

بررسی عملکرد غشاهای متقارن و نامتقارن شبکه آمیخته Matrimid/MIL-53 در جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن از متان

فاطمه درستی^۱، محمد رضا امیدخواه^{۱*}، رضا عابدینی^۲

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بابل، بابل، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۱۰ دی ۹۲ دریافت پس از اصلاح: ۱۳ بهمن ۹۳ پذیرش نهایی: ۱۷ اسفند ۹۳	در این تحقیق به بررسی اثر ذرات MIL-53، بر خواص غشای ماتریمید در جداسازی دی‌اکسیدکربن/متان، پرداخته شده است. از MIL-53 که یک چارچوب آلی فلزی با حفراتی با ساختار ویژه بوده و گزینش‌پذیری قابل توجهی نسبت به گاز دی-اکسیدکربن دارد، به عنوان افزودنی استفاده شده است. به منظور بررسی ساختار غشاهای شبکه آمیخته با ترکیب درصدی مختلف از ذرات MIL-53، غشاهای مورد نظر به دو روش متقارن و نامتقارن ساخته شدند. ساختار مقطع عرضی غشاها با استفاده از تصاویر SEM مورد ارزیابی قرار گرفت و همچنین تراوایی هر یک از گازها سنجیده شد. تصاویر SEM نشان دادند که برهم‌کنش مناسبی بین ذره و پلیمر وجود داشته و ذرات از پراکندگی یکنواختی در شبکه پلیمری برخوردار بودند. نتایج آزمون تراوایی گاز در هر دو نوع غشای تهیه شده نشان داد که افزایش درصد وزنی MIL-53 موجب افزایش تراوایی و گزینش‌پذیری شده است. تراوایی گاز دی‌اکسیدکربن از GPU ۰/۰۵۶ در غشای پلیمری خالص متقارن به GPU ۰/۱۱۳ در غشای شبکه آمیخته متقارن حاوی ۱۵٪ وزنی از ذرات MIL-53 افزایش یافت. همچنین گزینش-پذیری دی‌اکسیدکربن/متان در غشاهای متقارن از رشد ۸۵ درصدی برخوردار بود و به ۵۱/۸ رسید. نتایج نشان دادند که متان و دی‌اکسیدکربن در غشاهای شبکه آمیخته نامتقارن از تراوایی بسیار بالاتر و در حدود ۱۰۰ برابر مقادیر متناظر در غشاهای متقارن برخوردار بودند.
کلمات کلیدی: غشای ماتریس مرکب جداسازی دی‌اکسیدکربن/متان ماتریمید تراوایی	
* عهده دار مکاتبات omidkhah@modares.ac.ir	حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

هنگام استفاده از پلیمرهای شیشه‌ای در ساخت غشاها، می‌باشد [۵]. عدم سازگاری مناسب بین زنجیره‌های پلیمری و ذرات غیرآلی منجر به ایجاد ساختارهای غیرایده‌آل در فصل مشترک دو فاز می‌شود که متداول‌ترین آن‌ها، تشکیل فضاهای خالی در اطراف ذره می‌باشد [۸-۶]. وجود این فضاهای خالی با اندازه‌های متفاوت می‌تواند اثرات متفاوتی بر تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای ساخته شده، داشته باشد. در اغلب موارد وجود این فضاهای خالی موجب عبور غیرگزینشی گازها از غشا شده که افزایش تراوایی و کاهش شدید گزینش‌پذیری را به دنبال دارد. به همین دلیل روش‌های متنوعی برای جلوگیری از ایجاد چنین ساختارهایی و با هدف افزایش سازگاری بین زنجیره‌های پلیمری و ذرات افزودنی، مورد ارزیابی قرار گرفته است [۹-۱۱].

چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs^۱)، ذرات جدیدی از نوع مواد غیرآلی متخلخل می‌باشند. این مواد به دلیل دارا بودن گروه‌های آلی در ساختار خود از سازگاری مناسبی با زنجیره‌های پلیمری برخوردارند و می‌توانند کیفیت فصل مشترک بین زنجیره‌های پلیمری و ذرات را افزایش داده و تا حد امکان از ایجاد حفرات غیرگزینشی ممانعت به عمل آورند [۱۴-۱۲]. در نتیجه استفاده از آن‌ها به عنوان فاز افزودنی در ساخت غشاهای شبکه آمیخته می‌تواند در بهبود عملکرد این غشاها بسیار موثر باشد [۱۷-۱۵]. علاوه بر این، MOFها دارای سطح ویژه بالا و تخلخل قابل کنترل می‌باشند و به عنوان جاذب، از گزینش‌پذیری قابل قبولی نسبت به یک یا چند گاز برخوردار می‌باشند [۱۷]. لذا دلایل فوق موجب شده است تا در پژوهش‌های اخیر، استفاده از این ذرات در ساخت غشاهای شبکه آمیخته و تأثیر آن‌ها بر عملکرد جداسازی غشاهای حاصله، مورد توجه قرار گیرد.

اردونز^۲ و همکارانش اثر ذرات ZIF-8 را بر عملکرد گاز تراوایی پلیمر ماتریمید بررسی کردند. آن‌ها این ذرات را تا حدود ۶۰ درصد وزنی به فاز پلیمر اضافه نمودند و تراوایی و گزینش‌پذیری را برای گازهای مختلف بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که افزایش ذرات تا ۴۰٪ وزنی منجر به افزایش تراوایی گازها شده ولی در درصد‌های وزنی بالاتر از ذرات، به دلیل تغییر مکانیزم جداسازی که به واسطه غالب بودن فاز پراکنده در شبکه پلیمری ایجاد گشت، کاهش تراوایی گازها اتفاق می‌افتاد. البته افزایش گزینش‌پذیری به همراه کاهش تراوایی در درصد‌های بالا از ذرات ZIF-8 دیده شد [۱۴].

استفاده از روش‌های نوین جداسازی در فرآیندهای شیمیایی، همواره از توجه ویژه‌ای برخوردار بوده است. از آنجایی که فرآیندهای جداسازی بخش عمده‌ای از فرآیندهای شیمیایی را تشکیل می‌دهند، بهبود این روش‌ها به منظور افزایش بازدهی، کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی و همچنین کاهش مصرف انرژی موضوع بسیاری از پژوهش‌های اخیر بوده است. در این میان استفاده از فناوری غشایی در جداسازی گازها بسیار مورد توجه قرار گرفته و نیازمند پژوهش و بررسی‌های بیشتری می‌باشد [۳-۱].

