





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

بررسی خواص جداسازی گاز توسط غشای آلیاژ پلیمری پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید) و اثر نانو ذرات سیلیکا بر آن

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی
وحید مظفری

استاد راهنما
دکتر مرتضی صادقی
دکتر قادر خانابایی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی - آقای وحید مظفری
تحت عنوان

بررسی خواص جداسازی گاز توسط غشای آلیاژ پلیمری پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید) و
اثر نانو ذرات سیلیکا بر آن

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۴ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنما دکت‌ر مرتضی صادقی

۲- استاد راهنما دکت‌ر قادر خان‌بابایی

۳- استاد داور دکت‌ر احمد محب

۴- استاد داور دکت‌ر سعید نوری خراسانی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکت‌ر حمید زیلویی

با ژرف‌ترین سپاس‌ها:

از لطف بی‌پایان الهی که هدایتگر درون را شوق و انگیزه آموختن و رشد می‌دهد.
از قلب پاک مادرم و پدرم مهربانم که دعای خیرشان بخشی عظیم از موهبت‌های الهی است.
از اساتید فرزانه‌ام جناب آقای دکتر صادقی و جناب آقای دکتر خانبابایی که مرا فضای پر مهر و صداقت رشد و فراگیری دادند.

وخواهرانم که مرا در بهتر بودن و شدنم یاری داده‌اند.
از اساتید گرامی جناب آقای دکتر احمد محب و آقای دکتر سعید نوری خراسانی که زحمت داوری این پایان‌نامه را
تقبل نمودند صمیمانه سپاسگذارم.

وحید مظفری

بهمن‌ماه ۱۳۹۱

دانشگاه صنعتی اصفهان

کلیدی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقديم به

پدر و مادر

عزيزم

فهرست مطالب

۱ چکیده

فصل اول مقدمه

۳ ۱-۱-غشا و ویژگیهای آن

۳ ۱-۱-۱-تراوایی

۳ ۱-۲-انتخاب پذیری

۴ ۲-۱-انتخاب پلیمر برای ساخت غشا

۶ ۳-۱-غشاهای آلیاژی

۷ ۴-۱-غشاهای نانو کامپوزیت

۷ ۵-۱-مروری بر فصلها

فصل دوم مروری بر مطالعات انجام شده

۱۰ ۱-۲-جداسازی گازی

۱۰ ۲-۲-غشا و فرایندهای غشایی

۱۱ ۳-۲-مزایای فرایندهای غشایی

۱۱ ۴-۲-معایب فرایندهای غشایی

۱۲ ۵-۲-انواع غشاها

۱۲ ۶-۲-ساختار غشاهای پلیمری

۱۳ ۷-۲-سازوکارهای انتقال در غشا

۱۴ ۸-۲-سازوکار انحلال و نفوذ

۱۵ ۹-۲-اساس تئوری نفوذ گاز در یک غشا پلیمری

۱۷ ۱۰-۲-انتقال از میان پلیمرهای لاستیکی

۱۷ ۱۱-۲-انتقال از میان پلیمرهای شیشه‌ای

۱۹ ۱۲-۲-انتقال از میان غشاهای آلیاژ پلیمری

۱۹ ۱۳-۲-آشنایی با پلیمرهای پلی یورتانی

۲۰ ۱-۱۳-۲-پلی یورتان‌های ترموپلاستیک

۲۰ ۲-۱۳-۲-ساختمان شیمیائی الاستومرهای یورتانی

۲۱ ۱۴-۲-آشنایی با پلیمر پلی (اتر بلوک آمید)

۲۱ ۱۵-۲ روشهای ساخت غشا
۲۲ ۱۶-۲ روش جدایش فازی
۲۲ ۱۶-۲ روش جدایش فازی از طریق تبخیر حلال
۲۳ ۱۶-۲-۲ روش جدایش فازی گرمایی
۲۳ ۱۷-۲ اصلاح پلیمرها به منظور بهبود خواص غشایی
۲۳ ۱۸-۲ غشاهای آلیاژی
۲۴ ۱۹-۲ ساختمان غشاهای آلیاژی
۲۴ ۲۰-۲ روش های ساخت آلیاژهای پلیمری
۲۵ ۲۱-۲ غشاهای نانو کامپوزیت
۲۵ ۲۲-۲ ساختمان غشاهای نانو کامپوزیت
۲۵ ۲۳-۲ روشهای ساخت غشای نانو کامپوزیت
۲۶ ۲۴-۲ مروری بر پژوهشهای انجام شده
۲۶ ۲۴-۲-۱ پژوهشهای انجام شده در زمینه استفاده از غشاهای پلی یورتان در جداسازی گازها
۲۷ ۲۴-۲-۲ پژوهش های انجام شده در زمینه استفاده از غشاهای آلیاژی پلی یورتان در جداسازی گازها
۳۵ ۲۵-۲ پژوهشهای انجام شده در زمینه غشاهای نانو کامپوزیتی سیلیکا
۳۹ ۲۶-۲ نتیجه گیری
۴۰ ۲۷-۲ هدف از پژوهش حاضر

فصل سوم مواد و روش انجام آزمایشها

۴۱ ۱-۳ سنتز پلی یورتان
۴۱ ۱-۳-۱ مواد اولیه
۴۲ ۱-۳-۲ پلی ال
۴۲ ۱-۳-۳ دی ایزوسیانات
۴۲ ۱-۳-۴ زنجیر گسترنده
۴۲ ۱-۳-۵ حلال
۴۳ ۲-۳ تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز پلی یورتان
۴۴ ۳-۳ واکنش سنتز پلی یورتان
۴۶ ۴-۳ پلی(اتر بلوک آمید)
۴۷ ۵-۳ سنتز نانو ذرات سیلیکا
۴۷ ۱-۵-۳ مواد اولیه

