دانشگاه فردوسی مشهد

دانشکده مهندسی

بررسی اثر نانوذرات سیلیکا بر خواص تراوش‌پذیری گاز غشاهای پلیمری

دانشجو:

علی بولوردی

پروژهٔ پایانی کارشناسی ارشد

اساتید راهنما و مشاور:

دکتر مهدی پورافشاری چنار

دکتر مرتضی صادقی

دی‌ماه 1388

بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به:

پدر و مادرم

تشکر و قدردانی:

با تشکر از اساتید ارجمندم

دکتر مهدی پورافشاری چنار

دکتر مرتضی صادقی

این پروژه با حمایت شرکت ملی گاز ایران، امور پژوهش و توسعه فناوری شرکت ملی گاز ایران، بـه انجام رسید. از جناب آقای دکتر پاک سرشت رئیس محترم امور پژوهش و توسعه فناوری شرکت ملـی گاز ایران و نیز جناب آقای مهندس فرید بن سعید مشـاور صـنعتی پـروژه کمـال تشـکر و قـدردانی را داریم.

از شرکت پارسیان پویا پلیمر و شرکت پایـا سـنتز کـه در فـراهم کـردن امکانـات آزمایشـگاهی در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران اینجانب را یاری کردند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده

در این تحقیق تراوش‌پذیری گازهای خالص در غشاء استات سلولز مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهبود خواص جداسازی گاز در این غشاء، نانوذرات سیلیکا به ترکیب این پلیمر اضافه شد و اثر این ذرات بر تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری گازها مورد مطالعه قرار گرفت. استات سلولز خالص ونانوکامپوزیت‌های تهیه شده توسط روش‌های انتقال فوریه مادون‌قرمز (FTIR)، گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و روش گرماسنجی وزنی (TGA) مورد بررسی قرار گرفتند. تراوش‌پذیری غشاهای تهیه شده برای گازهای خالص دی‌اکسیدکربن، اکسیژن و نیتروژن با استفاده از روش زمان تأخیر (time lag) و به کمک یک سیستم غشائی حجم ثابت مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج حاصل از تست‌های تراوش‌پذیری گاز در غشاء استات سلولز نشان داد که افزایش نانوذرات سیلیکا در پلیمر تا 20% وزنی سیلیکا منجر به افزایش 16/3 درصدی در تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن از مقدار 6/32 به مقدار 7/3 بارر و افزایش 136/22 درصدی در انتخاب‌پذیری CO_2/N_2 شد از مقدار 34به 80 شد. این نتایج با توجه به نتایج تست‌های خواص فیزیکی هم قابل توجیه است.

کلید واژه: غشاء، تراوش‌پذیری، انتخاب‌پذیری، نفوذپذیری، جداسازی گاز، استات سلولز، سیلیکا، نانوکامپوزیت، ماتریس مخلوط

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل1 غشاها و فرآیندهای غشایی 1

