





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

بررسی خواص جداسازی گاز توسط غشای آلیاژ پلیمری پلی یورتان/پلی (وینیل الکل) و اثر نانو ذرات سیلیکا بر فرآیند جداسازی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر
همت شیروانی

استاد راهنما
دکتر مرتضی صادقی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر آقای همت شیروانی
تحت عنوان

بررسی خواص جداسازی گاز توسط غشای آلیاژ پلیمری پلی یورتان/پلی (وینیل الکل) و اثر
نانو ذرات سیلیکا بر فرآیند جداسازی

در تاریخ 1390/10/11 توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|-------------------------------|------------------------|
| 1- استاد راهنما | دکتر مرتضی صادقی |
| 2- استاد مشاور | دکتر روح اله باقری |
| 3- استاد داور | دکتر سعید نوری خراسانی |
| 4- استاد داور | دکتر طیبه بهزاد |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده | دکتر حمید زیلویی |

سپاس بی‌کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

با درود فراوان به روح پر فتوح پدر بزرگوارم و سپاس بیکران بر همدلی و همراهی و همگامی مادر دلسوز و مهربانم که سجده‌ی ایثارش گل محبت را در وجودم پروراند و دامان گهربارش لحظه‌های مهربانی را به من آموخت. و با تقدیر و تشکر شایسته از استاد ارجمند و بزرگوارم، آقای دکتر مرتضی صادقی که با نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند، صحیفه‌های سخن را علم پرور نمود و همواره راهنما و راه‌گشای اینجانب در اتمام و اکمال پایان‌نامه بوده است. از جناب آقای دکتر روح اله باقری، مشاور این پژوهش که از نظرات و راهنمایی‌های ارزنده‌شان بهره‌مند شدم، بسیار متشکرم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر سعید نوری خراسانی و سرکار خانم دکتر طیبه بهزاد که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل نمودند صمیمانه سپاسگذارم.

معلم‌مقامت زعرش برتر باد همیشه توست اندیشه‌ات منظر باد

از خواهر و برادرهای عزیزم که در دوران تحصیل همواره مشوق و پشتیبان اینجانب بوده‌اند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

در پایان از همه دوستانم در دانشگاه صنعتی اصفهان به خصوص دوست عزیزم محمد مهدی طلاکش سپاسگذاری می‌کنم و سلامتی و شادکامی و بهترین آرزوها را برای ایشان خواستارم.

همت شیروانی

دی‌ماه 1390

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.

تقدیم بہ

روح پاک پدرم کہ عالمانہ بہ من آموخت تا چگونه در عرصہ زندگی، ایستادگی را تجربہ نمایم

و بہ مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق کہ وجودم برایش ہمہ رنج بود و وجودش برایم ہمہ مہر

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هفت	فهرست مطالب
بیازده	فهرست شکل‌ها
چهارده	فهرست جداول
1	چکیده
فصل اول: مقدمه	
2	1-1- جداسازی گازها و فناوری غشایی
3	1-2- تئوری
3	1-3- انتخاب پلیمر برای ساخت غشا
4	1-4- غشاهای آلیاژی
4	1-5- غشاهای نانوکامپوزیت
5	1-6- پیکربندی پایان‌نامه
فصل دوم: تئوری و مروری بر پژوهش‌ها	
6	2-1- تاریخچه
8	2-2- تعریف غشا
8	2-3- جنس غشا
9	2-4- ساختار غشاهای پلیمری
10	2-5- سازوکارهای انتقال در غشا
12	2-5-1- سازوکار انحلال و نفوذ
13	2-6- اساس تئوری نفوذ گاز در یک غشا پلیمری
14	2-7- عوامل موثر بر سازوکار انتقال از میان غشاهای پلیمری
14	2-7-1- ماهیت پلیمر
15	2-7-2- دمای انتقال شیشه‌ای
15	2-7-3- اشباعیت
16	2-7-4- اثر قطبیت و گروه‌های جانبی
18	2-7-5- وزن مولکولی
18	2-7-6- بلورینگی
18	2-7-7- ماهیت اتصالات عرضی در پلیمرهای شبکه‌ای
20	2-7-8- نرم‌کننده‌ها