۴۷۲-۵-۳-روش سنتز نانو ذرات سیلیکا
۴۷۳-۶-تهیه غشا
۴۷۳-۶-۱-ساخت غشای چگال از پلی یورتان خالص
۴۸۳-۶-۲-ساخت غشای آلیاژی پلی یورتان/پلی(اتر بلوک آمید)
۴۸۳-۶-۳-ساخت غشای نانو کامپوزیت پلی یورتان/پلی(اتر بلوک آمید)/سیلیکا
۴۸۳-۷-۷-مشخصه یابی نمونه ها
۴۸۳-۷-۱-طیف سنجی انتقال فوریه مادون قرمز (FTIR-ATR)
۴۸۳-۷-۲-تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۹۳-۷-۳-آزمون پراکنش پرتو ایکس (XRD)
۴۹۳-۸-آزمون عبور دهی گازهای خالص

فصل چهارم نتایج و بحث

۵۴۴-۱-ارزیابی غشاهای آلیاژی پلی یورتان/پلی(اتر بلوک آمید)
۵۵۴-۲-مطالعه طیف سنجی انتقال فوریه مادون قرمز
۵۹۴-۳-مطالعه ساختار غشا توسط روش پراکنش پرتو ایکس (XRD)
۶۱۴-۴-نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۶۳۴-۵-نتایج عملکرد غشاهای آلیاژی در جداسازی گازها
۶۹۴-۶-انتخاب بهترین ساختار و غشای آلیاژی
۷۱۴-۷-ارزیابی غشاهای نانو کامپوزیت
۷۲۴-۸-آزمون‌های مشخصه‌یابی غشاهای آلیاژی نانو سیلیکا
۷۲۴-۸-۱-نتایج طیف سنجی انتقال فوریه مادون قرمز (FTIR-ATR)
۷۴۴-۸-۲-مطالعه ساختار غشا توسط روش پراکنش پرتو ایکس (XRD)
۷۵۴-۸-۳-نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۷۷۴-۹-نتایج عملکرد غشاهای نانو کامپوزیتی پلییورتان/پلی(اتر بلوک آمید)/سیلیکا

فصل پنجم نتیجه گیری و پیشنهادات

۸۱۵-۱-نتیجه گیری
۸۳۵-۲-پیشنهادات
۸۳مراجع:

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۱	شکل ۱-۲- شماتیکی از چگونگی عملکرد غشا
۱۳	شکل ۲-۲- سطح مقطع یک غشاء نامتقارن
۱۳	شکل ۲-۳: شماتیک فرایند جداسازی گازی
۱۴	شکل ۲-۴: سازوکارهای موثر در فرایند جداسازی گازی
۱۵	شکل ۲-۵- مراحل مختلف سازوکار انحلال- نفوذ
۱۸	شکل ۲-۶: شکل‌های همدمای معمول جذب گاز برای پلیمرها
۱۹	شکل ۲-۷: نمودار حجم ویژه بر حسب دما
۲۱	شکل ۲-۸: واحدهای اساسی در کوپلیمر یورتان
۲۵	شکل ۲-۱۰: انواع مختلف غشاهای نانوکامپوزیت، (a) گروه اول و (b) گروه دوم
۲۸	شکل ۲-۱۱: وابستگی ضریب تراوش پذیری دی اکسیدکربن به فشار در 25°C در غشای آلیاژی CPU/CPVC: \blacktriangle ۴۰/۶۰، \blacktriangledown ۶۰/۴۰ و \blacklozenge ۲۰/۸۰
۲۸	شکل ۲-۱۲: وابستگی ضریب تراوش پذیری اکسیژن به فشار در 25°C در غشای آلیاژی CPU/CPVC: \blacktriangle ۴۰/۶۰، \blacktriangledown ۶۰/۴۰ و \blacklozenge ۲۰/۸۰
۲۹	شکل ۲-۱۳: نمودار ضریب جداسازی ایده ال CO_2/O_2 در غشاهای CPU/CPVC حاوی مقادیر متفاوت CPU
۳۰	شکل ۲-۱۴: ضریب تراوش پذیری گاز غشاهای آلیاژی PEI/PU به عنوان تابعی از محتوای PEI در غشا آلیاژی (25°C)، ۶ اتمسفر، حلال (DMF)
۳۰	شکل ۲-۱۵: فاکتور جداسازی ایده ال CO_2/N_2 غشاهای آلیاژی PEI/PU به عنوان تابعی از محتوای PEI در غشای آلیاژی (25°C)، ۶ اتمسفر، حلال (DMF)
۳۱	شکل ۲-۱۶: ضریب تراوش پذیری گاز غشای آلیاژی PAI/PU به عنوان تابعی از محتوای PAI در غشای آلیاژی (25°C)، ۶ اتمسفر، حلال (DMF)
۳۱	شکل ۲-۱۷: ضریب جداسازی ایده ال CO_2/N_2 غشای آلیاژی PAI/PU به عنوان تابعی از محتوای PAI در غشای آلیاژی (25°C)، ۶ اتمسفر، حلال (DMF)
۳۲	شکل ۲-۱۸: اثر محتوای PAI بر خواص تراوش مخلوط گاز: تراوش پذیری CO_2 و گرینش پذیری CO_2/N_2 در مخلوط گاز با نسبت حجمی CO_2/N_2 : ۱۰/۹۰ در 25°C و فشار ۶ اتمسفر