1-1. تعریف غشاء 2

2-1. تاریخچه 3

3-1. نیروی محرکه در فرآیندهای غشایی 8

4-1. کاربردهای فرآیندهای غشایی 11

1-4-1 **مزایای استفاده از فناوری غشایی** 13

2-4-1. محدودیت‌های استفاده از فناوری غشایی 14

5-1. انواع غشاها 15

1-5-1. غشاهای متقارن 16

2-5-1. غشاهای دارای بار الکتریکی 18

3-5-1. غشاهای نامتقارن 18

4-5-1. غشاهای سرامیکی، فلزی و مایع 20

5-5-1. غشاهای مرکب 20

6-1. فرایندهای غشایی 21

7-1. انتخاب جنس غشاء 31

8-1. مدول‌های غشایی 32

1-8-1. مدول قاب و صفحه‌ای 33

2-8-1. مدول مارپیچی 35

3-8-1. مدول الیاف توخالی 38

1-8-4. مدول لوله‌ای 40
1-9. رفتار جریان در مدول‌ها 42
1-10. آرایش مدول‌ها 43
فصل2 جداسازی غشائی گازها 48
2-1. مقدمه 49
2-2. تاریخچه 50
2-3. مکانیزم‌های انتقال در غشاء 54
2-3-2. معادلات مدل انحلال-نفوذ 59
2-3-3. انتقال از میان غشاهای لاستیکی 62
2-3-4. انتقال از میان غشاهای شیشه‌ای 63
2-4. مواد غشاء 65
2-4-1. مواد پلیمری 66
2-4-2. غشاهای سرامیکی و زئولیتی 72
2-4-3. غشاهای فلزی 72
2-4-4. غشاهای غیرمتخلخل کربنی 73
2-5. کاربردهای تکنولوژی غشائی در جداسازی‌های گازی 75
2-5-1. تصفیه گازهای خروجی و گازهای فرایندی 75
2-5-2. بازیابی بخارات گازوییل 78
2-5-3. فرایند تولید پلی‌الفین‌ها 80
2-5-4. تصفیه گاز طبیعی 81
2-5-5. جداسازی هیدروژن/هیدروکربن 86
2-5-6. جداسازی هیدروژن 86

2-5-7. جداسازی اکسیژن/ نیتروژن 89
2-5-8. رطوبت‌زدایی از هوا 90
فصل3 غشاء ماتریس مخلوط 92
3-1. مفهوم غشاء ماتریس مخلوط 93
3-2. انواع غشاء ماتریس مخلوط 95
3-2-1. غشاء ماتریس مخلوط مرسوم 95
3-2-2. غشاء ماتریس مخلوط غیر مرسوم 97
3-3. غشاء ماتریس مخلوط چگال تخت 98
3-4. غشاء ماتریس مخلوط کامپوزیت و نامتقارن 101
3-4-1. غشاء نامتقارن صفحه‌ای تخت 102
3-4-2. غشاء ماتریس مخلوط الیاف توخالی نامتقارن 103
3-5. پارامترهای مؤثر بر کارایی غشاهای ماتریس مخلوط 104
3-5-1. انتخاب صحیح پلیمر و مواد افزودنی‌ها 104
3-5-2. اندازه ذرات 106
3-5-3. ته نشینی و توزیع ذرات 107
3-5-4. سطح مشترک بین مواد و پلیمرها 109
3-6. غشاهای نانوکامپوزیت 111
3-6-1. مزیت این نوع غشاهای پلیمری 111
3-6-2. انواع ساختمان غشاهای نانوکامپوزیت 112
3-6-3. روش‌های تولید غشاهای نانوکامپوزیت 113
3-7. مکانیسم انتقال در غشاهای نانوکامپوزیت 114
3-7-1. مدل ماکسول 114

3-7-2. مدل افزایش حجم خالی 116
3-7-3. مدل افزایش حلالیت 117
3-7-4. فرضیهٔ نانو گپ 118
فصل4 مروری بر کارهای انجام شده 120
4-1. مقدمه 121
4-2. افزودن سیلیکا به غشاهای پلیمری 121
4-3. افزودن زئولیت به غشاهای پلیمری 126
4-4. ساخت غشاهای پلیمری حاوی سیلیکا و زئولیت 130
4-5. افزودن نانوذرات به غشاهای پلیمری 131
4-5-1. نانو ذرات پلیمری 131
4-5-2. نانو ذرات معدنی 133
4-6. نمونه مطالعات انجام شده بر روی استات‌سلولز 139
فصل5 مواد و تجهیزات و تئوری آزمایشات 142
5-1. مقدمه 143
5-2. مواد اولیه 143
5-2-1. استات سلولز 143
5-2-2. مواد اولیه ساخت نانو ذرات سیلیکا و ساخت غشاء 145
5-3. روش انجام کار 146
5-3-1. ساخت غشاء 146
5-4. آنالیز غشاهای ساخته شده 151
5-4-1. تست میکروسکوپ الکترونی پویشی 152
5-4-2. روش طیف‌سنجی انتقال فوریه مادون قرمز 153

