نشریه علوم و مهندسی جداسازی
دوره چهارم، شماره اول، سال ۱۳۹۱، صفحه ۶۹ تا ۷۵

Journal of Separation Science and Engineering
Vol. 4, No. 1, pp. 69-75

ساخت لایه‌های نازک غشایی کوپلیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی و ارزیابی عملکرد آنها در جداسازی CO_2 از N_2 و CH_4

یاسر بیات[۱]، علی‌اکبر بابالو*[۲]، رضا علیزاده[۳]

۱. کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز- مرکز تحقیقات مواد نانوساختار(ybsh65@gmail.com)
۲. استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز- مرکز تحقیقات مواد نانوساختار(a.babaluo@sut.ac.ir)
۳. استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز- مرکز تحقیقات محیط زیست(a.alizadeh@sut.ac.ir)

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۲۰ اسفند ۹۰
دریافت پس از اصلاح: ۲۵ تیر ۹۱
پذیرش نهایی: ۳۰ تیر ۹۱

کلمات کلیدی:
غشاهای هیبریدی
کوپلیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر
پایه‌های سرامیکی اصلاح شده
جداسازی گازها

* عهده‌دار مکاتبات

چکیده

در این تحقیق، ابتدا لایه‌های نازک غشایی از جنس کوپلیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر روی پایه‌های سرامیکی نانوکامپوزیتی کشیده شد. سپس عملکرد این غشاها برای جداسازی CO_2 از CH_4 و N_2 مورد ارزیابی قرار گرفت. برای جداسازی CO_2 از CH_4 میزان انتخابگری غشا در فشارهای کمتر از ۳/۵bar بسیار بالا و در فشارهای بالاتر بین ۲۵-۲۰ به دست آمد. همچنین انتخابگری این غشاها برای جداسازی CO_2 از N_2 در کل محدوده فشار مورد آزمون (۹bar-۱) بسیار بالا بود. علاوه بر این، با توجه به نازک بودن لایه های غشایی ساخته شده، عبوردهی غشاهای حاصل در نوع خود بسیار مناسب (تقریبا ۵GPU برای CO_2) بوده طوریکه این غشاها می‌توانند به عنوان گزینه‌ای مناسب برای حذف گازهای اسیدی از جریان‌های گازی (گازطبیعی) در صنعت گاز کشور مطرح شوند.

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

وجود منابع عظیم گاز در کشور و نقش رو به رشد آن در فرایندهای مختلف مانند تولید برق، انرژی حرارتی و سوخت باعث توجه مضاعف به این ماده می‌گردد. از سوی دیگر صادرات این ماده و میعانات همراه آن نقش مهمی را در اقتصاد ایران ایفا می‌کند. گاز طبیعی شامل ناخالصی‌هایی نظیر CO_2 و H_2S است که به دلایل متعدد باید قبل از مصرف، جدا شوند. در حالت کلی حذف گازهای اسیدی به دلایل متنوعی انجام می‌شود که کاهش حجم برای انتقال در خط لوله، کاهش خوردگی موقع انتقال و توزیع گاز، اثرات زیست محیطی وتاثیر نامطلوب بر سلامت انسان از جمله اساسی‌ترین دلایل حذف گازهای اسیدی محسوب می‌شوند[۱-۳].

با توجه به ضرورت حذف گازهای اسیدی از جریان‌های گازی، روش‌های مختلفی برای این منظور وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتنداز: تبدیل شیمیایی به ترکیبات دیگر، جذب سطحی روی جامد، متراکم کردن، روش‌های بیولوژیکی، جذب به وسیله حلال مایع و فناوری نوین غشایی[۵،۴،۱].