- 20.....9-7-2- ماهیت ذرات عبورکننده
- 21.....10-7-2- پرکننده ها
- 21.....11-7-2- درجه حرارت
- 22.....8-2- انتقال از میان غشاهای لاستیکی
- 22.....9-2- انتقال از میان غشاهای شیشه‌ای
- 24.....10-2- انتقال از میان غشاهای آلیاژ پلیمری
- 24.....1-10-2- خواص انتقال آمیزه‌های امتزاج‌پذیر
- 25.....2-10-2- روابط انتقال برای آلیاژهای جدایش فازی شده
- 25.....11-2- آشنایی با پلیمرهای پلی یورتانی
- 26.....1-11-2- پلی یورتان‌های ترموپلاستیک
- 26.....2-11-2- ساختمان شیمیایی الاستومرهای یورتانی
- 27.....12-2- آشنایی با پلیمر پلی (وینیل الکل)
- 28.....13-2- روشهای ساخت غشا
- 29.....1-13-2- روش جدایش فازی
- 30.....14-2- اصلاح پلیمرها به منظور بهبود خواص غشایی
- 30.....1-14-2- غشاهای آلیاژی
- 31.....2-14-2- غشاهای نانو کامپوزیت
- 33.....15-2- مروری بر پژوهش‌های انجام شده
- 33.....1-15-2- پژوهش‌های انجام شده در زمینه استفاده از غشاهای پلی یورتان در جداسازی گازها
- 34.....2-15-2- پژوهش‌های انجام شده در زمینه استفاده از غشاهای آلیاژی پلی یورتان در جداسازی گازها
- 42.....3-15-2- پژوهش‌های انجام شده در زمینه غشاهای نانو کامپوزیتی سیلیکا
- 46.....16-2- نتیجه‌گیری
- 47.....17-2- هدف از پژوهش حاضر

فصل سوم: مواد و روش انجام آزمایش‌ها

- 48.....1-3- سنتز پلی یورتان
- 48.....1-1-3- مواد اولیه
- 49.....2-1-3- پلی‌ال
- 49.....3-1-3- دی ایزوسیانات
- 49.....4-1-3- زنجیر گسترنده
- 50.....5-1-3- حلال
- 50.....2-3- تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز پلی یورتان

- 3-3- واکنش سنتز پلی یورتان 51
- 4-3- سنتز نانو ذرات سیلیکا 54
- 1-4-3- مواد اولیه 54
- 2-4-3- روش سنتز نانو ذرات سیلیکا 54
- 5-3- پلی (وینیل الکل) 54
- 6-3- تهیه غشا 55
- 1-6-3- ساخت غشای چگال از پلی یورتان خالص 55
- 2-6-3- ساخت غشای آلیاژی پلی یورتان/پلی (وینیل الکل) 55
- 3-6-3- ساخت غشای نانو کامپوزیت پلی یورتان/پلی (وینیل الکل)/سیلیکا 55
- 7-3- مشخصه یابی نمونه ها 55
- 1-7-3- طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز 55
- 2-7-3- تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) 56
- 3-7-3- آزمون پراکنش پرتو X (XRD) 56
- 8-3- آزمون عبور دهی گازهای خالص 56

فصل چهارم: نتایج و بحث

- 1-4- ارزیابی غشاهای آلیاژی پلی یورتان/پلی (وینیل الکل) 60
- 1-1-4- مطالعه طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز 60
- 2-1-4- مطالعه ساختار غشا توسط روش پراکنش پرتو ایکس زاویه باز (WAXD) 63
- 3-1-4- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی 65
- 2-4- تراوایی گازهای خالص از میان غشاهای آلیاژی 66
- 3-4- انتخاب بهترین ساختار و غشای آلیاژی 72
- 4-4- ارزیابی غشاهای آلیاژی بر پایه PU/PVA200: 74
- 1-4-4- مطالعه طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز 74
- 2-4-4- مطالعه ریخت شناسی غشاهای آلیاژی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) 75
- 3-4-4- مطالعه ساختار غشا توسط روش پراکنش پرتو ایکس زاویه باز (WAXD) 77
- 5-4- تراوایی گازهای خالص از میان غشاهای آلیاژی 79
- 6-4- انتخاب بهترین ساختار و غشای آلیاژی 82
- 7-4- ارزیابی غشاهای نانو کامپوزیت 84
- 1-7-4- مطالعه طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز 84
- 2-7-4- ریخت شناسی غشا با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) 86
- 3-7-4- مطالعه ساختار غشا توسط روش پراکنش پرتو ایکس زاویه باز (WAXD) 87

88-8-4- تراوایی گازهای خالص از میان غشاهای نانو کامپوزیتی پلی یورتان/پلی (وینیل الکل)/سیلیکا.....