5-4-3. روش گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) 153
5-4-4. آزمون تجزیه گرماوزنی (TGA) 153
5-5. تست گاز غشاها 154
5-5-1. روش‌های تست تراوش‌پذیری گازهادر غشاهای پلیمری 154
5-5-2. طراحی و ساخت سیستم نفوذ گاز 155
5-6. مکانیزم عبور گاز از غشاهای ساخته شده 162
5-6-2. نحوه محاسبه سرعت تراوش‌پذیری 164
5-6-3. نحوه محاسبه ضرایب نفوذ و حلالیت 166
5-7. مدل‌های ارائه شده برای داده های تجربی 168
5-7-1. روش جذبی 168
5-7-2. روش دیفرانسیلی 169
5-7-3. روش انتگرالی 169
فصل6 نتایج تست گاز و خواص فیزیکی 176
6-1. مقدمه 177
6-2. بررسی خواص فیزیکی غشاهای استات سلولز وغشاء ماتریس مخلوط استات سلولز /سیلیکا 178
6-2-1. طیف‌سنجی انتقال فوریه مادون قرمز 178
6-2-2. ساختار غشاء توسط روش میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) 181
6-2-3. آزمون تجزیه گرماوزنی (TGA) 184
6-2-4. تست گرماسنج روبشی تفاضلی 185
6-3. تست تراوش‌پذیری گازها در غشاهای استات سلولز و استات سلولز/سیلیکا 187
6-4. ضرایب نفوذ و حلالیت گازها در غشاهای استات سلولز و استات سلولز/سیلیکا 189

فصل7 نتیجه گیری 194

مراجع 197

فهرست اشکال

شکل1-1. نمایش ترسیمی دو فاز جدا شده توسط یک غشاء 3

شکل1-2. انواع غشاها 17

شکل1-3. سطح مقطع یک غشاء نامتقارن 19

شکل1-4. اصول اولیه فرایندهای اسمزمعکوس، اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و فیلتراسیون 23

شکل1-5. طرح نمایی شماتیک از فرایند الکترودیالیز 26

شکل1-6. نمایی شماتیک از فرایند جداسازی گاز 27

شکل1-7. نمایی شماتیک از فرایند تراوش‌تبخیری 28

شکل1-8. فرایند انتقال تسهیل‌یافته به وسیله حمل‌کننده جهت جابجایی گاز توسط هموگلوبین 29

شکل1-9. نمایی شماتیک از یک سیستم غشاء الیاف توخالی به منظور حذف مواد سمی متابولیکی از جریان خون 30

شکل1-10. شماتیکی از دارورسانی توسط فرآیند غشایی 31

شکل1-11. مدول قاب و صفحه‌ای، اجزاء و نحوه جریان در آن 35

شکل1-12. اولین طرح مدول قاب و صفحه‌ای برای جداسازی هلیوم از گاز طبیعی 35

شکل1-13. نمایی شماتیک از مدول‌های مارپیچی و نحوه جریان در آن 38

شکل1-14. دو نوع پیکربندی در مدول‌های الیاف توخالی 40

شکل1-15. نمایی شماتیک از مدول لوله‌ای 41

شکل1-16. رفتارهای جریانی ایده‌آل در مدول‌های غشایی 42

شکل1-17. مدل جریان عرضی برای مدول غشایی 43

شکل1-18. دیاگرام شماتیک طراحی پلکانی با جریان ناهمسو 45

شکل1-19. نمایی شماتیک از سیستم غشایی: (a) بدون جریان برگشتی و (b) همراه با جریان برگشتی و (c) همراه با جریان برگشتی با خطوط مختلف ورودی خوراک 46

