

مدیر گروه مهندسی شیمی

من کم از گلایتم که مجربتم زیلا بته م و لطف باران را باش غلظت پارس میکلاید نسایم و انعطابا مجربت معنایم و شرد و با  
 قدرشانه خوبه نظر م و پیدا اگر کرمای مجربت را در زیر پوسته بیخنگسی نکندم و در مقابل خوبین پلاس نشوم بر کرم  
 که از شاخسار هر چه مانده است، که هر شاخه در خزه است و هر گل مرکب است، که بر انشای ریاس از خاک بر آمده است و  
 لیک و غنچه خود میبازم که انضاز واده می عزیزم و استادان کرامت درم جناب آقای دکتر مهدی و در انشای دکتر ترضی  
 صادق افکار ساگردی خودشان در عطا نمودند آشنایانم که در تراکیزه و جناب دکتر ترضی که زحمت  
 داری این پایان نامه را کشیدند زیر، قدر دانی می نمایم.

دورتان بر یاری در انضمام پرورش مرا یاری نمودند که به رسم ادب لازم میدانم در ابتدا از آقایان مهندس و مد  
 محققین که حق زیادی کردن من صدق داشته اند تشکر می نمایم از همسران صمیمیه هم آقایان حسن صادقین، مهدی طلاکش،  
 مدد سطا انصاف، شریروان در عطا نمودند بکثرت، این نظری، دکتر مهدی حاجی خانم باقر صاه خانم طاهری که هر کدام به  
 نروین در راه مرا همراهی نمودند صمیمانه تشکر می نمایم همچنین شایسته از همسران همیشگی و دوست وفادارم آقایان جلیل  
 نمازی فرد که بدون شک حق استادی کردند بنده دارند و کجک های ملایمی درین راه به من داده اند قدر دانی و شرفیام  
 امیدوارم روزی توانم ذمه ای که مجربت های بی پایانان را بران که هم از تمام دورتان در دانشگاه صنعتی  
 اصفهان به خصوص آقایان و طیفین صداقت وند، مدد وطنی و پیمان صابریکیان واره با مجربت های خود را این مدت ۱۸  
 ماه اثر فرزندده اعطای تشکر می کنم امیدوارم که ایلیت بیاید مجربت را داشته باشم.

این پروژه با حمایت شرکت ملی گاز ایران، امور پژوهش، توسعه و فناوری شرکت ملی گاز ایران، به انجام رسید.

از جناب آقای مهندس حمید بنیاد رئیس محترم امور پژوهش، توسعه و فناوری شرکت ملی گاز ایران، کلیه همکاران ایشان در واحد پژوهش و نیز سرکار خانم مهندس فاطمه رکابدار مشاور صنعتی پروژه کمال تشکر و قدردانی را داریم.

اینجانب میلاد خوشکام دوره کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده پایان نامه: جداسازی گازها توسط غشای نانوکامپوزیت پلی ایمید تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی پورافشاری متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد و مقالات مستخرج با نام دانشگاه فردوسی مشهد و یا Ferdowsi University of Mashhad به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (با بافت‌های آنها) استفاده شده ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر گردد.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

متن این صفحه باید در ابتدای تمام نسخه‌های تکثیر شده وجود داشته باشد.