نظر به اینکه استفاده از غشاها علیرغم نداشتن معایب و محدودیت‌های روش‌های دیگر، مزایای خاص خود نظیر کوچک‌تر بودن سیستم‌های غشایی، مصرف انرژی کمتر، هزینه‌های عملیاتی، نصب و سرمایه‌گذاری پایین، توانایی جداسازی همزمان H_2S،CO_2و H_2O[۱]و غیره را دارند، لذا اخیرا برای جداسازی گازها، فرایندی متداول به حساب می‌آیند[۶]. غشاها را می‌توان براساس جنس به دو گروه آلی و غیر آلی دسته‌بندی نمود که هر گروه مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارد. امروزه با ترکیب نمودن غشاهای آلی و غیرآلی، نسل جدیدی از غشاها تحت عنوان غشاهای «هیبریدی» متولد شده‌اند که مزایای غشاهای آلی و غیرآلی را به طور همزمان دارا هستند[۳،۱]. از جمله غشاهایی که تا کنون برای شیرین‌سازی گاز طبیعی استفاده شده‌اند می‌توان به غشاهای پلی‌فسفازین، غشاهای پلی‌اتر اورتان اوره و پلی‌اتر اورتان، غشاهای سلولوز استات، غشاهای ساخته شده از PDMS وPTMSP، غشاهایPVDF و غشاهای پلی‌اتر بلاک‌آمید اشاره کرد [۹-۷،۵،۲،۱]. از میان این غشاها، غشاهایPEBA جایگاه ویژه‌ای را در شیرین‌سازی جریان‌های گازی به خود اختصاص داده‌اند. این نوع غشاها با نام تجاریPEBAX استفاده می‌شوند و ضمن انتخاب‌پذیری بسیار بالا و مقاومت بسیار زیاد در مقابل مواد شیمیایی، شار عبوری مناسبی را نیز از خود نشان می‌دهند و همین امر موقعیتPEBA را در نمودار Trade-off مناسب کرده و کارایی آن را در حذف گازهای اسیدی از جریان‌های گازی بیشتر نمایان می‌کند[۹،۵،۱]. قابلیت بالای غشایPEBA سبب شده است که امروزه این نوع غشاها در دنیا مورد توجه ویژه در جداسازی گازهای اسیدی قرار بگیرند. این در حالی است که کارهای صورت گرفته تا کنون، بیشتر بر روی پایه‌های پلیمری بوده و توجه کمتری به پایه‌های غیرآلی شده است. لذا با توجه به توانایی پایه‌های غیرآلی اصلاح شده و با تکیه بر عبوردهی بالای آن‌ها، تمرکز و تحقیق در این زمینه می‌تواند در جداسازی گازهای اسیدی بسیار مفید واقع شده و دستاوردهای قابل توجهی را به همراه داشته باشد.

با توجه به تجربیات تیم پژوهشی این مقاله در مرکزتحقیقات مواد نانو ساختار دانشگاه صنعتی سهند که برای اولین بار در کشور از پایه‌های سرامیکی نانوساختار برای ساخت غشاهای هیبریدی استفاده کردند، اخفش و همکاران، کوپلیمرPEBA با غلظت بالای محلول پوشش‌دهی را روی پایه‌هایسرامیکی کشیده و عملکرد غشای حاصل را در جداسازیCO_2 از N_2 مورد ارزیابی قرار دادند[۵،۴]. در این تحقیق نیز از غشایPEBA بر روی پایه سرامیکی اصلاح شده به منظور جداسازی گازهای اسیدی استفاده شده است. با این تفاوت که در کار حاضر از غلظتهای پایین محلول پلیمری برای کشیدن لایه انتخابگر روی پایه سرامیکی اصلاح شده استفاده شده و تلاش شده است تا با تشکیل لایه‌های غشایی به مراتب نازک‌تر کوپلیمرPEBA بتوان کارآیی بالاتری از این غشاها گرفت. عملکرد غشاهای ساخته شده در جداسازی کربن‌دی‌اکسید از متان و نیتروژن مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- تجربی

۲-۱- ساخت پایه‌های سرامیکی اصلاح شده نانوکامپوزیتی

پایه نگهدارنده غشایی از جنس آلفا-آلومینا با استفاده از روش قالب‌ریزی ژل ساخته شد. سطح این پایه با استفاده از نانو کامپوزیتTiO_2-Boehmite-Silica(TBS) اصلاح گردید. پودرهایTiO_2 و Boehmite به صورت تجاری تامین و پودر نانومتری سیلیکا با استفاده از روش سل-ژل رسوبی سنتز شد[۱۰].