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

95-1-5- نتیجه‌گیری.....

97-2-5- پیشنهادها جهت انجام ادامه پژوهش.....

98- مراجع.....

فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
7	شکل 2-1: نمودار تاریخچه پیشرفت فناوری غشایی .
8	شکل 2-2: نمایش ترسیمی دو فاز جدا شده توسط یک غشا
10	شکل 2-3: ساختارهای مختلف غشا، الف - غشای همگن (چگال)، ب - غشای نامتقارن، ج - غشای مرکب
11	شکل 2-4: طرح شماتیک فرایند جداسازی گازی
11	شکل 2-5: سازوکارهای موثر در فرایند جداسازی گازی
12	شکل 2-6: مراحل مختلف سازوکار انحلال - نفوذ
15	شکل 2-7: ارتباط بین ضریب نفوذ D_0 برای بنزن و دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای مختلف.
19	شکل 2-8: درصد مولی مسیتیلن جذب شده توسط لاستیک طبیعی با سامانه‌های پخت متفاوت در درجه حرارت اتاق.
23	شکل 2-9: شکل‌های همدمای معمول جذب گاز برای پلیمرها.
24	شکل 2-10: نمودار حجم ویژه بر حسب دما
27	شکل 2-11: واحدهای اساسی در کوپلیمر یورتان
27	شکل 2-12: ساختار مولکولی پلی (وینیل الکل) هیدرولیز شده به صورت جزئی .
28	شکل 2-13: اثر تغییرات وزن مولکولی و درصد هیدرولیز بر خواص پلی (وینیل الکل).
32	شکل 2-14: انواع مختلف غشاهای نانو کامپوزیت، (a) گروه اول و (b) گروه دوم
34	شکل 2-15: وابستگی ضریب تراوش پذیری دی اکسید کربن به فشار در $25^\circ C$ در غشای آلیاژی CPU/CPVC: \blacktriangle 70/30، \bullet 20/80، \blacklozenge 40/60 و \blacktriangledown 20/80
35	شکل 2-16: وابستگی ضریب تراوش پذیری اکسیژن به فشار در $25^\circ C$ در غشای آلیاژی CPU/CPVC: \blacktriangle 40/60، \bullet 70/30، \blacksquare 20/80 و \blacktriangledown 60/40 و \blacklozenge 20/80
35	شکل 2-17: نمودار ضریب جداسازی ایده‌ال CO_2/N_2 در غشاهای CPU/CPVC حاوی مقادیر متفاوت CPU
36	شکل 2-18: ضریب تراوش پذیری گاز غشاهای آلیاژی PEI/PU به عنوان تابعی از محتوای PEI در غشا آلیاژی ($25^\circ C$)، 6 اتمسفر، حلال (DMF)
37	شکل 2-19: ضریب جداسازی ایده‌ال CO_2/N_2 غشاهای آلیاژی PEI/PU به عنوان تابعی از محتوای PEI در غشا آلیاژی ($25^\circ C$)، 6 اتمسفر، حلال (DMF)
37	شکل 2-20: ضریب تراوش پذیری گاز غشای آلیاژی PAI/PU به عنوان تابعی از محتوای PAI در غشا آلیاژی ($25^\circ C$)، 6 اتمسفر، حلال (DMF)
38	شکل 2-21: ضریب جداسازی ایده‌ال CO_2/N_2 غشای آلیاژی PAI/PU به عنوان تابعی از محتوای PAI در غشا آلیاژی ($25^\circ C$)، 6 اتمسفر، حلال (DMF)
38	شکل 2-22: اثر محتوای PAI بر خواص تراوش مخلوط گاز: تراوش پذیری CO_2 و گزینش پذیری CO_2/N_2 در مخلوط گاز با نسبت
39	حجمی CO_2/N_2 : 10/90 در $25^\circ C$ و فشار 6 اتمسفر