تاریخ

امضای دانشجو

تقدیرم به

همه هستم

دو عشق و بد تا نمی گذارم

پدر و مادرم



## فهرست مطالب

فهرست مطالب	نه
فهرست اشکال	سیزده
فهرست جداول	هفده
چکیده	۱۸
فصل اول : مقدمه‌ای بر غشاهای جداسازی گازی	۲۰
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- غشا و انواع آن	۳
۱-۲-۱- مزایای فرآیندهای غشایی	۴
۲-۲-۱- معایب فرآیندهای غشایی	۴
۳-۲-۱- غشاهای متقارن	۵
۴-۲-۱- غشاهای نامتقارن	۵
۵-۲-۱- غشاهای پلیمری	۹
۳-۱- پلیمرهای لاستیکی و شیشه‌ای	۱۰
۴-۱- سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری	۱۱
۱-۴-۱- سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری متخلخل (غیرمتراکم)	۱۱
۲-۴-۱- سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری غیر متخلخل (چگال)	۱۳
۵-۱- فرآیندهای جداسازی گازی	۱۶
۱-۵-۱- فرآیندهای مسلم	۱۶
۲-۵-۱- فرآیندهای توسعه یافته	۱۷
۳-۵-۱- غشاهای در حال توسعه	۱۷
۶-۱- مروری بر فصل‌ها	۱۸
فصل دوم: تنوری و مروری بر مقالات	۲۰
۱-۲- پلی‌ایمیدها	۲۱
۲-۲- انواع پلی‌ایمیدها	۲۱

۲۴	۳-۲- انواع دی‌انیدریدها .....
۲۶	۴-۲- انواع دی‌آمین‌ها .....
۲۸	۵-۲- ساخت پلی‌ایمیدها .....
۲۸	۱-۵-۲- مسیر آبی .....
۲۹	۲-۵-۲- مسیر ایزوسیانات .....
۲۹	۳-۵-۲- مسیر متداول .....
۳۶	۶-۲- کارایی پلی‌ایمیدها .....
۳۹	۸-۲- غشای زمینه مختلط .....
۳۹	۱-۸-۲- انواع غشای زمینه مختلط بر اساس ساختمان .....
۴۰	۲-۸-۲- روش‌های ساخت غشاهای زمینه مختلط .....
۴۳	۹-۲- مروری بر کارهای انجام شده .....
۴۴	۱-۹-۲- دما و فشار عملیاتی .....
۴۵	۲-۹-۲- نوع حلال و زمان خشک شدن آن .....
۴۷	۳-۹-۲- نوع پلیمر و گروه‌های عاملی به کار رفته در آن .....
۴۹	۴-۹-۲- آلیاژ سازی پلیمرها .....
۵۰	۵-۹-۲- تاثیر برخی پارامترها در حین ساخت غشا (از قبیل زمان پخت، غلظت پلیمر و ...) .....
۵۰	۶-۹-۲- افزودن نانو ذرات به زمینه پلیمر .....
۵۳	<b>فصل سوم: مواد و روش انجام آزمایش‌ها .....</b>
۵۳	۱-۳- مقدمه .....
۵۴	۲-۳- مواد اولیه (انتخاب، مشخصات و تهیه) .....
۵۴	۱-۲-۳- انتخاب مونومرهای لازم جهت ساخت پلیمر .....
۵۵	۲-۲-۳- حلالها .....
۵۵	۳-۲-۳- مواد اولیه جهت ساخت نانو ذرات سیلیکا .....
۵۵	۴-۲-۳- گازهای مورد بررسی .....
۵۶	۳-۳- ساخت غشاهای .....
۵۶	۱-۳-۳- ساخت پلی‌آمیک اسید .....