- شکل ۲-۱۹: اثر محتوای PAI بر خواص تراوش مخلوط گاز: تراوش پذیری CO_2/N_2 و گزینش پذیری CO_2/N_2 در مخلوط گاز با نسبت حجمی CO_2/N_2 : ۲۰/۸۰ در 25°C و فشار ۶ اتمسفر ۳۲
- شکل ۲-۲۰: تراوش پذیری گازهای مختلف از میان غشا PU و غشاهای آلیاژی PU/PMMA ۳۴
- شکل ۲-۲۱: گزینش پذیری جفت گازهای CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 غشاهای آلیاژی در ترکیب درصدهای مختلف بر حسب درجه حرارت ۳۵
- شکل ۲-۲۲: تراوایی N_2 ، CH_4 و CO_2 در غشاهای PBI خالص و نانو کامپوزیتی PBI/SiO_2 بر حسب درصد وزنی سیلیکا در پلیمر .. ۳۹
- شکل ۲-۲۳: گزینش پذیری CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 در غشاهای PBI خالص و نانو کامپوزیتی PBI/SiO_2 بر حسب درصد وزنی سیلیکا در پلیمر ۳۹
- شکل ۳-۱: نمایی از سامانه مورد استفاده در سنتز پلی یورتان ۴۳
- شکل ۳-۲: واکنش یک مرحله‌ای در سنتز پلی یورتان ۴۴
- شکل ۳-۳: سنتز پلی یورتان از طریق واکنش دو مرحله‌ای ۴۵
- شکل ۳-۴: معرفی کلی روش‌های تولید الاستومرهای یورتانی ۴۵
- شکل ۳-۵: نمایی از سامانه سنتز پلی یورتان و پلی یورتان تشکیل شده درون راکتور شیشه‌ای ۴۶
- شکل ۳-۶: ساختار شیمیایی الف) تترا اتوکسیسیلان (TEOS) ب) ۳-گلیسیدیل اکسیروپیل تری متوکسیسیلان (GOTMS) ۴۷
- شکل ۳-۷: نمایی از محفظه ارزیابی غشا ۵۰
- شکل ۳-۸: منحنی نتایج عبوردهی گاز از یک غشا پلیمری طبق روش زمان تأخیر ۵۱
- شکل ۳-۹: تصویری از سامانه فشار ثابت (با سامانه کنترل دما) استفاده شده در این پژوهش. ۵۲
- شکل ۴-۱: طیف انتقال فوریه زیر قرمز پلی یورتان سنتز شده، پلی (اتر بلوک آمید) و آلیاژ پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید) ۵۶
- شکل ۴-۲: طیف انتقال فوریه زیر قرمز پلی یورتان سنتز شده، پلی (اتر بلوک آمید) و آلیاژ پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید) ۵۶
- شکل ۴-۳: طیف انتقال فوریه زیر قرمز پلی یورتان سنتز شده، پلی (اتر بلوک آمید) و آلیاژ پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید) ۵۷
- شکل ۴-۴: طیف انتقال فوریه زیر قرمز پلی یورتان سنتز شده، پلی (اتر بلوک آمید) و آلیاژ پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید) ۵۷
- شکل ۴-۶: طیف پرتو ایکس مربوط به پلی یورتان سنتز شده، پلی (اتر بلوک آمید) و آلیاژ پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید) ۶۰
- شکل ۴-۷: تصاویر SEM غشاهای آلیاژی تهیه شده ۶۲
- شکل ۴-۸: نمودار ستونی کاهش تراوایی گازهای مورد مطالعه برای آلیاژ $\text{PUA}/\text{PEBA}^{۳۰۰۰}$ ۶۵
- شکل ۴-۹: نمودار ستونی کاهش تراوایی گازهای مورد مطالعه برای آلیاژ $\text{PUA}/\text{PEBA}^{۱۶۵۷}$ ۶۶
- شکل ۴-۱۰: نمودار ستونی کاهش تراوایی گازهای مورد مطالعه برای آلیاژ $\text{PUO}/\text{PEBA}^{۳۰۰۰}$ ۶۶
- شکل ۴-۱۱: نمودار ستونی کاهش تراوایی گازهای مورد مطالعه برای آلیاژ $\text{PUO}/\text{PEBA}^{۱۶۵۷}$ ۶۷