جداسازی گازهای اسیدی و ترش از گاز طبیعی، یکی از مراحل مهم پالایش گاز را تشکیل می‌دهد. گاز ترش حاوی مقادیری دی‌اکسیدکربن و سولفید هیدروژن بوده که منجر به خوردگی شدید لوله‌های انتقال و تجهیزات فرآیندی، افزایش حجم گاز انتقال یافته و به دنبال آن افزایش هزینه‌های انتقال می‌گردد. لذا جداسازی آن‌ها پس از تولید از میادین گازی الزامی می‌باشد [۴]. از آنجایی که متان بخش عمده‌ی گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد، استفاده از غشا در شیرین‌سازی گاز طبیعی که شامل جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان است، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی، مقابله با اثرات گلخانه‌ای ناشی از سوختن سوخت‌های فسیلی که گرم شدن کره زمین را به همراه دارد، بر اهمیت جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی می‌افزاید.

با توجه به موارد ذکر شده، در حال حاضر استفاده از غشاهای پلیمری در جداسازی گازها هدف بسیاری از پژوهش‌ها در حوزه فناوری غشایی می‌باشد. افزایش تراوایی و گزینش‌پذیری به همراه بهبود خواص غشاهای مورد استفاده، مهمترین اهداف پژوهش‌های انجام شده در این زمینه بوده است. یکی از روش‌های متداول برای رسیدن به اهداف ذکر شده، افزودن ذرات غیرآلی به شبکه پلیمری غشاها می‌باشد که غشاهای حاصل شده در این حالت را غشاهای شبکه آمیخته می‌نامند [۲]. ذرات افزودنی می‌توانند شامل مواد غیرمتخلخل نظیر نانوذرات TiO₂ یا SiO₂ و با هدف افزایش تراوایی غشاها باشند [۳] و یا ذرات متخلخلی مانند زئولیت‌ها و غربال‌های ملکولی کربنی را دربرگیرند که باعث افزایش گزینش‌پذیری غشاهای حاصله می‌شوند [۴].

ساختار فصل مشترک پلیمر/ذره از مهمترین عوامل موثر بر عملکرد جداسازی غشاهای شبکه آمیخته به خصوص در

^۱Metal Organic Frameworks^۲Ordenez

است. به عنوان مثال باسو^۸ و همکارانش غشای نامتقارن حاوی حاوی $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها ترکیبی از ماتریمید و پلی‌سولفون را به عنوان فاز پلیمری، مورد استفاده قرار دادند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به غشاهای ساخته شده حاکی از برهم‌کنش مناسب بین پلیمر و ذره بود. نتایج آزمایش تراوایی گازهای دی‌اکسید کربن و متان نشان دهنده بهبود مقادیر تراوایی هر یک از گازها و همچنین گزینش‌پذیری دی‌اکسید کربن/متان در غشاهای حاوی MOF نسبت به مقادیر متناظر در غشاهای پلیمری خالص بود [۲۰]. هدف از این تحقیق استفاده از ذرات MIL-53(AI) به عنوان فاز افزودنی در شبکه پلیمری ماتریمید است. ماتریمید از نوع پلیمرهای شیشه‌ای است که از خواص جداسازی ذاتی قابل توجهی نسبت به دی‌اکسید کربن برخوردار می‌باشد. MIL-53(AI) یک MOF با فرمول شیمیایی $\text{C}_8\text{H}_5\text{AlO}_5$ است. این ماده شامل زنجیره‌های نامحدودی از $\text{Al}_4(\text{OH})_2$ است که به وسیله گروه‌های دی‌کربوکسیلات به هم متصل می‌باشند. ویژگی خاص "تنفس" حفره‌ها در این MOF، در حضور مولکول‌های دی‌اکسید کربن، آن را به ماده‌ای مناسب برای جداسازی دی‌اکسید کربن تبدیل کرده است. به منظور مقایسه عملکرد غشاهای متقارن و نامتقارن، غشای شبکه آمیخته مورد نظر به هر دو صورت ساخته شد. در غشاهای نامتقارن از یک لایه PMHS^۹ به عنوان لایه پوشاننده و با هدف پر نمودن شکاف‌های احتمالی غشا بهره گرفته شد.

۲- مواد و دستگاه‌ها

Matrimid[®] 5218، به عنوان فاز پلیمری غشاهای شبکه آمیخته از شرکت Huntsman خریداری شد. ذرات MIL-53 به عنوان فاز افزودنی، N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) به عنوان حلال پلیمر، نرمال هگزان به عنوان حلال لایه پوشاننده، اتانول به عنوان ضدحلال و پلیمر PMHS به عنوان لایه پوشاننده غشاهای نامتقارن از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند.

۳- روش ساخت غشا

به منظور بررسی اثرات ناشی از حضور MOF و همچنین مقایسه ساختار غشاها در دو حالت متقارن و نامتقارن غشاها با ترکیب درصد ۰، ۵ و ۱۵ درصد وزنی از MOF در ماتریمید تعبیه و به دو صورت متقارن و نامتقارن ساخته شدند.

در پژوهش دیگری آدامز^۱ و همکارانش عملکرد غشای PVAc^۲/CuTPA را در جداسازی دی‌اکسید کربن/متان بررسی کردند. نتایج نشان داد که عملکرد غشاهای ساخته شده با افزودن CuTPA تا ۱۵٪ درصد وزنی بهبود یافت. در واقع در این غشاهای شبکه آمیخته، مقادیر تراوایی نسبت به غشای پلیمری خالص کاهش و گزینش‌پذیری دی‌اکسید کربن/متان افزایش یافت. این نتایج نشان دهنده سازگاری مناسب پلیمر و ذره در این غشا است [۱۲].