- شکل 2- 23: اثر محتوای PAI بر خواص تراوش مخلوط گاز: تراوش پذیری CO_2/N_2 و کزینش پذیری CO_2/N_2 در مخلوط گاز با نسبت حجمی $20/80:\text{CO}_2/\text{N}_2$ در 25°C و فشار 6 اتمسفر..... 39.....
- شکل 2- 24: تراوش پذیری گازهای مختلف از میان غشا PU و غشاهای آلیاژی PU/PMMA 41.....
- شکل 2- 25: کزینش پذیری جفت گازهای CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 غشاهای آلیاژی در ترکیب درصدی مختلف بر حسب درجه حرارت 42.....
- شکل 2- 26: تراوایی N_2 ، CH_4 و CO_2 در غشاهای PBI خالص و نانو کامپوزیتی PBI/SiO₂ بر حسب درصد وزنی سیلیکا در پلیمر 45.....
- شکل 2- 27: کزینش پذیری CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 در غشاهای PBI خالص و نانو کامپوزیتی PBI/SiO₂ بر حسب درصد وزنی سیلیکا در پلیمر 46.....
- شکل 3- 1: نمایی از سامانه مورد استفاده در سنتز پلی یورتان 50.....
- شکل 3- 2: واکنش یک مرحله‌ای در سنتز پلی یورتان 51.....
- شکل 3- 3: سنتز پلی یورتان از طریق واکنش دو مرحله‌ای 52.....
- شکل 3- 4: معرفی کلی روش‌های تولید الاستومرهای یورتانی 52.....
- شکل 3- 5: نمایی از سامانه سنتز پلی یورتان و پلی یورتان تشکیل شده درون راکتور شیشه‌ای 53.....
- شکل 3- 6: ساختار شیمیایی الف) تتراتوکسیسیلان (TEOS) ب) 3- گلیسیدیل اکسیپروپیل تری متوکسی سیلان (GOTMS) 54.....
- شکل 3- 7: نمایی از محفظه ارزیابی غشا 56.....
- شکل 3- 8: منحنی نتایج عبوردهی گاز از یک غشا پلیمری طبق روش زمان تأخیر 57.....
- شکل 3- 9: تصویری از سامانه فشار ثابت (با سامانه کنترل دما) استفاده شده در این پژوهش 58.....
- شکل 4- 1: طیف انتقال فوریه زیر قرمز پلی یورتان سنتز شده، پلی (وینیل الکل) و آلیاژ پلی یورتان/پلی (وینیل الکل) تهیه شده 61.....
- شکل 4- 2: طیف انتقال فوریه زیر قرمز پلی یورتان، پلی (وینیل الکل) و غشا آلیاژی پلی یورتان/پلی (وینیل الکل) 63.....
- شکل 4- 3: طیف پرتو ایکس مربوط به غشاهای تهیه شده 64.....
- شکل 4- 4: تصاویر SEM غشاهای تهیه شده، الف: پلی یورتان خالص، ب: غشا آلیاژی PU/PVA15، ج: غشا آلیاژی PU/PVA60 و د: غشا آلیاژی PU/PVA200 66.....
- شکل 4- 5: تراوایی غشاهای تهیه شده بر حسب وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) در غشا آلیاژی 71.....
- شکل 4- 6: کزینش پذیری غشاهای تهیه شده بر حسب وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) در غشا آلیاژی 71.....
- شکل 4- 7: عملکرد جداسازی CO_2/CH_4 غشاهای آلیاژی تهیه شده در مقایسه با خط رابسون 73.....
- شکل 4- 8: عملکرد جداسازی CO_2/N_2 غشاهای آلیاژی تهیه شده در مقایسه با خط رابسون 73.....
- شکل 4- 9: طیف انتقال فوریه زیر قرمز برای پلیمرهای مورد مطالعه 74.....
- شکل 4- 10: محدوده جذب گروههای کربونیل در پلیمرهای مورد مطالعه 75.....
- شکل 4- 11: تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای تهیه شده، الف: غشا پلی یورتان خالص، ب: غشا آلیاژی PU/PVA200-5، ج: غشا آلیاژی PU/PVA200-10، د: غشا آلیاژی PU/PVA200-20، ه: غشا آلیاژی PU/PVA200-30 و ی: غشا آلیاژی PU/PVA200-40 77.....
- شکل 4- 12: طیف پرتو ایکس پلیمرهای مورد مطالعه در این بخش 78.....
- شکل 4- 13: تراوایی گاز از میان غشاهای آلیاژی بر حسب مقدار پلی (وینیل الکل) 81.....
- شکل 4- 14: کزینش پذیری غشاهای آلیاژی بر حسب مقدار پلی (وینیل الکل) 82.....
- شکل 4- 15: عملکرد جداسازی CO_2/N_2 غشاهای آلیاژی تهیه شده در مقایسه با خط رابسون 83.....