- شکل ۴-۱۲: الف: لگاریتم تراوایی ب: گزینش پذیری از میان غشا آلیاژی PUA/PEBA^{۳۰۰۰} ۶۸
- شکل ۴-۱۳: الف: لگاریتم تراوایی ب: گزینش پذیری از میان غشا آلیاژی PUA/PEBA^{۱۶۵۷} ۶۸
- شکل ۴-۱۴: الف: لگاریتم تراوایی ب: گزینش پذیری از میان غشا آلیاژی PUO/PEBA^{۳۰۰۰} ۶۹
- شکل ۴-۱۵: الف: لگاریتم تراوایی ب: گزینش پذیری از میان غشا آلیاژی PUO/PEBA^{۱۶۵۷} ۶۹
- شکل ۴-۱۶: عملکرد جداسازی CO_۲/CH_۴ غشاهای آلیاژی تهیه شده در مقایسه با خط رابسون ۷۰
- شکل ۴-۱۷: قله‌های جذب نمایان شده در آزمون انتقال فوریه مادون قرمز نانو ذرات سیلیکا ۷۲
- شکل ۴-۱۸: طیف انتقال فوریه زیر قرمز غشاهای نانو کامپوزیت تهیه شده ۷۳
- شکل ۴-۱۹: طیف جذب فوریه مادون قرمز غشا آلیاژی PUA/PEBA^{۱۶۵۷-۶۰}-سیلیکا ۷۴
- شکل ۴-۲۰: طیف پرتو ایکس مربوط به غشاهای آلیاژی PUA/PEBA^{۱۶۵۷-۶۰}-سیلیکا ۷۵
- شکل ۴-۲۱: عکسهای SEM نمونه‌های پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید)/سیلیکا بر پایه PUA/PEBA^{۱۶۵۷-۶۰} ۷۶
- شکل ۴-۲۲: تغییر لگاریتم تراوایی گازها در غشاهای نانو کامپوزیتی بر پایه PUA/PEBA^{۱۶۵۷-۶۰} ۷۹
- شکل ۴-۲۳: گزینش پذیری جفت گازهای O_۲/N_۲, CO_۲/CH_۴, CO_۲/N_۲ در غشای نانو کامپوزیتی بر پایه PUA/PEBA^{۱۶۵۷-۶۰} ۷۹
- شکل ۴-۲۴: عملکرد غشا نانو کامپوزیت پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید)/سیلیکا تهیه شده در جداسازی CO_۲/CH_۴ ۸۰
- شکل ۴-۲۵: عملکرد غشا نانو کامپوزیت پلی یورتان/پلی (اتر بلوک آمید)/سیلیکا تهیه شده در جداسازی CO_۲/N_۲ ۸۰

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۶	جدول ۱-۱- خواص فیزیکی برخی از گازها
۳۷	جدول ۲-۱: تراوایی و گزینش پذیری ایده‌آل غشاهای نانو کامپوزیتی پلی ایمید پرشاخه/سیلیکا
۵۴	جدول ۴-۱: نام و مشخصات غشاهای تهیه شده.
۶۱	جدول ۴-۲: مقادیر مربوط به d-spacing برای آلایژ PUA/PEBA ^{۳۰۰۰}
۶۳	جدول ۴-۳: خواص تراوایی و گزینش پذیری گازهای خالص برای غشاهای PUA/PEBA ^{۳۰۰۰}
۶۳	جدول ۴-۴: خواص تراوایی و گزینش پذیری گازهای خالص برای غشاهای PUA/PEBA ^{۱۶۵۷}
۶۴	جدول ۴-۵: خواص تراوایی و گزینش پذیری گازهای خالص برای غشاهای PUO/PEBA ^{۳۰۰۰}
۶۴	جدول ۴-۶: خواص تراوایی و گزینش پذیری گازهای خالص برای غشاهای PUO/PEBA ^{۱۶۵۷}
۶۵	جدول ۴-۷: میعان پذیری و قطر سینتیکی گازهای مورد مطالعه.
۷۱	جدول ۴-۸: نام گذاری غشاهای نانو کامپوزیت ساخته شده.
۷۲	جدول ۴-۹: قله‌های جذب نمایان شده در آزمون انتقال فوریه مادون قرمز نانو ذرات سیلیکا
۷۵	جدول ۴-۱۰: مقادیر مربوط به d-spacing برای آلایژ PUA/PEBA ^{۱۶۵۷-۶۰} در درصد ترکیب های مختلف سیلیکا
۷۷	جدول ۴-۱۱: خواص تراوایی و گزینش پذیری گازهای خالص برای غشاهای PUA/PEBA ^{۱۶۵۷-۶۰} /سیلیکا