چن^۳ و همکارانش از MIL-53 به منظور بهبود خواص تراوایی پلیمر^۴ FDA-ODA 6 استفاده کردند. افزودن ۲۵٪ وزنی از ذرات MIL-53 به ماتریس پلیمری، گزینش‌پذیری دی‌اکسید کربن/متان را از ۴/۸ به ۵/۴۸ افزایش داد. نتایج آن‌ها نشان دهنده افزایش تراوایی هر دو گاز در غشای شبکه آمیخته نسبت به غشای پلیمری خالص بود [۱۷].

اما در کنار افزایش گزینش‌پذیری، افزایش تراوایی غشاها برای کاربردهای صنعتی بسیار با اهمیت است. ساخت غشاهای چند لایه و نامتقارن روشی مناسب برای رسیدن به این هدف می‌باشد. در استفاده از این نوع غشاها، قسمت عمده جداسازی در یک لایه بسیار نازک و در بالای غشا انجام می‌شود و لایه‌های زیرین از مقاومتی محسوسی در برابر عبور گاز برخوردار نمی‌باشند. بنابراین انتظار می‌رود که بدون تغییر در گزینش‌پذیری، تراوایی افزایش یابد [۱۸].

توانایی غشای نامتقارن PEGDa^۵/PEI^۶ در جداسازی گازها توسط سایمانی^۷ و همکارانش بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان داد که گزینش‌پذیری دی‌اکسید کربن/نیتروژن از ۲۳ در غشای پلیمری خالص PEI به ۴۸ در غشای شبکه آمیخته PEGDa/PEI حاوی ۶٪ وزنی PEG افزایش یافت. درحالی‌که گزینش‌پذیری در درصدهای بالاتر PEG کاهش یافت و در حالت ۸٪ وزنی به ۳۱ رسید. نتایج گزینش‌پذیری دی‌اکسید کربن/متان حاکی از روند متفاوتی بوده به طوری که با افزودن ۴٪ وزنی PEG گزینش‌پذیری از ۳۳ به ۲۵ کاهش یافت و در مقابل با افزودن PEG تا ۸٪ وزنی، مقدار گزینش-پذیری به ۵۴ رسید [۱۹].

تعداد پژوهش‌هایی که عملکرد غشاهای نامتقارن شبکه آمیخته حاوی انواع MOFها را ارزیابی کرده‌اند، محدود بوده

^۱Adamz

^۲Poly Vinyl Acetate

^۳Chen

^۴polyimide

^۵Poly ether imide

^۶Poly ethylene glycol diacrylate

^۷Saimani

^۸Basu

^۹Poly methyl hydrosiloxan

۴- مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری تراوایی

جهت مشاهده ساختار مقطع عرضی غشاهای و بررسی چگونگی توزیع ذرات افزودنی در شبکه ماتریسی پلیمر، از عکس‌برداری SEM با دستگاه CamScan مدل MV2300 استفاده شد. در ابتدا غشاهای مورد به منظور ترد شدن به مدت کوتاهی در نیتروژن مایع فرو برده شدند. پس از چند ثانیه غوطه‌وری در نیتروژن مایع، غشاها با یک اشاره و کمترین تنش ممکنه از مقطع عرضی برش خوردند. سپس نمونه‌های برش خورده بر روی پایه‌های استوانه‌ای قرار گرفته و پوششی از طلا بر روی آن‌ها قرار گرفت و برای عکس‌برداری آماده شدند.

آنالیز FTIR با هدف بررسی پیوندهای موجود در غشاهای ساخته شده به وسیله دستگاه Bruker Vertex 70 از ذرات MIL-53، غشای پلیمری خالص و غشای شبکه آمیخته حاوی ۱۵٪ وزنی از ذرات MIL-53 انجام گرفت.

تراوایی گازهای خالص دی‌اکسیدکربن و متان به همراه گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/متان اندازه‌گیری و محاسبه شد. تراوایی گازهای خالص به کمک سامانه حجم ثابت اندازه‌گیری شد. فشار سمت خوراک و دمای سیستم بر روی ۳ bar و ۳۵ °C تنظیم شد. از سلول غشایی تخت و مدور، متشکل از دو بخش فولاد زنگ نزن (AISI 316) و با سطح مؤثر $11/34 \text{ cm}^2$ استفاده شد. گاز مورد نظر از مخزن با خلوص بالایی برابر با ۹۹/۹۹٪ وارد سامانه شده و از سلول غشایی عبور کرده و وارد محفظه‌ای با حجم 110 cm^3 شد. به کمک یک حسگر فشار با دقت ۱mbar، تغییرات فشار گاز تراوش یافته نسبت به زمان، در رایانه ثبت شد. در نهایت مقادیر تراوایی هر یک از گازها با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$Permeability(GPU) = \frac{273.15 \times 10^6 V}{760 \times 76 ATP_0} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (1)$$

در رابطه فوق P تراوایی گاز، V حجم محفظه (cm^3)، A مساحت سطح غشا (cm^2)، T دمای آزمایش (K)، P_0 فشار خوراک گازی به سامانه (Psia) و dP/dt نیز شیب تغییرات فشار گاز تراوا بر حسب زمان است.

از تقسیم تراوایی گازهای خالص بر هم طبق رابطه‌ی زیر، گزینش‌پذیری ایده‌آل بدست می‌آید:

$$Selectivity = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}} \quad (2)$$

برای ساخت غشاهای متقارن ابتدا مقدار مورد نظر از MIL-53 در حلال NMP پراکنده شد. به منظور پراکندگی خوب ذرات در NMP، مخلوط مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس مقدار مورد نظر از پلیمر ماتریمید به مخلوط اضافه شد. برای اطمینان از نشستن لایه‌ای از پلیمر بر روی ذرات MIL-53، ابتدا ۱۰٪ از پلیمر به مخلوط اولیه اضافه شد و بعد از ۴ ساعت و حل شدن کامل مقادیر اولیه پلیمر، باقی ماتریمید به مخلوط اضافه شد. کلیه مواد به مدت ۲۴ ساعت ترکیب شدند. به منظور حصول اطمینان از خروج کلیه حباب‌های تشکیل شده در حین فرآیند اختلاط، محلول حاصله به مدت ۴ ساعت در حالت سکون نگاه داشته شد. در مرحله بعد، محلول پلیمری با ضخامت ۱۰۰ میکرون بر روی صفحه شیشه‌ای ریخته‌گری شد. غشاهای ریخته‌گری شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C در آون خلاء خشک شدند تا غشاهای شبکه آمیخته متقارن با تبخیر حلال شکل گیرند. سپس به منظور تبخیر کلیه حلال موجود، غشاهای حاصله به مدت ۱۲ ساعت در آون خلاء و در معرض حرارت با دمای ۱۰۰°C قرار گرفتند.