- شکل 4-16: عملکرد جداسازی CO₂/CH₄ غشاهای آلیاژی تهیه شده در مقایسه با خط رابسون..... 83
- شکل 4-17: طیف انتقال فوریه زیر قرمز در نانوذرات سیلیکا سنتز شده در این پژوهش 85
- شکل 4-18: طیف انتقال فوریه زیر قرمز غشاهای نانو کامپوزیت تهیه شده..... 85
- شکل 4-19: طیف انتقال فوریه زیر قرمز گروه‌های کربونیل در غشاهای نانو کامپوزیت..... 86
- شکل 4-20: عکس‌های SEM نمونه‌های پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل)/سیلیکا بر پایه PU/PVA200-40، الف: PU/PVA200-40، ب:
- 87..... PU/PVA200-40-S20 و ج: PU/PVA200-40-S5
- شکل 4-21: طیف پرتو ایکس غشاهای نانو کامپوزیت تهیه شده..... 88
- شکل 4-22: تغییر تراوایی گازها در غشاهای نانو کامپوزیتی بر پایه PU/PVA200-10 با مقدار سیلیکا..... 91
- شکل 4-23: تغییر تراوایی گازها در غشاهای نانو کامپوزیتی بر پایه PU/PVA200-40 با مقدار سیلیکا..... 92
- شکل 4-24: گزینش پذیری جفت گازهای O₂/N₂، CO₂/CH₄، CO₂/N₂ در غشاهای نانو کامپوزیتی بر پایه PU/PVA200-10..... 92
- شکل 4-25: گزینش پذیری جفت گازهای O₂/N₂، CO₂/CH₄، CO₂/N₂ در غشاهای نانو کامپوزیتی بر پایه PU/PVA200-40..... 93
- شکل 4-26: مقایسه عملکرد غشاهای نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل)/سیلیکا تهیه شده در این پروژه در جداسازی CO₂/CH₄..... 94
- شکل 4-27: مقایسه عملکرد غشاهای نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل)/سیلیکا تهیه شده در این پروژه در جداسازی CO₂/N₂..... 94

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول 2-1: گروه‌های قطبی مسئول در جاذبه بین مولکولی	16
جدول 2-2: گروه‌های دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی	17
جدول 2-3: اثر جایگزینی زنجیر جانبی و زنجیر اصلی بر تراوش پذیری اکسیژن	17
جدول 2-4: اثر گروه عاملی بر تراوش پذیری اکسیژن در پلیمرهای وینیلی	18
جدول 2-5: مقادیر پارامتر بهمکنش در لاستیک طبیعی و حلال تولوئن	20
جدول 2-6: خواص فیزیکی چند گاز و بخار	21
جدول 2-7: تراوایی و گزینش‌پذیری ایده‌آل غشاهای نانو کامپوزیتی پلی ایمید پرشاخه/سیلیکا در 25 °C و 76 cmHg	44
جدول 4-1: نام و مشخصات غشاهای تهیه شده	60
جدول 4-2: اطلاعات استخراج شده حاصل از گراف‌های پراش پرتو ایکس غشاهای تهیه شده	64
جدول 4-3: اطلاعات حاصل از گراف‌های پراش پرتو ایکس حد پایین و بالای وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) خالص	65
جدول 4-4: خواص جداسازی گاز غشای پلی یورتان خالص و غشاهای آلیاژی پلی یورتان/ پلی (وینیل الکل) با وزن مولکولی متفاوت	67
جدول 4-5: میعان‌پذیری و قطر سینتیکی گازهای مورد مطالعه	67
جدول 4-6: اطلاعات استخراج شده حاصل از گراف‌های پراش پرتو ایکس پلیمرهای مورد مطالعه	78
جدول 4-7: خواص جداسازی گاز غشاهای آلیاژی بر پایه PU/PVA200	79
جدول 4-8: نام گذاری غشاهای نانو کامپوزیت ساخته شده	84
جدول 4-9: قله‌های جذب نمایان شده در آزمون FT-IR نانوذرات سیلیکا	84
جدول 4-10: اطلاعات استخراج شده حاصل از گراف‌های پراش پرتو ایکس غشاهای نانو کامپوزیت تهیه شده	88
جدول 4-11: خواص جداسازی گاز غشاهای نانو کامپوزیت تهیه شده	89