چکیده

این پژوهش شامل تهیه و مشخصه‌یابی غشا پلی‌یورتان، غشاهای آلیاژی پلی‌یورتان/پلی(اتر بلوک آمید) و همچنین غشاهای نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/پلی(اتر بلوک آمید)/سیلیکا به منظور بررسی خواص جداسازی گاز می‌باشد. پلی‌یورتان توسط روش پلیمریزاسیون دو مرحله‌ای از مواد اولیه ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI)، پلی‌تترامیلن گلاکول (PTMG) با وزن مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول، ۴،۱- بوتان دی‌آمین (BDA) و ۴،۱- بوتان دی‌ال (BDO) در نسبت مولی از دی‌ایزوسیانات: زنجیر گسترده: پلی‌ال، ۱:۲:۳ به منظور بدست آوردن ساختار مولکولی مورد نظر تهیه شد. یک گروه از پلی(اتر بلوک آمید) MV۳۰۰۰ و MH۱۶۵۷ به منظور تهیه غشاهای آلیاژی پلی-یورتان/پلی(اتر بلوک آمید) انتخاب شدند. اثر ترکیب درصد آلیاژ و درصد وزنی نانو ذرات سیلیکا بر خواص تراوایی گازهای نیتروژن، اکسیژن، متان و دی‌اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. همه غشاهای توسط روش جدایش فازی گرمایی تهیه شدند. به منظور بررسی اثر ترکیب درصد پلی(اتر بلوک آمید) بر خواص جداسازی گاز غشاهای آلیاژی پلی‌یورتان/پلی(اتر بلوک آمید)، غشاهای آلیاژی در ترکیب درصدهای متفاوت از پلی(اتر بلوک آمید) تهیه شدند و مورد ارزیابی قرار گرفت. خواص فیزیکی و شیمیایی غشاهای آلیاژی تهیه شده توسط آزمون‌های FT-IR، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف سنجی FT-IR غشاهای آلیاژی تهیه شده نشان می‌دهد که با ورود پلی(اتر بلوک آمید) به بستر پلی‌یورتان، جدایش فازی موجود بین قطعه سخت و نرم کاهش می‌یابد که ناشی از ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه OH پلی(اتر بلوک آمید) و گروه N-H موجود در قطعه سخت پلی‌یورتان می‌باشد. نتایج بدست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که با افزایش پلی(اتر بلوک آمید) ارتفاع قله مربوط به نواحی بلوری در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. تصاویر SEM تهیه شده نشان می‌دهد که آلیاژهای پلی‌یورتان/پلی(اتر بلوک آمید)، آلیاژهای امتزاج ناپذیر سازگار بوده که با افزایش مقدار پلی(اتر بلوک آمید) همگنی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. نتایج عبور گازها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پلی(اتر بلوک آمید) در غشاهای آلیاژی، تراوایی گازها کاهش و گزینش پذیری افزایش می‌یابد. پس از انتخاب غشا آلیاژی مناسب، به منظور بررسی اثر نانو ذرات سیلیکا بر خواص تراوایی غشاهای آلیاژی، نانو ذرات سیلیکا به روش سل-ژل ساخته شد و غشاهای نانو کامپوزیتی پلی‌یورتان/پلی(اتر بلوک آمید)/سیلیکا بر پایه غشاهای آلیاژی حاوی نسبت ۴۰:۶۰ از پلی‌یورتان:پلی(اتر بلوک آمید) تهیه شد و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های FT-IR و SEM بیانگر توزیع مناسب نانو ذرات در بستر آلیاژها بود. نتایج آزمون XRD نشان داد که با افزایش مقدار نانو ذرات در غشاهای نانو کامپوزیتی از میزان بلورینگی نمونه‌ها کاسته می‌شود. افزایش نانو ذرات (از ۲/۵ تا ۲۰ درصد وزنی) در غشاهای آلیاژی منجر به کاهش تراوایی گازها و افزایش گزینش پذیری شد.

کلمات کلیدی: غشای آلیاژی، غشای نانو کامپوزیت، پلی‌یورتان، پلی(اتر بلوک آمید)، نانو سیلیکا، جداسازی گاز

فصل اول

مقدمه

پیشرفت‌های امروزی در صنایع شیمیایی و صنایع مشابه بیشتر به سمت افزایش سرعت انجام فرایندها و کاهش مصرف انرژی در طول فرایند معطوف است. یکی از فرایندهای مهم و پرکاربرد در چنین صنایعی، جداسازی مواد مختلف می‌باشد. برای انجام فرایندهای صنعتی اغلب باید اجزای ماده خام اولیه را از هم جدا کرد و محصول به دست آمده از این فرایندها نیز نیازمند تفکیک و تخلیص هستند. از طرفی در کنار کارکرد صنایع، آلودگی‌های زیست محیطی مختلف نظیر آلودگی‌های هوا و آب به وقوع خواهد پیوست که با رویکردهای جدید در حفاظت از محیط زیست، کنترل آلودگی‌ها و جداسازی عوامل آلودگی در هوا و آب ضروری و مهم به نظر می‌رسد. روش‌های معمول جداسازی نظیر تقطیر و استخراج مایع-مایع انرژی زیادی مصرف کرده و جایگزینی روش‌هایی با مصرف انرژی کمتر برای این فرایند از فعالیت‌های مهم دست‌اندر کاران در این زمینه به شمار می‌رود. در این راستا غشاها توسعه یافته‌اند که عملکرد ویژه‌ی آنها جداسازی گونه‌های مختلف در حالات مختلف ماده یعنی گاز، مایع و جامد است.

مسائلی جدید که در زمینه دستیابی به هوای پاک در اواخر دهه ۸۰ در آلمان و در سال‌های ۱۹۹۰ در آمریکا مطرح شد، باعث شد تا استانداردهای قوی‌تری در مورد گازهای خروجی اعمال شود. در ابتدا غشاها فقط جهت تصفیه بخشی از گازهای خروجی استفاده می‌شد، ولی رشد و توسعه آن براساس عملکرد مناسب، قابل اعتماد بودن و بازده اقتصادی خوب، منجر به کاربردهای جدید و وسیع غشا در فرایندهای تولیدی جهت بازیابی اجزای باارزش و

کنترل غلظت گازهای فرایندی شد. امروزه کاربردهای وسیع غشا، آن را به عنوان یک رقیب جدی برای فرایندهای قدیمی همچون جذب توسط مایع، جذب سطحی و یا چگالش مطرح کرده است [۱].