به منظور ساخت غشای دو لایه نامتقارن ابتدا مقدار مورد نظر از ذرات MIL-53 به حلال NMP اضافه گشت. بعد از ۲۴ ساعت مخلوط شدن، ۱۰٪ از پلیمر ماتریمید به مخلوط اضافه شد تا فرآیند "پر شدن" انجام شده و لایه‌ای از پلیمر بر سطح ذرات بنشیند. بعد از ۴ ساعت و حل شدن کامل مقادیر اولیه پلیمر، باقی ماتریمید به مخلوط اضافه شد. کلیه مواد به مدت ۲۴ ساعت ترکیب شدند. در مرحله بعد، مخلوط برای ۴ ساعت در دمای اتاق حباب‌گیری شده و سپس بر روی شیشه ریخته‌گری شد. به منظور تشکیل لایه گزینش‌پذیر، غشاها به مدت ۲ دقیقه در آون با دمای ۵۰°C قرار گرفتند. سپس لایه‌های ریخته‌گری شده در حمام آب به عنوان ضدحلال غوطه‌ور شدند تا جایگزینی حلال/ضدحلال انجام گیرد. به منظور اطمینان از جایگزینی کامل حلال/ضدحلال، بعد از ۱۲ ساعت غوطه‌وری در آب، غشاهای شکل گرفته شده به مدت ۳۰ دقیقه در حمامی از اتانول و بعد از آن به مدت ۲۴ ساعت در حمامی از نرمال هگزان قرار گرفتند. سپس غشاها در دمای اتاق خشک شدند. به منظور پوشاندن حفرات و شکاف‌های سطحی احتمالی، محلول سیلیکون و نرمال هگزان ساخته شد و محلول حاصله بر سطح غشا ریخته و در نهایت در دمای ۸۰°C خشک شد.

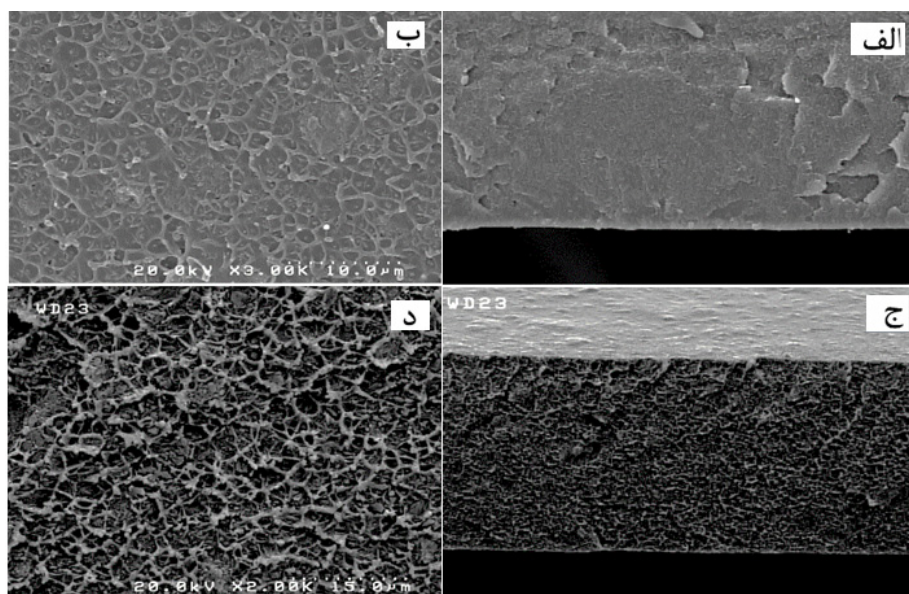
۵- نتایج و بحث

۵-۱- ساختار غشاها

کیفیت پخش ذرات افزودنی در شبکه غشاها به وسیله عکس‌برداری با میکروسکوپ الکترونی سنجیده شد. شکل (۱) تصاویر SEM مقطع عرضی غشاهای شبکه آمیخته متقارن و شکل (۲) تصاویر غشاهای نامتقارن را نشان می‌دهد.

شکل (۱) نشان می‌دهد که غشاهای متقارن ساختاری یکنواخت و متراکم دارند. ذرات به خوبی در شبکه پلیمری غشاها پراکنده شده‌اند و تجمع قابل توجهی از ذرات به خصوص در درصدهای پایین‌تر از آن‌ها دیده نمی‌شود. علاوه بر این به دلیل وجود پل‌های آلی در سطح ذرات MIL-53، سازگاری خوبی بین ذرات و پلیمر وجود داشته و فصل مشترک کیفیت نسبتاً خوبی دارد. ساختار شبکه‌ای تصاویر SEM در غشاهای متقارن، این کیفیت را اثبات می‌کند. فضاهای خالی غیرگزینشی یا سایر ساختارهای نامطلوب در این غشاها دیده نمی‌شود. اما غشاهای شبکه آمیخته نامتقارن ساخته شده، ساختار کاملاً متفاوتی دارند. این غشاها حفرات انگشتی دارند و اندازه حفرات از انتها به سمت بالای غشا کاهش می‌یابد. یک لایه بسیار نازک، چگال و متراکم در قسمت بالایی غشا تشکیل شده است. این قسمت در واقع لایه گزینش‌پذیر غشا است که بخش عمده جداسازی در آن انجام می‌شود. نکته دیگر در شکل (۲)، تخلخل و ضخامت بیشتر