چکیده

این پژوهش شامل تهیه و مشخصه‌یابی غشا پلی‌یورتان، غشاهای آلیاژی پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل) و همچنین غشاهای نانو کامپوزیت پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل)/سیلیکا به منظور بررسی خواص جداسازی گاز می‌باشد. پلی‌یورتان توسط روش پلیمریزاسیون دو مرحله‌ای از مواد اولیه ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI)، پلی‌تترامتیلن گلاکول (PTMG) با وزن مولکولی 2000 گرم بر مول و 1،4-بوتان دی‌آمین (BDA) در نسبت مولی از دی‌ایزوسیانات:زنجر گسترده:پلی‌ال، 3:2:1 به منظور بدست آوردن ساختار مولکولی مورد نظر تهیه شد. یک گروه از پلی(وینیل الکل) با وزن مولکولی 15، 30، 60، 145 و 200 کیلو دالتون به منظور تهیه غشاهای آلیاژی پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل) انتخاب شدند. اثر وزن مولکولی پلی(وینیل الکل)، 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. در مرحله اول به منظور بررسی اثر وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) بر خواص جداسازی گاز غشاهای آلیاژی پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل)، تمامی آلیاژهای پلیمری در ترکیب درصد پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل)، 10:90 تهیه شدند. 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(وینیل الکل) به بستر پلی‌یورتان، جدایش فازی موجود بین قطعه سخت و نرم کاهش می‌یابد که ناشی از ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه OH پلی(وینیل الکل) و گروه N-H موجود در قطعه سخت پلی‌یورتان می‌باشد. نتایج بدست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که میزان بلورینگی آلیاژهای تهیه شده با افزایش وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) کاهش می‌یابد. تصاویر SEM تهیه شده نشان می‌دهد که آلیاژهای پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل)، آلیاژهای امتزاج ناپذیر سازگار بوده که با افزایش وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) سازگاری آن‌ها افزایش می‌یابد. نتایج آزمون عبور گازها از غشاهای تهیه شده نشان می‌دهد که با افزایش وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) در آلیاژهای تهیه شده، تراوایی همه گازها کاهش و گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد. در ادامه، پلی(وینیل الکل) با وزن مولکولی 200 کیلو دالتون به منظور بررسی اثر ترکیب درصد آلیاژ بر خواص جداسازی گاز انتخاب و غشاهای آلیاژی هدف در ترکیب درصدهای متفاوت تهیه شد و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون FT-IR نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پلی(وینیل الکل) در غشاهای تهیه شده، جدایش فازی بین قطعه سخت و نرم پلی‌یورتان کاهش می‌یابد. تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پلی(وینیل الکل) همگنی نمونه‌ها و همچنین مشخصه شکست ترد در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. نتایج عبور گازها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پلی(وینیل الکل) در غشاهای آلیاژی، تراوایی گازها کاهش و گزینش‌پذیری 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(وینیل الکل)/سیلیکا بر پایه غشاهای آلیاژی حاوی نسبت‌های 10:90 و 60:40 از پلی‌یورتان/پلی(وینیل الکل) 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 2/5 تا 20 درصد وزنی) در غشاهای آلیاژی منجر به کاهش تراوایی گازها و افزایش گزینش‌پذیری از مقدار 32/6 مربوط به غشای آلیاژی خالص بر پایه PU/PVA200-10 به مقدار 45 مربوط به غشای نانو کامپوزیتی حاوی 20 درصد وزنی نانو ذرات سیلیکا شد.

کلمات کلیدی: غشای چگال، غشای آلیاژی، غشای نانو کامپوزیت، پلی‌یورتان، پلی(وینیل الکل)، نانو سیلیکا، جداسازی گاز

فصل اول

مقدمه

1-1- جداسازی گازها و فناوری غشایی

امروزه بسیاری از مسائل از جمله مسائل زیست محیطی و محافظت از جو کره زمین در برابر آلوده کننده‌های گازی، منجر به تلاش فراوانی از سوی پژوهشگران به منظور جداسازی آلاینده‌های گازی خروجی از واحدهای صنعتی با استفاده از روش‌های مختلف شده است. فناوری غشایی نیز یکی از این روش‌ها است که در سال‌های اخیر به دلیل مصرف انرژی کمتر و اطمینان عملکردی بالاتر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تأمین دو گاز پرمصرف صنعتی (اکسیژن و نیتروژن) از بزرگ‌ترین منبع طبیعی موجود یعنی هوای محیط، یکی از متداول‌ترین فرایندهایی است که توسعه سامانه‌های جداسازی گازی (غشایی و غیرغشایی) به منظور آن صورت گرفته است. امروزه نیز این فرایند (تفکیک هوا به اجزاء سازنده آن) اصلی‌ترین فرایندی است که سامانه‌های غشایی در آن و در ابعاد صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد [1].