۱-۱-۱-۱-۱ غشا و ویژگی‌های آن

غشاء^۱ ماده‌ای است که ملکول‌های مختلف تحت تاثیر یک اختلاف پتانسیل مانند اختلاف غلظت با سرعت-های متفاوت از آن عبور می‌کنند که از این خاصیت می‌توان برای جداسازی گازها استفاده کرد. جداسازی توسط غشاء در مقایسه با سایر روش‌های جداسازی مانند تقطیر جزء به جزء و یا جذب سطحی دارای مزایای زیادی است. صرفه جویی در مصرف انرژی، هزینه پایین ساخت تجهیزات و سهولت و راحتی عملکرد و کارکرد این سامانه‌ها استفاده از این روش را در مقیاس بزرگ صنعتی توجیه پذیر می‌کند. یک غشای مناسب که قابلیت تجاری شدن داشته باشد باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

۱- گزینش پذیری^۲ خوب

۲- تراوش پذیری^۳ بالا

۳- استحکام مکانیکی مناسب

۴- پایداری گرمایی و شیمیایی

کارایی یک غشاء جداسازی گاز با دو ویژگی مهم مشخص می‌شود:

۱-۱-۱-۱-۱-۱ تراوایی

معمولاً به دلیل عدم پیروی رفتار عبور دهی غشاهای پلیمری از قانون فیک، نمی‌توان از روابط ساده‌ی مربوط به این قانون استفاده کرد، بنابراین رفتار عبور مواد از درون این غشاها را با مشخصه تراوایی نشان می‌دهند. تراوایی هر غشاء معرف سرعت عبور دهی ملکول‌های مختلف از درون غشاء می‌باشد. توانایی غشا در عبور یک جزء از میان غشا را با ضریب تراوایی^۴ بیان می‌کنند که حاصل ضرب ضریب حلالیت^۵ در ضریب نفوذ^۶ است. واحد تراوایی بارر^۷ است که به صورت زیر تعریف می‌شود (منظور از STD شرایط استاندارد دما و فشار می‌باشد) [۱ و ۲]:

$$P=D \times S \quad (1-1)$$

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$$

به طور کلی برای یک پلیمر مشخص با افزایش اندازه ملکول‌های تراوش کننده، ضریب نفوذ کاهش می‌یابد، در صورتی که قابلیت میعان پذیری^۸ و ضریب حلالیت افزایش می‌یابد.

۱-۱-۲-۱-۱ انتخاب پذیری

^۱ Membrane

^۲ Selectivity

^۳ Permeability

^۴ Permeability Coefficient(P)

^۵ Solubility Coefficient(S)

^۶ Diffusion Coefficient(D)

^۷ Barrer

^۸ Condensibility

که گزینش پذیری نیز نامیده می‌شود به معنی توانایی غشا در جداسازی ماده تراوش یافته از ماده باقیمانده است و نشان دهنده اختلاف سرعت مواد مختلف عبوری از درون غشاء است. گزینش پذیری ایده آل به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۱]:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} \quad (2-1)$$

هرچه گزینش پذیری پلیمر بیشتر باشد غشای کمتری جهت جداسازی مورد نیاز است و بنابراین سرمایه اولیه کمتری جهت نصب سامانه جداسازی صرف خواهد شد و از سویی دیگر هرچه تراوایی پلیمر بیشتر باشد قدرت پمپ مورد نیاز جهت پمپاژ خوراک به غشا کمتر می‌شود و در نتیجه توان مصرفی سامانه جداسازی کاهش پیدا خواهد کرد و منجر به کاهش هزینه‌های جاری سامانه خواهد شد. از معادله فوق می‌توان نتیجه گرفت که تراوایی یک گاز از درون غشاء به اندازه ملکول گاز و حلالیت آن گاز درون غشاء بستگی دارد و با افزایش اندازه ملکول ضریب نفوذ آن کاهش می‌یابد [۳].

۲-۱- انتخاب پلیمر برای ساخت غشا

انتخاب نوع پلیمر برای ساخت غشاهای پلیمری، بر اساس معیارهای مختلفی نظیر خصوصیات حرارتی، شیمیایی و مکانیکی پلیمرها و همچنین پارامترهایی که بر روی میزان تراوش پذیری پلیمرها تأثیر دارند، صورت می‌گیرد. اما این انتخاب در ساخت غشاهای غیرمتخلخل (چگال) که اکثراً در جداسازی گازها و جداسازی تبخیری به کار می‌روند از اهمیت بیشتری برخوردار است. زیرا انتخاب مواد پلیمری مستقیماً بر روی عملکرد غشا و خصوصاً بر روی دمای انتقال شیشه‌ای^۱ که از پارامترهای مهم در عملکرد غشا می‌باشند، تأثیر می‌گذارد. غشاهای غیرمتخلخل متقارن به جز در موارد خاص به ندرت در فرآیندهای جداسازی صنعتی به کار گرفته می‌شوند، که علت آن را باید در فلاکس کم عبوری از این غشاها جستجو نمود. در پژوهش‌های متنوعی که در زمینه جداسازی دی‌اکسید کربن از متان انجام گرفته گروه زیادی از مواد پلیمری نظیر پلی سولفون‌ها، پلی کربنات‌ها، پلی ایمیدها، پلی آمیدها، پلی سیلوکسان‌ها، پلی یورتان‌ها، و همچنین ترکیب پلی اتر با پلیمرهای مختلف و نیز ترکیب مواد معدنی نظیر زئولیت و سیلیکا در پلیمرهای مذکور، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. پلیمرهایی که در جداسازی گازها به عنوان غشاهای غیرمتخلخل^۲ مورد استفاده قرار می‌گیرند را می‌توان به دو دسته لاستیکی و حالت شیشه‌ای طبقه‌بندی کرد. اصولاً پلیمرهای شیشه‌ای تراوایی پایین و گزینش پذیری بالایی را از خود نشان می‌دهند در صورتی که پلیمرهای لاستیکی تراوایی بالا و گزینش پذیری پایینی را در جداسازی گازها به ویژه دی‌اکسید کربن ارائه می‌دهند. برای استفاده تجاری از غشاهای پلیمری در فرایندهای جداسازی، پلیمرهایی بیشتر مورد توجه می‌باشند که دارای تراوایی و گزینش پذیری بالایی برای ماده مورد نظر جهت جداسازی باشند. علاوه بر این، یک ماده غشایی باید از دوام، مقاومت شیمیایی، پایداری گرمایی، و مکانیکی خوب در برابر شرایط عملیاتی برخوردار باشند و بتواند خواص جداسازی خود را در محیط و شرایط سخت و پیچیده حفظ کند و همچنین از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. در