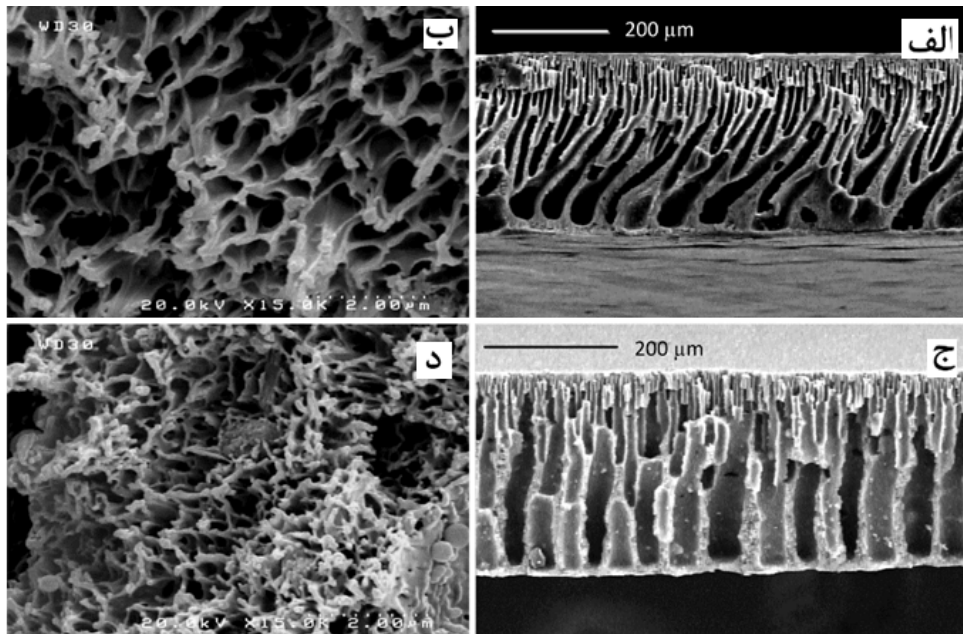
غشای نامتقارن حاوی ۱۵٪ وزنی نسبت به غشای نامتقارن حاوی ۵٪ وزنی از ذرات MIL-53 است. فرآیند تشکیل غشای متخلخل در حمام انعقاد، ترسیب است. در طی ترسیب که به علت عدم امتزاج‌پذیری پلیمر و آب رخ می‌دهد، ضخامت لایه ریخته‌گری شده به مرور کاهش می‌یابد. با نفوذ آب، زنجیره‌های پلیمری موجود در همسایگی قطرات آب نفوذ کرده، به اطراف پس زده شده و تراکم آن‌ها افزایش می‌یابد. این روند تا شکل-گیری نهایی غشا ادامه می‌یابد [۲۱]. هرچه فرآیند ترسیب طولانی‌تر باشد، ضخامت لایه بیشتر کاهش یافته و در نتیجه، جرم پلیمر موجود در واحد حجم آن افزایش می‌یابد و این بدان معناست که غشای نهایی از تخلخل کمتری برخوردار خواهد بود. متخلخل‌تر شدن و افزایش ضخامت غشا را می‌توان به احتمال بودن خواص ضدحلالی MIL-53 نسبت داد. لذا با افزایش غلظت MIL-53 در لایه غوطه‌ور شده، به مقدار آب کمتری جهت شکل‌گیری غشا (توقف فرآیند ترسیب) احتیاج است و این بدان معناست که غشای نهایی از ضخامت بیشتر و در نتیجه، از حفرات بزرگتری برخوردار خواهد بود که اشاره شد به منظور پوشاندن حفرات و شکاف‌های احتمالی تشکیل شده در سطح غشا، لایه‌ای از پلیمر PMHS بر روی سطح غشا نشاندن شد. این لایه تنها به عنوان پوشاننده عمل کرده و نقشی در جداسازی ندارد.



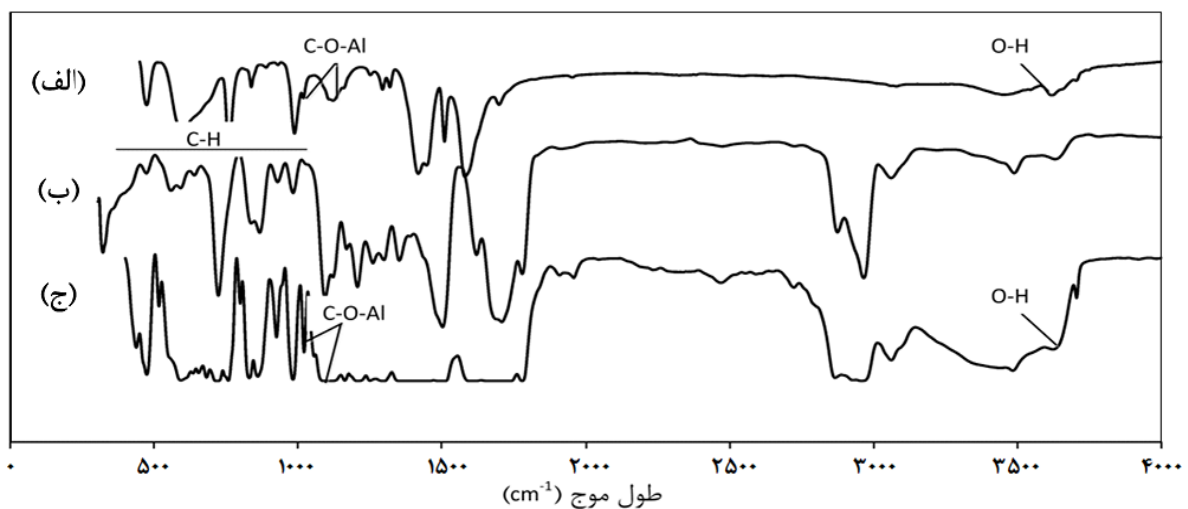
شکل (۱) تصاویر SEM مقطع غشاهای متقارن شبکه آمیخته:

(الف) و (ب) غشای شبکه آمیخته حاوی ۵٪ وزنی MIL-53،

(ج) و (د) غشای شبکه آمیخته حاوی ۱۵٪ وزنی MIL-53



شکل (۲) تصاویر SEM مقطع غشاهای نامتقارن شبکه آمیخته: (الف) و (ب) غشای شبکه آمیخته حاوی ۵٪ وزنی MIL-53، (ج) و (د) غشای شبکه آمیخته حاوی ۱۵٪ وزنی MIL-53



شکل (۳) نتایج آنالیز FTIR: (الف) ذرات MIL-53، (ب) غشای پلیمری خالص، (ج) غشای شبکه آمیخته حاوی ۱۵٪ وزنی MIL-53

نیز وجود دارند. گروه OH موجب ایجاد برهم‌کنش قوی با مولکول دی‌اکسیدکربن شده که در بخش بعد به تفصیل توضیح داده خواهد شد [۲۲].
کلیه پیک‌های غشای پلیمری خالص با اندکی جابه‌جایی در غشای شبکه آمیخته نیز دیده می‌شود که این نتیجه می‌تواند برهم‌کنش مناسب پلیمر و ذره را ثابت کند.