لایه نانوکامپوزیتیTBS به عنوان لایه اصلاح کننده با استفاده از روش غوطه‌ورسازی کنترل شده، روی پایه آلفا-

آلومینایی کشیده شد تا پایه اصلاح شده با سطحی صاف و عاری از هرگونه ناهمواری، حاصل شده و در شکل‌گیری لایه غشایی بدون نقص نقش موثری ایفا نماید.

۲-۲- ساخت لایه‌های نازک غشایی PEBA روی پایه‌های سرامیکی نانوکامپوزیتی

پس از ساخت پایه‌های سرامیکی و اصلاح آنها، کوپلیمر پلی‌اتربلاک‌آمید (PEBA) به عنوان لایه انتخاب‌گر پلیمری به کار گرفته شد. برای تهیه محلول پلیمری پوشش‌دهی، فرمیک اسید و ۲-پروپانول (خریداری شده از شرکت Merck) با نسبت معین و با غلظت ۴ درصد وزنی PEBA به کار برده شد. محلول پوشش‌دهی در یک بالن به همراه رفلاکس توسط همزن مغناطیسی همزده و آماده شد. برای پوشش‌دهی لایه رویی انتخاب‌گر غشایی نیز از روش غوطه‌ورسازی با کنترل کننده دیجیتالی استفاده شد و پوشش‌دهی با سرعت ۶۰ میلیمتر بر دقیقه انجام گرفت. در انتها نیز غشای ساخته شده به منظور تبخیر حلال به مدت ۳۰ دقیقه در آون و در دمای ۷۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

۲-۳- آزمایشهای عبوردهی گاز

آزمایشات عبوردهی گازها در یک مدول لوله‌ای با سطح موثر ۱۷cm^2برای گازهای خالص نیتروژن، متان و کربن‌دی-اکسید انجام شده‌اند. فشار جریان بالادست (عبورنکرده یا خوراک) در محدوده bar ۹-۱ متغیر بوده و فشار جریان پایین‌دست (عبورکرده) همواره اتمسفریک نگه داشته شده است. دبی جریان عبور کرده از غشا با استفاده از یک فلومتر حبابی اندازه‌گیری شد. عبوردهی[۳۵] جزء A از غشا توسط رابطه (۱) محاسبه می‌شود[۱۱]:

$$\bar{P}_A = \left(\frac{J_A}{\Delta P}\right) \qquad (۱)$$

که در این رابطه: J_A شار عبوری جزء A از غشا، $\bar{P}_A$ عبوردهی جزء A و ΔP اختلاف فشار در دوطرف غشا است. واحد متداول برای عبوردهی GPU است که ۱GPU معادل $۱۰^{-۶}cm^3(STP)/(cm^2.s.cmHg)$ می‌باشد.

انتخاب‌گری غشاها در حالت ایده‌آل (α) از نسبت عبوردهی گازهای خالص کربن‌دی‌اکسید و متان یا کربن‌دی-اکسید و نیتروژن نسبت به همدیگر محاسبه می‌شود (رابطه (۲))[۱۰].

$$\alpha_{\frac{CO_2}{CH_4}} = \frac{\bar{P}_{CO_2}}{\bar{P}_{CH_4}} = \frac{J_{CO_2}}{J_{CH_4}}$$