شکل1-20. ستون غشایی پیوسته 46

شکل1-21. سیستم‌های چندغشایی 47

شکل2-1. نمودار تاریخچه پیشرفت فناوری غشایی 54

شکل2-2. طرح شماتیک فرایند جداسازی گازی 55

شکل2-3. مکانیسم‌های موثر در فرایند جداسازی گازی 56

شکل2-4. ضریب نفوذ گازها در غشاء 56

شکل2-5. ضریب جذب برای گازها در غشاء لاستیکی 57

شکل2-6. تراوش‌پذیری گازها در غشاء لاستیکی و شیشه‌ای 57

شکل2-7. غشاهای نامتقارن پلیمری تخت و الیاف توخالی 58

شکل2-8. شکل‌های ایزوترم معمول جذب گاز برای پلیمرها 64

شکل2-9. نمودار حجم ویژه بر حسب دما 65

شکل2-10. انتخاب‌پذیری برحسب تراوش‌پذیری O_2/N_2 برای پلی‌کربناتپلی کربناتهای مختلف در دمای 35^{o} C و فشار 1 بار 68

شکل2-11. ساختمان شیمیایی ودرصد حجم آزاد در PMP،PTMSP وتفلون AF2400 69

شکل2-12. گزینش‌پذیری پلیمرهای مختلف نسبت به ترکیبات آلی مختلف برحسب نیتروژن 71

شکل2-13. وابستگی شار عبوری گازها از میان پلیمرهای مختلف برحسب فشار بخار 72

شکل2-14. نمایی شماتیک از عملکرد غشاء فلزی 73

شکل2-15. فرآیند بازیابی وینیل کلراید از گازهای خروجی با استفاده از کندانسورهای چند مرحله‌ای 76

شکل2-16. جایگزینی کندانسورهای مرحله دوم وسوم توسط غشاء در فرآیند بازیابی وینیل کلراید 77

شکل2-17. درصد بازیابی وغلظت خروجی وینیل کلراید در دماهای مختلف 77

شکل2-18. واحد بازیابی گازوییل با استفاده از غشاء 80

شکل2-19. طرح شماتیک راکتور تولید پلی‌الفین و بازیابی مونومرها از جریان خروجی از راکتور 81

شکل2-20. دیاگرام سیستم یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای حذف دی‌اکسیدکربن از گاز طبیعی 83

شکل2-21. آبزدایی از گاز طبیعی با استفاده از فناوری غشایی 84

شکل2-22. بازیابی هیدروکربنهای C_{3+} از گاز طبیعی 85
شکل2-23. دیاگرام واحد تولید آمونیاک به همراه مدول‌های غشایی جهت بازیابی هیدروژن 88
شکل2-24. واحد بازیابی هیدروژن با استفاده از غشاء در یک پالایشگاه 88
شکل2-25. بازیابی نیتروژن بر حسب غلظت آن 90
شکل2-26. شماتیکی از فرآیند رطوبت‌زدایی از هوا 91
شکل3-1. منحنی رابسون برای غشاهای مختلف 93
شکل3-2. نمایی شماتیک از غشاء ماتریس مخلوط شامل پلیمر آلی و ذرات غیرآلی 94
شکل3-3. بهبود عملکرد غشاء در اثر افزودن مواد غیرآلی به ماتریس پلیمری 97
شکل3-4. بهبود در تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری نرمال بوتان نسبت به متان با افزودن نانو ذرات سیلیکا 98
شکل3-5. اثر افزودن زئولیت به PES 101
شکل3-6. نمونه‌ای از غشاء ماتریس مخلوط نامتقارن 102
شکل3-7. یک نمونه از الیاف ساز ساخت غشاء الیاف توخالی 103
شکل3-8. تاثیر افزودنی نانو بر غشاء پلیمر شیشه‌ای 106
شکل3-9. نمایی شماتیک از حرکت ذرات به سمت سطح غشا 108
شکل3-10. حالت‌های مختلف قرار گرفتن ذرات در ماتریس پلیمری 109
شکل3-11. نمایی شماتیک از قرار گرفتن نانو ذرات در ماتریس پلیمری. a حالت اول وb حالت دوم 112
شکل3-12. خطای ماکسول در پیش‌بینی رفتار غشاء 115
شکل3-13. فرضیهٔ نانو گپ 118
شکل4-1. رابطه انتخاب‌پذیری و تراوش‌پذیری CO_2 غشاء پلیمری PEBAX پر شده با سیلیکا در مقایسه با پلیمرهای دیگر که دارای مقادیر مختلف PEO و سیلیکا می‌باشند 126
شکل4-2. اثر حضور زئولیت‌های سیلیکالیت 1 و KY بر روی تراوش‌پذیری CO_2 در چند پلیمر لاستیکی 128
شکل4-3. اثر حضور زئولیت‌های(a) سیلیکالیت-1 و (b) KY بر روی انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 در چند پلیمر لاستیکی . 129
شکل4-4. نمایه‌ای از تشکیل یک محلول شامل پلی‌ایمید- سیلیکا 131