۶۰	..... ساخت غشاهای نانو کامپوزیت	۳-۳-۳
۶۴	..... ارزیابی‌های مشخصه‌یابی برای غشاها	۳-۴-۴
۶۴	..... (SEM) روبشی میکروسکوپ الکترونی	۳-۴-۱
۶۵	..... طیف سنجی انتقال فوریه مادون قرمز (ATR-FTIR)	۳-۴-۲
۶۵	..... (TGA) تجزیه گرماوزنی	۳-۴-۳
۶۵	..... (WAXD) پراش پرتو ایکس زاویه باز	۳-۴-۴
۶۶	..... (DMTA) مکانیکی گرمایی دینامیک - مکانیکی	۳-۴-۵
۶۶	..... (FFV) محاسبه کسر حجم آزاد	۳-۴-۶
۶۷	..... بررسی کارایی غشاها	۳-۵-۵
۷۰	..... مشخصات سامانه حجم ثابت مورد استفاده برای اندازه گیری خواص تراوایی	۳-۵-۲
۷۱	..... <b>فصل چهارم: نتایج و بحث</b>	
۷۱	..... مقدمه	۴-۱-۱
۷۲	..... تهیه ساختارهای جدید	۴-۲-۲
۷۲	..... نتایج طیف‌سنجی جذب فوریه مادون قرمز	۴-۲-۱
۷۴	..... نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)	۴-۲-۲
۷۶	..... نتایج آزمون تجزیه گرما وزنی (TGA)	۴-۲-۳
۸۰	..... نتایج آزمون گرمایی مکانیکی دینامیکی (DMTA)	۴-۲-۴
۸۶	..... خواص جداسازی گازی	۴-۲-۵
۱۰۱	..... کارایی غشاهای ساخته شده	۴-۳-۳
۱۰۳	..... تاثیر حلال‌های مختلف بر خواص پلیمر	۴-۳-۳
۱۰۳	..... خواص جداسازی گازی	۴-۳-۱
۱۰۸	..... بررسی اثر ترکیب حلال بر روی خواص جداسازی گازی	۴-۳-۲
۱۱۲	..... کارایی غشاها با حلال‌های مختلف	۴-۳-۳
۱۱۴	..... تاثیر افزودن زمینه مختلط بر ساختار پلیمر	۴-۳-۳
۱۱۴	..... آزمون‌های مشخصه‌یابی غشاهای زمینه مختلط	۴-۳-۱
۱۲۳	..... نتایج عملکرد غشاهای زمینه مختلط در جداسازی گازها	۴-۳-۲

۴-۳-۴- عملکرد غشاهای زمینه مختلط ..... ۱۳۰

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات ..... ۱۳۲

۱-۵- مقدمه ..... ۱۳۲

۲-۵- جمع بندی کلی نتایج ..... ۱۳۲

۳-۵- پیشنهادات ..... ۱۳۵

منابع و مراجع ..... ۱۳۶

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- دسته‌بندی کلی غشا ..... ۸
- شکل ۲-۱- سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری متخلخل و غیر متخلخل ..... ۱۱
- شکل ۳-۱- سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری متخلخل (غیرمتراکم) ..... ۱۳
- شکل ۴-۱- سازوکار انحلال- نفوذ در غشاهای پلیمری چگال ..... ۱۴
- شکل ۱-۲- نامگذاری دی‌آمین‌ها ..... ۲۶
- شکل ۲-۲- نامگذاری آمینو فنوکسی بنزن ..... ۲۷
- شکل ۳-۲- نامگذاری آمین‌های چند حلقه‌ای ..... ۲۷
- شکل ۴-۲- منحنی جداسازی گازی رابسون الف) جداسازی  $O_2/N_2$  ب) جداسازی  $CO_2/CH_4$  ..... ۳۷
- شکل ۵-۲- تصویر انواع مختلف غشاهای زمینه مختلطی پلیمری- معدنی ..... ۴۰
- شکل ۶-۲- الف) نفوذ زیر آستانه تراوش پذیری ب) نفوذ بالای آستانه تراوش پذیری ..... ۴۳
- شکل ۷-۲- تفاوت در موفولوژی غشاهای پلی‌ایمید ساخته شده با حلال‌های مختلف با استفاده از ارزیابی PLM ..... ۴۶
- شکل ۸-۲- الف) نمودار تراوش پذیری اکسیژن بر حسب زمان حذف حلال باقیمانده ..... ۴۷  
ب) نمودار درصد وزنی حلال باقیمانده بر حسب زمان حذف حلال باقیمانده
- شکل ۱-۳- الف) ساختار شیمیائی تتراتوکسی سیلان (TEOS) ب) ۳- گلیسیدیل اکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GOTMS) ..... ۵۵
- شکل ۲-۳- شکل شماتیک مراحل ساخت پلی‌ایمید ..... ۵۹
- شکل ۳-۳- پلیمریزاسیون تصادفی پلی‌ایمید ..... ۶۰
- شکل ۴-۳- پلیمریزاسیون قطعه‌ای پلی‌ایمید ..... ۶۰