یا

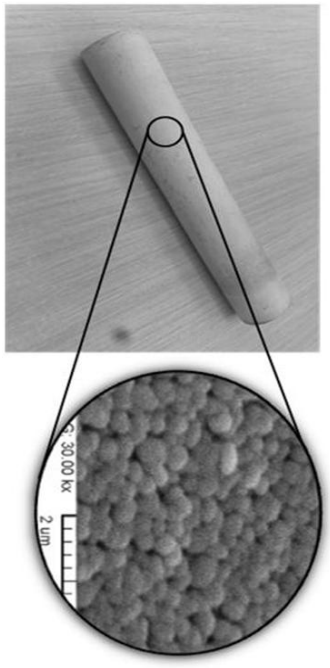
$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{\bar{P}_{CO_2}}{\bar{P}_{N_2}} = \frac{J_{CO_2}}{J_{N_2}}$$

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

۳-۱- غشای هیبریدی PEBA روی پایه سرامیکی نانوکامپوزیتی

لایه رویی پلیمری انتخاب‌پذیر غشای هیبریدی چند لایه، با روش غوطه‌ورسازی کنترل شده بر روی پایه سرامیکی اصلاح شده کشیده شد. نمونه‌ای از این پایه‌ها همراه با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی[۳۶] (SEM) از ریزساختار آنها در شکل ۱ نشان داده شده است (قطر: حدود ۱۲mm، طول: حدود ۷۰mm و ضخامت: حدود ۳/۲mm).

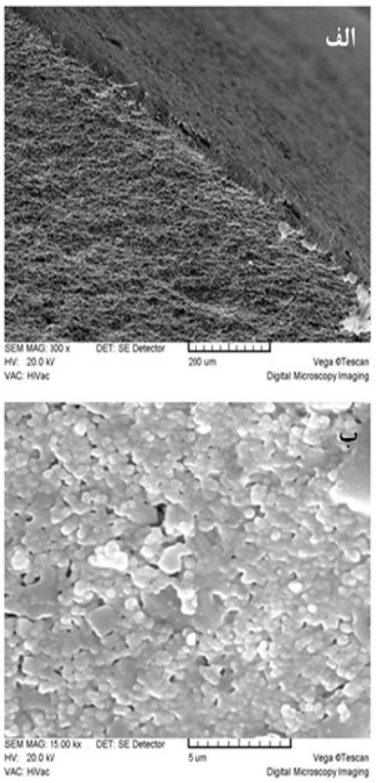
مورفولوژی سطح غشای هیبریدی ساخته شده بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی با استفاده از تصاویر SEM بررسی شده است. تصاویر ارائه شده با دو بزرگ‌نمایی مختلف در شکل ۲ نشان می‌دهند که حتی در مقیاس میکروسکوپی نیز هیچ‌گونه ترک یا نقصی در ریزساختار غشا وجود ندارد.



شکل (۱) پایه سرامیکی اصلاح شده نانوکامپوزیتی

[۳۵]. Permeance(mol/m^2.S.Pa)

[۳۶]. Scanning Electron Microscope (SEM)



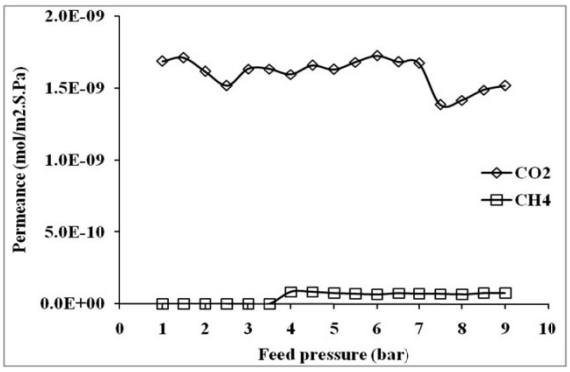
شکل (۲) تصویر SEMلایه نازک انتخاب‌گر PEBAروی پایه سرامیکی الف) سطح مقطع ب) سطح رویی

۳-۲- عملکرد غشای هیبریدی نانوساختار در جداسازی گازها

پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی اصلاح شده، با محلول پوشش‌دهی با غلظت ۴ درصد وزنی PEBA به روش غوطه-ورسازی پوشش داده شده و میزان عبوردهی گازهای N_2، CH_4 و CO_2 برای غشای هیبریدی حاصل با قرار دادن آنها در مدول غشایی در محدوده فشار ۹bar-۱ اندازه‌گیری شد.