شکل4-5. تاثیر گرافت MePEGA در ماتریس PAN بر روی خواص تراوش‌پذیری/انتخاب‌پذیری غشاء 133

شکل4-6 TEM . از غشاء $CNT/BPPO_{dp}$ 135

شکل4-7 SEM. از غشاء ماتریس مخلوط پلی‌سولفون و نانو ذره سیلیکا 136

شکل4-8. نتایج افزودن سیلیکا بر خواص پلی‌بنزیمیدازول 137

شکل5-1. ساختار شیمیائی استات سلولز 144

شکل5-2. ساختار شیمیائی الف) تترا اتوکسی سیلان (TEOS) ب) 3-گلیسیدیل اکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GOTMS) 145

شکل5-3. ساختار شیمیائی دی متیل فرمامید 145

شکل5-4. مراحل سنتز SiO_2 از TEOS 149

شکل5-5. جذب FT-IR نمونه سیلیکا سنتز شده به روش سل-ژل 151

شکل5-6. شماتیک سیستم آزمایشگاهی راه‌اندازی شده برای تست غشاء 156

شکل5-7. شماتیک سل غشائی به کار گرفته شده برای تست غشاء 157

شکل5-8. پلیمرهای شیشه‌ای عموماً بر حسب تفاوت در اندازه مولکولی و پلیمرهای لاستیکی بر حسب تفاوت در میعان‌پذیری گازها جداسازی را انجام می‌دهند 164

شکل5-9. محاسبهٔ θ 167

شکل5-10. مقایسه‌ای بین سه مدل مختلف (مدل شماره (1) O مدل شماره (2) □ مدل شماره (3) ▲) 174

شکل6-1. طیف انتقال فوریه مادون قرمز مربوط به نانوذرات سیلیکا، غشاهای استات سلولز و غشاء ماتریس مخلوط استات سلولز /سیلیکا 179

شکل6-2. تاثیر متقابل طیف Si-OH و گروه هیدروکسل سلولز استات 180

شکل6-3. طیف FT-IR مربوط به گروه کربونیل و تاثیر SiO_2 بر روی آن 181

شکل6-4. نتایج SEM Map برای CA-1، CA-2، CA-4 182

شکل6-5. عکس میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح مقطع 183

شکل6-6. نتایج تست TGA برای نمونه‌ها 185

شکل6-7. تست گرماسنج روبشی تفاضلی 186
شکل6-8. تراوش‌پذیری گازهای اکسیژن و نیتروژن و دی‌اکسیدکربن (cm^3 (STP).cm/cm^2.s.cmHg) 187
شکل6-9. انتخاب‌پذیری غشاء برای گازهای مختلف 188
شکل6-10. ضریب حلالیت برای گازهای مختلف (1*10^3(cm^3(STP)/cm^3 of polym. cmHg)) 190
شکل6-11. ضریب حلالیت برای گازهای اکسیژن و نیتروژن (1*10^3(cm^3(STP)/cm^3 of polym. cmHg)) 191
شکل6-12. ضریب نفوذ برای گازهای مختلف (1*10^8(cm^2/s)) 191
شکل6-13. حد بالای رابسون برای جداسازی دی‌اکسید کربن به نیتروژن 192
شکل6-14. مقایسه با حد عملیاتی رابسون 193