^۱ Glass transition membrane

^۲ Non Porose Membrane

غیاب برهمکنش خاص بین پلیمر و گونه تراوش کننده، حلالیت اجزا در پلیمر با استفاده از ماهیت شیمیایی آنها مشخص می‌شود و به معان‌پذیری^۱ آن جزء بستگی دارد که با نقطه جوش (T_b)، دمای بحرانی (T_{cr}) و ثابت لنارد جونز^۲ (ϵ/k) بیان می‌شود.

مهمترین مشخصه برای یک عملیات غشایی موفق انتخاب غشا مناسب برای عملیات مورد نظر می‌باشد. با توجه به اندازه مولکولی گازها، به منظور جداسازی گازهای با اندازه کوچک نظیر هیدروژن و نیتروژن نسبت به گازهای قطبی و اسیدی نظیر دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن، پلیمر مطلوب برای جداسازی مخلوط گازها به ویژه مخلوط دی‌اکسید کربن و نیتروژن، باید از حلالیت کافی نسبت به گازهای قطبی برخوردار باشد [۱]. در هیدروکربن‌ها افزایش معان‌پذیری به موازات افزایش در اندازه ملکول صورت می‌گیرد و ارتباطی به نوع پلیمر ندارد. نفوذ اجزا در پلیمر بستگی به خواصی مانند شکل و اندازه اجزای نفوذ کننده و همین‌طور ساختار پلیمر و میزان سختی آن دارد. برای تخمین اندازه مولکولی اجزا از مشخصه‌های حجم واندروالس ملکول^۳ (V)، قطر برخورد محاسبه شده از پتانسیل لنارد جونز^۴ ($LJ\sigma$)، قطر سینتیکی^۵ تعیین شده با استفاده از غربال‌های ملکولی (σ_{kt}) و حداقل سطح مقطع ملکولی ($D\alpha$) که با استفاده از مدل ملکولی استارتز^۶ تعیین می‌شود، استفاده می‌شود. همانطور که در جدول ۱-۱ مشخص است، مقادیر این عوامل به خصوص برای ملکول‌های مستطیل شکل می‌توانند تفاوت زیادی با یکدیگر داشته باشند.

^۱ Condensability

^۲ Lennard-Jones constant

^۳ Vander Waals Volume

^۴ Lennard-Jones Potential

^۵ Kinetic Diameter

^۶ Stuartzs Molecular Model

جدول ۱-۱- خواص فیزیکی برخی از گازها [۴].

اندازه ملکول		میعان پذیری		گاز
$\sigma_{kt}(\text{nm})$	$\sigma_{LJ}(\text{nm})$	$\epsilon/k(\text{K})$	$T_b(\text{K})$	
۰/۳۶۴	۰/۳۶۸	۹۱/۵	۷۷/۴	نیتروژن
۰/۳۴۶	۰/۳۴۳	۱۱۳	۹۰/۲	اکسیژن
۰/۳۷۶	۰/۳۵۹	۱۱۰	۸۱/۷	مونواکسید کربن
۰/۳۸۰	۰/۳۸۲	۱۳۷	۱۱۱/۷	متان
۰/۳۹۰	۰/۴۲۳	۲۰۵	۱۶۹/۵	اتیلن
۰/۳۸۰	۰/۴۴۲	۲۳۰	۱۸۴/۵	اتان
۰/۴۵	۰/۴۶۸	۳۰۳	۲۲۵/۵	پروپیلن
۰/۴۳	۰/۵۰۶	۲۵۴	۲۳۱/۱	پروپان
۰/۳۳	۰/۳۷۲	۲۳۶/۱	۱۹۵	دی اکسید کربن

با توجه به اندازه مولکولی گازها، به منظور جداسازی گازهای با اندازه کوچک نظیر هیدروژن و نیتروژن نسبت به گازهای قطبی و اسیدی نظیر دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن، پلیمر مطلوب برای جداسازی مخلوط گازها به ویژه مخلوط دی اکسید کربن و نیتروژن، باید از حلالیت کافی نسبت به گازهای قطبی برخوردار باشد [۱].

پلی یورتان‌ها گروهی از پلیمرها هستند که متشکل از قطعات سخت یورتان/اوره و قطعات نرم پلی اتر / پلی استر می‌باشند. قطعه سخت یورتان/اوره از واکنش دی ایزوسیانات‌های آلی با زنجیر گسترده دی‌الی/دی‌آمینی تشکیل می‌گردند و حال آنکه قطعه نرم شامل یک ماکرومولکول اتری یا استری با وزن مولکولی بالا می‌باشد. به علت تنوع مواد اولیه مورد استفاده در سنتز پلی یورتان‌ها، ساختارهای بسیار متنوع با خواص بسیار متفاوت از پلی یورتان‌ها تولید مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پلیمرها خواص مکانیکی خوبی را به علت ساختار دوفازی، دارا می‌باشند. پلی-یورتان‌ها به علت دارا بودن گروه‌های قطبی و بازی یورتانی و قطعه‌های نرم و قطبی اتری در ساختار خود، گزینه‌های مناسب جهت جداسازی گازهای قطبی و اسیدی محسوب می‌شود [۱].