جدیدترین کاربردهای غشا در زمینه جداسازی بخارات هیدروکربنی از هیدروژن در پالایشگاه‌ها، کنترل نقطه شبنم هیدروکربن‌ها در گاز طبیعی و همچنین کنترل عدد متان سوخت‌های گازی مورد استفاده توربین‌های گازی می‌باشد [1].

مسائلی جدید که در زمینه دستیابی به هوای پاک در اواخر دهه 80 در آلمان و در سال‌های 1990 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 [1].

1-2- تعریف غشا

غشا مانع نازک و نیمه تراوایی است که بین دو فاز (مخلوطی از اجزاء) قرار می‌گیرد و گونه‌ها را به واسطه تفاوت در نیروی محرکه (اختلاف پتانسیل شیمیایی) آنها، از یکدیگر جدا می‌کند. از مشخصه‌های عملکردی یک غشا تراوایی¹ و گزینش‌پذیری² آن است. غشاها از مواد مختلفی مانند پلیمری، فلزی و سرامیکی ساخته می‌شود [1].

1-3- انتخاب پلیمر برای ساخت غشا

پتانسیل کاربری یک پلیمر به عنوان غشا در جداسازی، وابسته به میزان تراوش‌پذیری و گزینش‌پذیری آن می‌باشد. یعنی هر چه ضریب تراوش‌پذیری و گزینش‌پذیری پلیمر بیشتر باشد ارجح‌تر است. نتایج پژوهش‌های مختلف نشان دهنده آن است که عموماً با افزایش مقدار تراوش‌پذیری، گزینش‌پذیری پلیمر کاهش پیدا می‌کند. برای استفاده تجاری از غشاهای پلیمری در فرایندهای جداسازی، پلیمرهایی بیشتر مورد توجه می‌باشند که دارای تراوش-پذیری و گزینش‌پذیری بالایی برای ماده مورد نظر جهت جداسازی، باشند. هرچه گزینش‌پذیری پلیمر بیشتر باشد غشای کمتری جهت جداسازی مورد نیاز است و بنابراین سرمایه اولیه کمتری جهت نصب سیستم جداسازی صرف خواهد شد و از سویی دیگر هرچه تراوش‌پذیری پلیمر بیشتر باشد قدرت پمپ مورد نیاز جهت پمپاژ خوراک به غشا کمتر می‌شود و در نتیجه توان مصرفی سیستم جداسازی کاهش پیدا خواهد کرد و منجر به کاهش هزینه‌های جاری سیستم خواهد شد. به همین علت است که در سال‌های اخیر مطالعه و پژوهش پیرامون رفتار عبوردهی پلیمرها در مجامع علمی و صنایع مورد توجه قرار گرفته است [1].

فرآیندپذیری یکی دیگر از عوامل بسیار مهم در انتخاب پلیمر جهت ساخت غشاهای جداسازی گاز می‌باشد، زیرا امکان تشکیل یک لایه بسیار نازک جهت حصول به دبی گاز عبوری بالا ضروری است. به منظور تشکیل یک لایه بسیار نازک، حلالیت قابل قبول پلیمر در داخل حلال انتخابی لازم است [1].

پلیمرهایی که در جداسازی گازها به عنوان غشاهای غیرمتخلخل³ مورد استفاده قرار می‌گیرند را می‌توان به دو دسته لاستیکی و حالت شیشه‌ای طبقه‌بندی کرد.

مهمترین مشخصه برای یک عملیات غشایی موفق انتخاب غشا مناسب برای عملیات مورد نظر می‌باشد.

¹Permeability

²Selectivity

³ Non Porose Membrane

با توجه به اندازه مولکولی گازها، به منظور جداسازی گازهای با اندازه کوچک نظیر هیدروژن و نیتروژن نسبت به گازهایی 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 [1].

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 و 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 یکی از گزینه‌های مناسب جهت جداسازی گازهای قطبی و اسیدی محسوب می‌شود [1].