- شکل ۳-۵- مراحل تشکیل سیلیکا از تترا اتیل ارتوسیلیکات ..... ۶۱
- شکل ۳-۶- جذب FT-IR نمونه سیلیکا سنتز شده به روش سل-ژل ..... ۶۲
- شکل ۳-۷- ساخت غشای پلی ایمید- سیلیکا ..... ۶۳
- شکل ۳-۸- ساخت غشای پلی ایمید- زئولیت ..... ۶۳
- شکل ۳-۹- دستگاه SEM مورد استفاده ..... ۶۴
- شکل ۳-۱۰- دستگاه لایه‌نشانی طلا روی نمونه‌ها ..... ۶۴
- شکل ۳-۱۱- دستگاه اندازه‌گیری تراوش‌پذیری گازها به روش حجم ثابت ..... ۶۸
- شکل ۳-۱۲- تعیین زمان تاخیر از روی میزان تراوش حالت پایا ..... ۶۸
- شکل ۳-۱۳- دستگاه حجم ثابت مورد استفاده (الف) نمای پهلو (ب) نمای بالا ..... ۷۰
- شکل ۴-۱- طیف جذب فوریه مادون قرمز در غشاهای پلی‌ایمید ..... ۷۳
- شکل ۴-۲- طیف جذب فوریه مادون قرمز گروه‌های اتری در غشاهای پلی‌ایمید ..... ۷۴
- شکل ۴-۳- طیف اشعه ایکس مربوط به غشاهای پلی‌ایمید خالص ..... ۷۵
- شکل ۴-۴- نتایج آزمون تجزیه گرمایی غشاهای پلی‌ایمید خالص ..... ۷۷
- شکل ۴-۵- آزمون تجزیه گرمایی غشای BTDA-ODA-TOTD ..... ۷۸
- شکل ۴-۶- آزمون تجزیه گرمایی غشای BTDA-ODA-DODD(80-20) ..... ۷۹
- شکل ۴-۷- آزمون تجزیه گرمایی غشای BTDA-ODA-DODD(80-20) ..... ۸۰
- شکل ۴-۸- نتیجه آزمون DMTA غشای ODA ..... ۸۲
- شکل ۴-۹- نتیجه آزمون DMTA غشای BTDA-ODA-TOTD ..... ۸۲
- شکل ۴-۱۰- آزمون DMTA غشای BTDA-ODA-DOO ..... ۸۳

- شکل ۱۱-۴- BTDA-ODA- DODD(80-20)(R) آزمایش DMTA غشای ..... ۸۳
- شکل ۱۲-۴- BTDA-ODA- DODD(80-20)(B) آزمایش DMTA غشای ..... ۸۴
- شکل ۱۳-۴- BTDA-ODA- DODD(60-40)(R) آزمایش DMTA غشای ..... ۸۴
- شکل ۱۴-۴- BTDA-ODA- DODD(60-40)(B) آزمایش DMTA غشای ..... ۸۵
- شکل ۱۵-۴- نمودار لگاریتم قطر جنبشی بر حسب قطر سنتیکی برای گازهای مختلف در فشار ۱۰ barg و ۳۵°C ..... ۹۲
- شکل ۱۶-۴- تغییرات ضریب نفوذ گازها با فشار بالادست در دمای ۳۵ °C  $(D * 10^{10} \frac{cm^2}{sec})$  ..... ۹۶
- شکل ۱۷-۴- تغییرات ضریب حلالیت گازها با فشار بالادست در دمای ۳۵ °C  $(\frac{cm^3(STP)}{cm^3 cmHg})$  ..... ۹۷
- شکل ۱۸-۴- نمودار تغییرات تراوش پذیری در دماهای مختلف و فشار ۱۰ barg ..... ۹۹
- شکل ۱۹-۴- نمودار تغییرات گزینش پذیری در دماهای مختلف و فشار ۱۰ barg ..... ۹۹
- شکل ۲۰-۴- نمودار تغییرات نفوذ پذیری در دماهای مختلف و فشار ۱۰ barg ..... ۱۰۰
- شکل ۲۱-۴- نمودار تغییرات حلالیت در دماهای مختلف و فشار ۱۰ barg ..... ۱۰۰
- شکل ۲۲-۴- نمودار رابسون برای جداسازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ..... ۱۰۲
- شکل ۲۳-۴- نمودار رابسون برای جداسازی CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ..... ۱۰۲
- شکل ۲۴-۴- ساختار غشای پلی ایمید BTDA-ODA-DODD ..... ۱۰۴
- شکل ۲۵-۴- اثر نسبت های مختلف حلال بر تراوش پذیری گازهای خالص ..... ۱۱۰
- شکل ۲۶-۴- اثر نسبت های مختلف حلال بر تراوش پذیری گازهای خالص ..... ۱۱۰
- شکل ۲۷-۴- نمودار رابسون جداسازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> برای غشاهای با ترکیب حلال مختلف ..... ۱۱۲
- شکل ۲۸-۴- نمودار رابسون جداسازی CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> برای غشاهای با ترکیب حلال مختلف ..... ۱۱۳