۵-۲- تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای

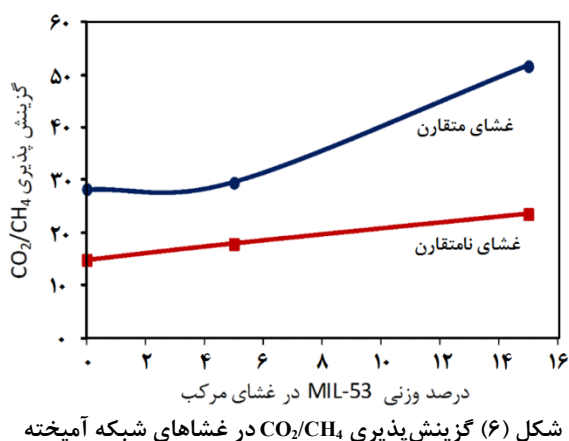
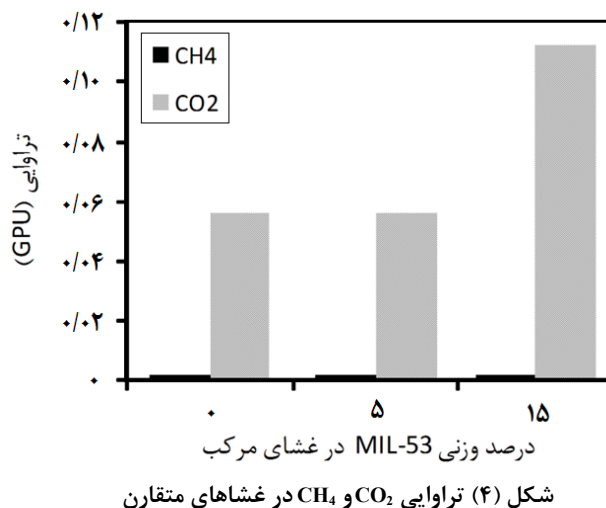
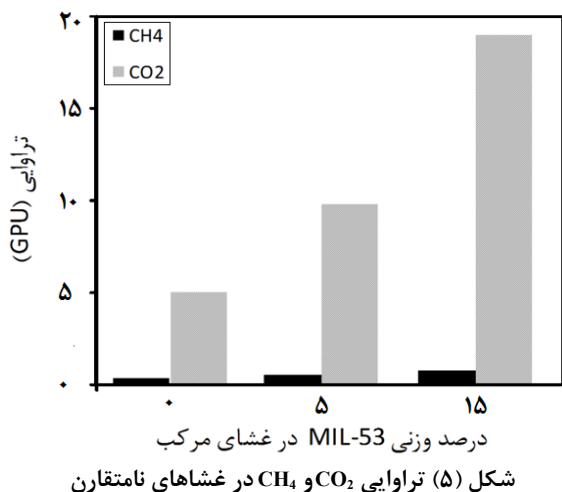
مقادیر تراوایی هر دو گاز به همراه گزینش‌پذیری ایده‌آل دی‌اکسیدکربن/متان برای تمامی غشاهای ساخته شده در جدول (۱) آورده شده است.

تصاویر SEM از غشاهای نامتقارن نیز تأیید کننده توزیع یکنواخت ذرات MOF در ماتریس پلیمری می‌باشد.
به منظور بررسی پیوندهای موجود در غشاهای ساخته شده از آنالیز FTIR استفاده شد که نتایج آن در شکل (۳) نشان داده شده است.

مهمترین پیک در غشای شبکه آمیخته حاوی MIL-53 در طول موج ۱۱۱۴ و 1021 cm^{-1} است که مربوط به پیوند اکسید آلومینیوم می‌باشد [۲۲]. این پیک در ذرات MIL-53 نیز در طول موج ۱۱۲۹ و 1019 cm^{-1} دیده می‌شود. پیک‌های 3450 و 3617 cm^{-1} در نمودار ذرات MIL-53، مربوط به گروه OH بوده که با اندکی جابه‌جایی در غشای شبکه آمیخته

جدول (۱) تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای ساخته شده

گزینش‌پذیری CO_2/CH_4		تراوایی گاز دی‌اکسیدکربن (GPU)		تراوایی گاز متان (GPU)		درصد وزنی ذرات MIL-53
غشای نامتقارن	غشای متقارن	غشای نامتقارن	غشای متقارن	غشای نامتقارن	غشای متقارن	
۱۴/۸	۲۸/۲	۵/۰۷	۰/۰۵۶	۰/۳۴۲	۰/۰۰۲۲	۰
۱۸/۰	۲۹/۶	۹/۸۱	۰/۰۵۷	۰/۵۴۶	۰/۰۰۱۹	۵
۲۳/۶	۵۱/۸	۱۹/۰۰	۰/۱۱۳	۰/۸۰۴	۰/۰۰۲۲	۱۵



شکل (۴) تراوایی هر یک از گازها در غشاهای متقارن با ترکیب درصدی مختلف از MOF و شکل (۵) نتایج تراوایی در غشاهای نامتقارن را نشان می‌دهد.

معمولاً تراوایی غشاهای متقارن بر حسب Barrer و تراوایی غشاهای نامتقارن بر حسب GPU گزارش می‌شود. از آنجایی که یکی از اهداف این مقاله، مقایسه نتایج تراوایی و گزینش‌پذیری در غشاهای متقارن و نامتقارن است و تراوایی گازها در همه غشاها باید با واحد مشابهی بیان شود، لذا تراوایی غشاهای متقارن نیز به GPU گزارش شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده، در هر دو نوع از غشاهای ساخته شده (مقارن و نامتقارن)، تراوایی گازها با افزایش درصد وزنی ذرات MIL-53 در شبکه پلیمری افزایش می‌یابد. از آنجایی که این افزایش تراوایی در مورد دی‌اکسیدکربن بسیار بیشتر از متان است، گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/متان نیز نسبت به غشای پلیمری خالص افزایش قابل توجهی داشته است (شکل (۶)).