پلی (وینیل الکل) یک پلیمر حالت شیشه‌ای، آبدوست، قطبی، غیر سمی و زیست سازگار همراه با خواص عالی شکل‌دهی تشکیل فیلم می‌باشد. فیلم‌های پلی (وینیل الکل) دارای استحکام مکانیکی بالا، پتانسیل تخریب پایین، پایداری طولانی مدت در برابر pH و درجه حرارت می‌باشند. مطالعات انجام شده بر روی غشاهای پلی (وینیل الکل) نشان داده است که این پلیمر به علت دارا بودن گروه‌های قطبی هیدروکسیل بر روی ساختار خود از حلالیت مناسب نسبت به گازهای قطبی نظیر دی اکسید کربن برخوردار است و لذا گزینش پذیری غشا افزایش می‌یابد [2-12].

4-1- غشاهای آلیاژی

در دو دهه اخیر شناسایی مواد جدید برای فناوری غشایی و ریخت‌شناسی آن‌ها برای جداسازی صنعتی به صورت یک زمینه مهم پژوهشی در آمده است. مخلوط کردن پلیمرهای متفاوت به منظور بدست آوردن ماده غشایی با خواص برتر از مواد اولیه سازنده آن، به عنوان یک روش موثر برای بدست آوردن مشخصه‌های برتر جداسازی در مواد غشایی شناخته شده 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 گزینش پذیری جزء بستر، به عنوان جزء آلیاژ شونده استفاده می‌شود [13].

5-1- غشاهای نانو کامپوزیت

یکی از مهم‌ترین روش‌های عملی برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری مورد استفاده در جداسازی گاز به ویژه جداسازی دی اکسید کربن، ترکیب مواد غیر آلی با غشای پلیمری است. نتیجه آن ظهور غشاهای بستر مختلط¹ و نانوکامپوزیتی است که دستیابی به مشخصه‌های عملیاتی بهتر را، با نزدیک شدن و یا عبور از خط رابسون² فراهم می‌نمایند [14 و 15].

¹Mixed Matrix

²Robeson

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 [14 و 15].

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 (وینیل الکل) که پلیمری قطبی و سازگار با پلی‌یورتان می‌باشد، بهبود یابد. به منظور دستیابی به یک منطق درست و همچنین راه کاری 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.

1-6- پیکربندی پایان نامه

این پژوهش در پنج فصل تنظیم شده است. در فصل اول مروری کلی بر مطالب می‌شود، در فصل دوم مفاهیم مورد نیاز در حوزه جداسازی غشایی گازها به همراه پژوهش‌های انجام شده مرور می‌گردد. فصل سوم به معرفی مواد و تجهیزات مورد نیاز برای ساخت غشاها، توضیح روش کار و انجام آزمایش‌های تجربی اختصاص داده می‌شود و در فصل چهارم نتایج حاصل از آزمایش‌ها به همراه بحث بر روی این نتایج آورده می‌شود. نهایتاً در فصل پنجم نتیجه‌گیری به همراه جمع بندی نهایی ارائه می‌گردد.

فصل دوم

تنوری و مروری بر پژوهش‌ها

2-1- تاریخچه

شاید بتوان قدمتی صد ساله برای فرآیند جداسازی گازها توسط غشاها در نظر گرفت. اما استفاده گسترده از غشاها جهت جداسازی گاز در مقیاس صنعتی مختص سال‌های اخیر است. در سال 1831 نخستین مشاهده علمی مربوط به جداسازی گاز به وسیله غشا توسط محققى به نام میشل¹ در فیلادلفیا انجام گرفت. او مشاهده کرد، هنگامی که بالنی که از لاستیک طبیعی ساخته شده است را در برابر جریان‌های هوایی با ترکیب مختلف و سرعت‌های مختلف قرار می‌دهد، گاز هیدروژن نسبت به دیگر ترکیبات موجود در هوا سریع‌تر بالن را پر می‌کند. میشل بعدها متوجه شد که دی‌اکسید کربن بیشتر از دیگر گازها توسط لایه لاستیکی بالن جذب می‌شود. نهایتاً او به این نتیجه رسید که کشیده شدن لاستیک در اثر افزایش حجم باعث ایجاد تخلخل‌های بیشتری در لاستیک شده و در نتیجه منجر به نفوذ بیشتر دی‌اکسید کربن به درون بالن می‌شود.

¹J.K Mitchell