- شکل ۴-۲۹- طیف جذب فوریه مادون قرمز غشاهای پلی‌ایمید - سیلیکا ..... ۱۱۵.
- شکل ۴-۳۰- طیف جذب فوریه مادون قرمز گروه‌های Si-O-Si و Si-OH ..... ۱۱۶.
- شکل ۴-۳۱- طیف جذب فوریه مادون قرمز گروه‌های Si-O-Si و Si-OH ..... ۱۱۶.
- شکل ۴-۳۲- طیف جذب فوریه مادون قرمز غشاهای پلی‌ایمید - زئولیت ..... ۱۱۷.
- شکل ۴-۳۳- طیف جذب فوریه مادون قرمز جذب گروه‌های Si-OH ..... ۱۱۸.
- شکل ۴-۳۴- تصاویر SEM مربوط به غشاهای زمینه مختلط - سیلیکا در بزرگ نمایی ۱۰۰۰ ..... ۱۱۹.
- شکل ۴-۳۵- تصاویر SEM مربوط به غشاهای زمینه مختلط - سیلیکا در بزرگ نمایی ۳۰,۰۰۰ ..... ۱۲۰.
- شکل ۴-۳۶- تصاویر SEM مربوط به غشاهای زمینه مختلط - سیلیکا در بزرگ نمایی ۶۰,۰۰۰ ..... ۱۲۱.
- شکل ۴-۳۷- تصاویر SEM مربوط به غشاهای زمینه مختلط - زئولیت در بزرگ نمایی ۱۰۰۰ ..... ۱۲۱.
- شکل ۴-۳۸- تصاویر SEM مربوط به غشاهای زمینه مختلط - زئولیت در بزرگ نمایی ۳۰,۰۰۰ ..... ۱۲۲.
- شکل ۴-۳۹- تصاویر SEM مربوط به غشاهای زمینه مختلط - زئولیت در بزرگ نمایی ۶۰,۰۰۰ ..... ۱۲۲.
- شکل ۴-۴۰- نمودار تغییرات گزینش پذیری نفوذ بر اساس درصد وزنی زئولیت ..... ۱۲۶.
- شکل ۴-۴۱- نمودار تغییرات گزینش پذیری نفوذ بر اساس درصد وزنی سیلیکا ..... ۱۲۷.
- شکل ۴-۴۲- نمودار تغییرات گزینش پذیری حلالیت بر اساس درصد وزنی زئولیت ..... ۱۲۹.
- شکل ۴-۴۳- نمودار تغییرات گزینش پذیری حلالیت بر اساس درصد وزنی سیلیکا ..... ۱۳۰.
- شکل ۴-۴۴- نمودار رابسون جداسازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> برای غشاهای زمینه مختلط ..... ۱۳۱.
- شکل ۴-۴۵- نمودار رابسون جداسازی CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> برای غشاهای زمینه مختلط ..... ۱۳۱.