افزایش تراوایی غشاها به ازای افزودن ذرات MIL-53 ممکن است به دلیل افزایش حجم‌های آزاد پلیمر باشد که به دلیل حضور ذرات MIL-53 در شبکه و زنجیره پلیمری ایجاد می‌شود. علاوه بر این، ویژگی منحصر به فرد MIL-53 که به آن اثر "تنفس" گفته می‌شود، دلیل دیگری بر بیشتر بودن تراوایی دی‌اکسیدکربن در غشاهای حاوی MIL-53 است.

اندازه حفرات این ذره قابلیت تغییر دارند به گونه‌ای که در برابر مولکول‌های گاز دی‌اکسیدکربن، به حالت بسته در آمده و میزان برخورد و جذب این مولکول‌های گازی با دیواره حفرات افزایش می‌یابد. در واقع برهم‌کنش قوی چهار قطبی لحظه‌ای مولکول دی‌اکسیدکربن با گروه O-H در دیواره حفرات این ذرات، باعث جذب و نفوذ بیشتر این گاز می‌شود. در مقابل، مولکول‌های گاز متان چنین برهم‌کنشی با این MOF نداشته و در نتیجه گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد. همچنین بیشتر بودن انرژی جذب دی‌اکسیدکربن (۳۵ KJ/mol) نسبت به متان (۱۷ KJ/mol) به وسیله ذرات MIL-53 نیز این پدیده را تأیید می‌کند [۲۲].

۶- نتیجه‌گیری

غشاهای شبکه آمیخته Matrimid/MIL-53 با ساختار متقارن و نامتقارن و با ترکیب درصدی وزنی مختلف از ذرات MOF به روش تغییر فاز ساخته شدند. وجود پل‌های آلی در MIL-53 باعث افزایش چسبندگی و سازگاری بین ذرات و پلیمر در غشای شبکه آمیخته شده و در نتیجه غشاهای حاصله از فصل مشترک پلیمر/ذره مناسب و تا حد امکان عاری از فضاهای خالی برخوردار بودند. تراوایی دی‌اکسیدکربن و متان و همچنین گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/متان در غشاهای شبکه آمیخته نسبت به غشاهای پلیمری خالص افزایش یافت که به دلیل افزایش حجم‌های آزاد پلیمر در نتیجه مزاحمت ذرات و همچنین برهم‌کنش حفرات MOF با گاز دی‌اکسیدکربن بوده است. ویژگی‌های جداسازی غشای نامتقارن شبکه آمیخته حاصله نیز نسبت به غشای پلیمری خالص بهبود یافت. علاوه بر این به دلیل کاهش ضخامت لایه گزینش‌پذیر در این نوع غشاها، تراوایی گازها به نسبت غشاهای متقارن افزایش قابل توجهی داشت.

مراجع

- [1] Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu and R. Wang (2013) "Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 84-107.
- [2] P.S. Goh, A.F. Ismail, S.M. Sanip and M. Aziz (2011) "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation", *Separation and Purification Technology*, 81, 243-264.
- [3] R. Abedini, S.M. Mousavi, and R. Aminzadeh (2011) "A novel cellulose acetate (CA) membrane using TiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and permeation study", *Desalination*, 277, 40-45.
- [4] F. Dorosti, M.R. Omidkhan, M.Z. Pedram, and F. Moghadam (2011) "Fabrication and characterization of polysulfone/polyimide-zeolite mixed matrix membrane for gas separation", *Chemical Engineering Journal*, 171, 1469-1476.
- [5] R. Abedini, M. Omidkhan, and F. Dorosti (2014) "CO₂/CH₄ separation by a mixed matrix membrane of polymethylpentene/MIL-53 particles", *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 27, 337-351.
- [6] T.W. Pechar, S. Kim, B. Vaughan, E. Marand, M. Tsapatsis, H.K. Jeong and C.J. Cornelius (2006) "Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations", *Journal of Membrane Science*, 277, 195-202.

افزایش گزینش‌پذیری با افزایش درصد وزنی ذرات در ساختار شبکه‌ای غشا، نشان‌دهنده برهم‌کنش مناسب بین ذره و پلیمر است که پوشیده شدن مناسب ذرات MIL-53 به وسیله لایه‌ای از پلیمر را تأیید می‌کند. در واقع حضور پل‌های آلی کربوکسیلات در سطح ذرات MIL-53 دلیل اصلی سازگاری خوب این ذره با پلیمر ماتریمید است.

همان‌طور که در جدول (۱) آورده شده است، تراوایی در غشاهای نامتقارن بسیار بیشتر از غشاهای متقارن است. به طور میانگین، تراوایی هر دو گاز در غشاهای نامتقارن، حدود ۱۰۰ مرتبه بیشتر از مقادیر متناظر در غشاهای متقارن است. این نتیجه به دلیل کاهش ضخامت لایه گزینش‌پذیر، در غشاهای نامتقارن می‌باشد. از آنجایی که بخش عمده ضخامت غشاهای نامتقارن، کاملاً متخلخل بوده و از مقاومت بسیار کمی در برابر عبور گاز برخوردار است، تراوایی گازها در این غشاها بیشتر بوده است. در غشاهای نامتقارن جداسازی گازها در لایه‌ای با ضخامت تقریبی ۱ تا ۴ میکرومتر انجام می‌شود درحالی‌که این ضخامت در غشاهای متقارن، بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرومتر است.