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول1-1. طبقه‌بندی فرآیندهای غشایی بر اساس نیروی محرکه اعمال شده 10

جدول1-2. فرآیندهای غشایی و خصوصیات آنها 11

جدول1-3. برخی از کاربردهای رایج فرآیندهای غشایی 12

جدول1-4. فرآیندهای غشایی و میزان صنعتی بودن آنها 23

جدول2-1. تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیریانتخاب‌پذیری زوج گازهای مختلف در غشاهای PC و PDMS 64

جدول2-2. تراوش‌پذیری در پلیمرهای جداسازی گازی 67

جدول2-3. تراوش‌پذیری مخلوط گازی بوتان و متان از میان پلیمرهایPTMSP وPMP 70

جدول2-4. خواص جداسازی برخی گازها توسط غشاهای غیر متخلخل کربنی 74

جدول2-5. جنس و انتخاب‌پذیری غشاهای مورد استفاده در جداسازی ناخالصی‌ها از گاز طبیعی 82

جدول2-6. غشاهای جداسازی هیدروژن 87

جدول2-7. تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری برخی پلیمرها نسبت به اکسیژن ونیتروژن 89

جدول3-1. تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری چند غشاء ماتریس مخلوط 96

جدول3-2. مطاطعات اخیر در مورد غشاء ماتریس مخلوط 99

جدول3-3. تاثیر نانو ذرات اصلاح شده و نشده سیلیکا بر عملکرد غشاء BPPOdp 119

جدول4-1. ضرائب تراوش‌پذیری (بر حسب بارر) و انتخاب‌پذیری اجزاء نسبت به هیدروژن برای غشاء پلی‌ایمید، غشاء مرکب پلی‌ایمید/سیلیکا و سیلیکای میکرومتخلخل و چگال 124

جدول4-2. ضرائب تراوش‌پذیری، نفوذ و انحلال برای غشاهای مرکب PEBAX-SiO_2 (در نمونه‌های PxSy حرف P نشانگر پلیمر PEBAX، حرف S نشانگر سیلیکا، حرفx نشانگر درصد پلیمر و حرف y نشانگر درصد وزنی سیلیکا در مخلوط پلیمر و سیلیکا می‌باشند) 125

جدول4-3. مشخصات اصلی جاذب‌های زئولیتی 127

جدول4-4. خواص تراوش‌پذیری غشاهای پلی‌ایمید شامل نانوذرات PS و PSVP 132

جدول4-5. نتایج تست غشاء ماتریس مخلوط پلی‌سولفون و نانو ذره سیلیکا تراوش‌پذیری و ضرایب نفوذ و حلالیت در دمای 35 درجه سلسیوس و اختلاف فشار 4.4 اتمسفر 136

جدول4-6. نتایج افزایش نانو سیلیکا بر پلیمر اتیلن وینیل استات 137

جدول4-7. لیستی از مطالعات انجام شده در باره نانوکامپوزیت‌ها 138

جدول4-8. نتایج تست اولترافیلتراسیون برای غشاء CA/PEG 140

جدول4-9. نتایج تست گاز برای غشاء CA/PEG 141

جدول5-1. مشخصات استات سلولز CA-398-30 144

جدول5-2. پیک‌های جذب نمایان شده در تست FT-IR ذرات سیلیکا 150

جدول5-3. مشخصات دستگاه فشارسنج خلا 158

جدول5-4. محاسبه مقدار نشتی هر گاز در مقابل مقدار نفوذ 160

جدول5-5. سه مدل در نظر گرفته شده برای محاسبه زمان تاخیر 172

جدول6-1. نام نمونههای استات سلولز وغشاء ماتریس مخلوط استات سلولز /سیلیکا 177

جدول6-2. مشخصات فیزیکی گازها 190