## فهرست جداول

- جدول ۱-۲- برخی از مهم ترین دی‌انیدریدها و دی‌آمین‌ها و اصلاح کننده‌ها ..... ۲۲
- جدول ۲-۲- ساختار برخی از مهم ترین دی‌انیدریدها ..... ۲۳
- جدول ۳-۲- ساختار برخی از مهم ترین دی‌آمین‌ها ..... ۲۳
- جدول ۴-۲- ساختار ایزومرهای دی‌انیدریدهای فتالیک ..... ۲۵
- جدول ۵-۲- پلی‌ایمیدهای تولید شده به وسیله مسیر آبی ..... ۲۸
- جدول ۶-۲- کارآمدترین غشاهای ساخته شده در جداسازی گازی الف) جداسازی  $O_2/N_2$  ب) جداسازی  $CO_2/CH_4$  ..... ۳۶
- جدول ۷-۲- برخی از شرکت‌های تولیدکننده پلی‌ایمید تجاری ..... ۳۸
- جدول ۸-۲- پارامتر حلالیت حلال‌ها و پلی‌ایمید 6FDA/PMDA-TMDA ..... ۴۶
- جدول ۹-۲- برخی از فعالیت‌های مهم انجام شده بر روی غشای زمینه مختلط پلی‌ایمید ..... ۵۲
- جدول ۱-۳- مونومرهای به کار رفته برای ساخت پلی‌ایمید ..... ۵۴
- جدول ۲-۳- جزئیات مونومرهای به کار رفته برای ساخت پلی‌ایمید ..... ۵۸
- جدول ۳-۳- ساختار مونومرهای به کار رفته در این پژوهش ..... ۵۹
- جدول ۴-۳- پیک‌های جذب نمایان شده در آزمون FT-IR ذرات سیلیکا ..... ۶۲
- جدول ۱-۴- قله‌های نمایان شده در آزمون جذب فوریه مادون قرمز ..... ۷۳
- جدول ۲-۴- مقادیر مربوط به d-spacing برای پلیمرهای مختلف ..... ۷۶
- جدول ۳-۴- دمای انتقال شیشه‌ای و دمای انتقال ثانویه غشاهای پلی‌ایمید خالص ..... ۸۵
- جدول ۴-۴- چگالی و کسر حجم آزاد غشاهای ساخته شده ..... ۸۶
- جدول ۵-۴- خواص تراوش پذیری و گزینش پذیری گازهای خالص برای غشاهای پلی‌ایمید ..... ۸۸