پلی (اتر بلوک آمید) از جمله رزین‌های است که با نام تجاری Pebax شناخته می‌شود. این پلیمر یک الاستومر گرمانرم می‌باشد که از ترکیب زنجیره‌های خطی از پلی آمید به عنوان سگمنت سخت و پلی اتر به عنوان سگمنت نرم تشکیل شده است. وجود ساختار کریستالی/آمورف درون پلیمر باعث ایجاد ترکیباتی از گرمانرمها و لاستیک‌ها شده است. اعتقاد بر این است که بلوک سخت آمیدی فراهم کننده مقاومت مکانیکی و حمل و نقل گاز از طریق سگمنت نرم اتری صورت می‌گیرد. به طور کلی پلیمرهای PEBA نفوذ گزینی قابل ملاحظه بالایی برای جفت گازهای قطبی و غیر قطبی ($\text{CO}_2/\text{N}_2, \text{SO}_2/\text{N}_2, \text{CO}_2/\text{H}_2$) دارند [۶۵].

۱-۳- غشاهای آلیازی

در پژوهش‌های اخیر تلاش‌های زیادی به منظور بهبود خواص جداسازی غشاهای پلیمری انجام شده است و منجر به شناخت هرچه بیشتر رابطه بین ساختار، تراوش پذیری و گزینش پذیری غشاهای پلیمری گردیده است؛ از

جمله این تلاش‌ها می‌توان به اصلاح شیمیایی پلیمرها، اختلاط پلیمرها، تهیه کوپلیمرهای جدید و غشاهای نانو کامپوزیتی^۱ اشاره کرد. اختلاط پلیمرها یا مخلوط کردن دو یا چند پلیمر به منظور پوشاندن ضعف‌های پلیمرهای خالص، برای ساخت ماده‌ای با خواص مورد نظر و روشی با هزینه کمتر ایده اولیه تولید آلیاژها بوده است. در حال حاضر آلیاژهای پلیمری ۳۶٪ وزنی کل مصارف پلیمرها را به خود اختصاص داده‌اند و این سهم کاربری همواره در حال افزایش است. در اکثر مطالعات غشاهای آلیاژی، از پلیمرهای لاستیکی به علت تراوایی مطلوب آن‌ها به عنوان جزء بستر و از پلیمرهای حالت شیشه‌ای به منظور بهبود خواص گزینش‌پذیری جزء بستر، به عنوان جزء آلیاژ شونده استفاده می‌شود [۷].

۴-۱- غشاهای نانو کامپوزیت

یکی از مهم‌ترین روش‌های عملی برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری مورد استفاده در جداسازی گاز به ویژه جداسازی دی‌اکسید کربن، ترکیب مواد غیرآلی با غشای پلیمری است. نتیجه آن ظهور غشاهای بستر مختلط^۲ و نانو کامپوزیتی است که دستیابی به مشخصه‌های عملیاتی بهتر را، با نزدیک شدن و یا عبور از خط رابسون^۳ فراهم می‌نمایند [۹ و ۸].

ذرات سیلیکا نمونه‌ای از این ذرات غیرآلی است که با یک توزیع مناسب به ارتقای استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی بستر پلیمری و همچنین بهبود خواص غشایی (تراوایی و گزینش‌پذیری) کمک می‌کند [۹ و ۸]. در این پژوهش سعی می‌شود که خواص جداسازی گاز پلیمر پلی‌یورتان، که خود پلیمری مناسب جهت جداسازی گازها می‌باشد، با آلیاژ شدن با پلیمر پلی (اتر بلوک آمید) که پلیمری قطبی و سازگار با پلی‌یورتان می‌باشد، بهبود یابد. به منظور دستیابی به یک منطق درست و همچنین راه‌کاری در جهت بهبود خواص جداسازی، ترکیبات ساختاری هدفمند از غشای آلیاژی تهیه خواهد شد و روابط ترکیب درصد، ساختار و خواص جداسازی گاز برای مورد جداسازی مورد نظر استخراج خواهد گردید. نهایتاً به منظور افزایش راندمان جداسازی با توجه به پژوهش‌های پیشین، نانو ذرات سیلیکا به آلیاژ پلیمری منتخب اضافه خواهد شد و اثر نانو ذرات بر خواص جداسازی گاز مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۵-۱- مروری بر فصل‌ها

این پژوهش در پنج فصل تنظیم شده است. پس از مرور کلی بر این پژوهش در فصل اول، در فصل دوم به مطالعات کتابخانه‌ای شامل معرفی جداسازی گازی با استفاده از تکنولوژی غشایی، تعریف غشا و مفاهیم آن و مفاهیم غشاهای پلیمری به همراه مطالبی در مورد غشاهای آلیاژی پرداخته می‌شود. در فصل سوم به معرفی مواد و تجهیزات مورد نیاز و روش انجام آزمایش‌ها پرداخته می‌شود. همچنین در این فصل توضیحاتی در مورد آزمون‌های مشخصه-یابی صورت گرفته بر غشاهای خالص و غشاهای آلیاژی بیان شده است. در فصل چهارم ارائه نتایج شامل نتایج

^۱ Nanocomposite Membrane

^۲ Mixed Matrix

^۳ Robeson