برخلاف تراوایی بیشتر گازها در غشاهای نامتقارن، گزینش‌پذیری این غشاها در مقایسه با غشاهای متقارن در حدود ۵۰٪ کمتر است. این کاهش گزینش‌پذیری می‌تواند به دلیل وجود شکاف در سطح لایه نازک گزینش‌پذیر، در غشاهای نامتقارن باشد. در درصدی بالاتر از MIL-53، میزان کاهش گزینش‌پذیری قابل توجه‌تر است به‌گونه‌ای که مقدار گزینش‌پذیری در غشای حاوی ۱۵٪ وزنی MIL-53، از ۵۱/۸ در غشای متقارن به ۲۳/۶ در غشای نامتقارن کاهش یافته است. در واقع در درصدی بالاتر از ذرات MIL-53، تعداد فصل مشترک‌های پلیمر و ذره افزایش یافته و احتمال تجمع ذرات به خصوص در لایه نازک چگال و گزینش‌پذیر، افزایش می‌یابد. در نتیجه شکاف‌هایی در سطح غشا ایجاد شده که کاملاً با لایه سیلیکونی پوشیده نخواهد شد و در نهایت موجب کاهش گزینش‌پذیری می‌شود. البته باید توجه داشت که در غشاهای نامتقارن نسبت به غشاهای متقارن، میزان افزایش تراوایی بسیار بیشتر از کاهش گزینش‌پذیری بوده است. همچنین غشاهای ساخته شده به صورت نامتقارن، به دلیل بالا بودن میزان عبوردهی گاز، غشاهای مناسب‌تری برای صنعتی شدن می‌باشند.

- [16] R. Abedini, M. Omidkhah, and F. Dorosti (2014) "Highly permeable poly (4-methyl-1-pentene)/NH₂-MIL-53 (Al) mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation", *RSC Advances*, 4, 36522-36537.
- [17] X.Y. Chen, H.V. Thang, D. Rodrigue and S. Kaliaguine (2012) "Amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework in polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 6895-6906.
- [18] T.S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li and S. Kulprathipanja (2007) "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", *Progress in Polymer Science*, 32, 483-507.
- [19] S. Saimani, M.M. Dal-Cin, A. Kumar and D.M. Kingston (2010) "Separation performance of asymmetric membranes based on PEGDa/PEI semi-interpenetrating polymer network in pure and binary gas mixtures of CO₂, N₂ and CH₄", *Journal of Membrane Science*, 362, 353-359.
- [20] S. Basu, A.C. Odena and I.F.J. Vankelecom (2010) "Asymmetric Matrimid[®]/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations", *Journal of Membrane Science*, 362, 478-487.
- [21] R. Abedini, S.M. Mousavi, and R. Aminzadeh (2012) "Effect of sonochemical synthesized TiO₂ nanoparticles and coagulation bath temperature on morphology, thermal stability and pure water flux of asymmetric cellulose acetate nanocomposite membranes prepared via phase inversion method", *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 18, 385-398.
- [22] V. Finsy, L. Maa, L. Alaerts, D.E. Vos, G.V. Baron, and J.F.M. Denayer (2009) "Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework", *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 221-227.
- [7] A.M.W. Hillock, S.J. Miller and W.J. Koros (2008) "Cross linked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: Effects of sieve surface modification", *Journal of Membrane Science*, 314, 193-199.
- [8] T.W. Pechar, M. Tsapatsis, E. Marand and R. Davis (2002) "Preparation and characterization of a glassy fluorinated polyimide zeolite-mixed matrix membrane", *Desalination*, 146, 3-9.
- [9] C.C. Hu, T.C. Liu, K.R. Lee, R.C. Ruaan and J.Y. Lai (2006) "Zeolite-filled PMMA composite membranes: influence of coupling agent addition on gas separation properties", *Desalination*, 193, 14-24.
- [10] D. Sen, H. Kalıpçılar and L. Yılmaz (2007) "Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes", *Journal of Membrane Science*, 303, 194-203.
- [11] A.L. Khan, A.C. Odena, B. GutiÁrrez, C. Minguillán and I.F.J. Vankelecom (2010) "Hydrogen separation and purification using polysulfone acrylate-zeolite mixed matrix membranes", *Journal of Membrane Science*, 350, 340-346.
- [12] R. Adams, C. Carson, J. Ward, R. Tannenbaum and W. Koros (2010) "Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations", *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, 13-20.
- [13] R. Abedini, M. Omidkhah, and F. dorosti (2014) "Hydrogen separation and purification with poly (4-methyl-1-pentyne)/MIL 53 mixed matrix membrane based on reverse selectivity ", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 7897-7909.
- [14] M.J.C. Ordonez, K.J. Balkus, J.P Ferraris and I.H. Musselman (2010) "Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid[®] mixed-matrix membranes", *Journal of Membrane Science*, 361, 28-37.
- [15] F. Dorosti, M. Omidkhah, and R. Abedini (2014) "Fabrication and characterization of Matrimid/MIL-53 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation", *Chemical Engineering Research & Design*, 92, 2439-2448.

The evaluation of symmetric and asymmetric Matrimid/MIL-53 mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation

Fatereh Dorosti¹, Mohammadreza Omidkhah^{1,*}, Reza Abedini²

1. Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Babol University of Technology, Babol, Iran

ABSTRACT

In this study, the effect of MIL-53 particles on CO₂/CH₄ separation of Matrimid was investigated. MIL-53 used as an additive due to its especial pore structure and considerable selectivity respect to CO₂. For the purpose of mixed matrix membrane structure with different weight percent of MIL-53 on CO₂/CH₄ separation, membranes fabricated with symmetric and asymmetric structure. Morphology of membranes studied with cross sectional SEM images and a performance of membranes in gas separation evaluated through permeability measurement. SEM images showed that a proper compatibility between particles and polymer along with proper dispersion of particles within polymer matrix were achieved. Results from gas permeation test demonstrated that increasing in weight percent of MIL-53 in membranes led to the permeability and selectivity enhancement. Moreover, permeability results showed that the CO₂ permeability was increased from 0.056 GPU in neat symmetric membrane up to 0.113 GPU in mixed matrix membrane that containing 15 wt. % of MIL-53 particles. CO₂/CH₄ selectivity also increased 85% compared to neat membrane and reached to 51.8. In addition, permeability results illustrated that the gases permeability in asymmetric membranes was 100 times higher than those in symmetric membranes.

ARTICLE INFO

Article history:
Received: Dec. 31, 2013
Revised: Feb. 13, 2015
Accepted: March 8, 2015

Key words:
Mixed matrix membranes
CO₂/CH₄ separation
Matrimid
Metal organic framework
Permeability

All right reserved.

* Corresponding author
omidkhah@modares.ac.ir