- جدول ۴-۶- خواص نفوذپذیری و گزینش پذیری نفوذ گازهای خالص برای غشاهای پلی ایمید ..... ۹۱
- جدول ۴-۷- خواص حلالیت پذیری و گزینش پذیری حلالیت گازهای خالص برای غشاهای پلی ایمید ..... ۹۱
- جدول ۴-۸- خواص تراوش پذیری و گزینش پذیری گازهای خالص در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  و فشارهای مختلف ..... ۹۳
- جدول ۴-۹- پارامترهای معادله آرنیوس برای گازهای مختلف ..... ۱۰۱
- جدول ۴-۱۰- خواص تراوش پذیری و گزینش پذیری گازهای خالص در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  و فشار  $10\text{ barg}$  ..... ۱۰۳
- جدول ۴-۱۱- پارامتر حلالیت بر اساس سهم گروه‌های تشکیل دهنده آنها ..... ۱۰۴
- جدول ۴-۱۲- خواص فیزیکی حلال‌ها و پلیمر ..... ۱۰۶
- جدول ۴-۱۳- مقادیر ضریب نفوذپذیری برای غشاهای پلی ایمید با حلال‌های مختلف ..... ۱۰۷
- جدول ۴-۱۴- مقادیر ضریب حلالیت گازهای مختلف در غشاهای پلی ایمید با حلال‌های مختلف ..... ۱۰۸
- جدول ۴-۱۵- پارامتر حلالیت و چگالی نسبت‌های مختلف دو حلال DMAC و DMSO ..... ۱۰۹
- جدول ۴-۱۶- خواص تراوش پذیری و گزینش پذیری گازهای خالص در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  و فشار  $10\text{ barg}$  ..... ۱۰۹
- جدول ۴-۱۷- مقادیر ضریب نفوذ برای غشاهای پلی ایمید با نسبت‌های مختلف دو حلال ..... ۱۱۱
- جدول ۴-۱۸- مقادیر ضریب حلالیت گازهای مختلف در غشاهای پلی ایمید با نسبت‌های مختلف دو حلال ..... ۱۱۲
- جدول ۴-۱۹- قله‌های جذب نمایان شده در آزمون انتقال فوریه مادون قرمز نانو ذرات سیلیکا ..... ۱۱۴
- جدول ۴-۲۰- ضرایب تراوش پذیری و گزینش پذیری گازهای خالص برای غشاهای زمینه مختلط ..... ۱۲۳
- جدول ۴-۲۱- ضرایب نفوذ و ضرایب حلالیت گازهای خالص برای غشاهای زمینه مختلط ..... ۱۲۵
- جدول ۴-۲۲- میعان پذیری و قطر سنیتیکی گازهای مورد مطالعه ..... ۱۲۸

## چکیده

در پژوهش حاضر، جداسازی گازهای اکسیژن، نیتروژن، متان و دی‌اکسیدکربن با استفاده از غشای پلی‌ایمید مورد بررسی قرار گرفته است. به همین منظور از مونومرهایی استفاده شد که تاکنون برای ساخت غشاهای جداسازی گازی استفاده نگردیده است. مونومرهای به کار رفته در انجام این پژوهش، ۳،۳'-۴،۴'-بنزوفنون تترا کربوکسیلیک دی‌انیدرید (BTDA)، ۱۳و۱-دی‌آمینو-۴،۴' و ۱۰تری‌اکسا تری‌دکان (TOTD)، ۹و۱-دی‌اکسا-۱۲و۱ دو دکان دی‌آمین (DODD)، ۸و۱-دی‌آمینو-۳و۳-دی‌اکسا اکتان (DOO) و ۴و۱-دی‌آمینو دی‌فیل اتر (ODA) بودند. ساخت غشاها با استفاده از روش ایمید شدن گرمایی دو مرحله‌ای انجام شد. هدف کلی از انجام این پژوهش مقایسه دی‌آمین‌های اتری حلقوی و خطی و همچنین بهبود در ساختارهای پلیمرهای ساخته شده بود. در قسمت اول انجام پژوهش ساختارهای جدیدی از پلی‌ایمیدها ساخته شد و برای مقایسه‌ی روش‌های ساخت غشا، دو روش پلیمر شدن قطعه‌ای و تصادفی به کار برده شد. به طور کلی غشاهایی که با استفاده از روش پلیمر شدن تصادفی ساخته شدند خواص بهتری را نسبت به غشاهایی که با استفاده از پلیمر شدن قطعه‌ای ساخته شده بودند، داشتند. همچنین در این قسمت تاثیر دما و فشار نیز بررسی شد. در قسمت دوم انجام پژوهش غشای (BTDA-ODA-DODD(80-20)(R)) که بهترین کارایی را داشت انتخاب و تاثیر حلال‌های مختلف دی‌متیل فرمامید (DMF)، متیل‌پیرولیدون (NMP)، دی‌متیل استامید (DMAc) و دی‌متیل سولفو کساید (DMSO) بر روی آن بررسی شد و سپس دو حلال DMAc و DMSO که بهترین کارایی را در جداسازی گازی داشتند برای بررسی تاثیر ترکیب کردن حلال‌ها انتخاب و خواص جداسازی گازی آنها اندازه‌گیری شد. در انتها نیز ساختار BTDA-ODA-DODD(80-20)(R) با نسبت حجمی ۳ به ۱ DMAc و DMSO انتخاب و نانو ذرات سیلیکا و زئولیت به آن اضافه شد. هدف اصلی از انجام قسمت آخر مقایسه نانو ذرات متخلخل و چگال و بررسی خواص جداسازی گازی آنها بود. از دو روش انحلال - مخلوطی و سل - ژل برای افزودن نانو ذرات استفاده شد. از روش سل - ژل برای افزودن سیلیکا و از روش انحلال - مخلوطی برای افزودن نانو ذرات زئولیت استفاده شد. با افزودن نانو ذرات تراوش‌پذیری کاهش و گزینش‌پذیری افزایش یافت. هر چقدر میزان نانو ذره افزایش یافت تراوش‌پذیری کاهش و گزینش‌پذیری افزایش یافت. غشاهای ساخته شده توسط آزمون‌های FT-IR، SEM، DSC و TGA مورد ارزیابی قرار گرفتند. از بین تمام غشاهای ساخته شده، غشای زمینه مختلط PI-Ze (20%) بهترین کارایی را داشت که در مقایسه با غشای BTDA-ODA که مبنای مقایسه این پژوهش بود، افزایش ۷۰٪ تراوش‌پذیری دی‌اکسیدکربن و افزایش ۹۱٪ را برای جداسازی دی‌اکسیدکربن/متان داشت که یک افزایش قابل توجه و چشم‌گیر می‌باشد. برای تمامی گازها ترتیب افزایش ضریب نفوذ به جز برای دی‌اکسیدکربن بر اساس قطر جنبشی مولکول‌ها ( $\text{CH}_4 (3.80 \text{ \AA}) < \text{N}_2 (3.64 \text{ \AA}) < \text{CO}_2 (3.30 \text{ \AA}) < \text{O}_2 (3.46 \text{ \AA})$ ) بود. حلالیت‌پذیری تمامی غشاها نیز بر اساس میعان‌پذیری آنها یعنی به ترتیب  $\text{SO}_2 > \text{S}_{\text{CH}_4} > \text{SCO}_2$  افزایش یافت.

**کلمات کلیدی:** پلی‌ایمید، جداسازی گازی، غشای زمینه مختلط، دی‌آمین خطی، تراوش‌پذیری، گزینش‌پذیری، اثر حلال

## فصل اول :

### مقدمه‌ای بر غشاهای جداسازی گازی

#### ۱-۱- مقدمه

از زمانی که اولین غشا<sup>۱</sup> برای جداسازی نیتروژن به کار برده شد تاکنون پیشرفت‌های چشم‌گیری در این زمینه به وجود آمده است [۱]. با توجه به پیچیده بودن و بالا بودن هزینه‌های واحدهای عملیاتی از قبیل برج تقطیر برای جداسازی مواد، علم به سمت روش‌های جایگزین سوق پیدا کرد. یکی از بهترین، مناسب‌ترین و ارزان‌ترین سامانه‌های جداسازی، استفاده از غشا می‌باشد که می‌تواند جایگزین مناسبی برای عملیات پیچیده و هزینه‌بری مانند تقطیر با کارایی بالاتر باشد. به طور مثال در بحث جداسازی آب و اتانول با توجه به تشکیل آزتروپ<sup>۲</sup> جداسازی به وسیله تقطیر<sup>۳</sup> و رسیدن به خلوص بالا کار بسیار دشوار و مستلزم صرف هزینه فراوان می‌باشد در صورتی که فرآیند غشایی این کار را در فضایی محدودتر و با هزینه‌ای کمتر انجام می‌دهد. بنابراین استفاده از غشا امری ضروری به نظر می‌رسد و تحقیق در این زمینه تحولات عظیمی در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی به وجود خواهد آورد.

---

<sup>1</sup> Membrane

<sup>2</sup> Azeotrope

<sup>3</sup> Distillation