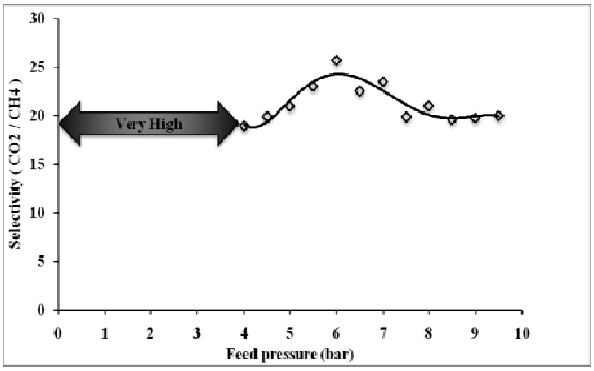
۳-۲-۱- جداسازی CO_2 از CH_4

همانطورکه در شکل ۳ نشان داده شده است، عبوردهی غشای ساخته شده برای متان در محدوده فشار ۳/۵bar-۱ صفر بوده و غشا در این محدوده ، متان را از خود عبود نداده است، درحالیکه، عبوردهی غشا برای CO_2در حدود ۵GPU می‌باشد. لذا غشای هیبریدی ساخته شده در محدوده فشار ۳/۵bar-۱ دارای انتخاب‌پذیری بینهایت برایCO_2 نسبت به CH_4 است. این در حالیست که در فشارهای بالاتر نیز عبوردهی متان بسیار پایین (در حد ۰/۲GPU) و عبوردهی CO_2 در همان محدوده ۵GPU بوده و انتخاب‌گری غشا در این فشارها نیز در حدود ۲۵-۲۰ می‌باشد.



شکل (۳) نمودار عبوردهی گازهای CO_2و CH_4 از غشای هیبریدی PEBA روی پایه سرامیکی اصلاح شده با نانوکامپوزیت TBS

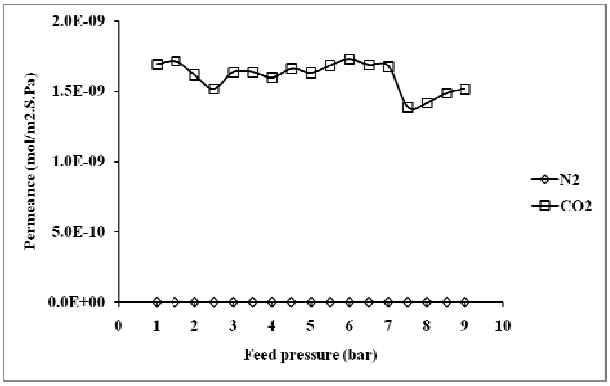
با کمی دقت در نمودار عبوردهی گازهای خالص CO_2 و CH_4 مشاهده می‌شود که در محدوده فشار ۹bar-۳/۵، عبوردهی CO_2 ابتدا کمی افزایش یافته و سپس به مقدار قبلی نزول کرده و در ادامه میل به ثابت شدن دارد، این در حالیست که عبوردهی CH_4 ثابت بوده و در این محدوده فشار تغییری نمی‌کند. بدیهی است که این تغییرات روی انتخابگری غشا موثر بوده و نقطه بیشینه‌ای را در نمودار انتخابگری بر حسب فشار (شکل ۴) ایجاد می‌کند. افزایش انتخابگری تا فشار ۶bar را می‌توان به افزایش حلالیت CO_2 در غشا نسبت داد، البته این نکته نیز حائز اهمیت است که مولکول‌های کروی CH_4 نیز می‌توانند با بالا رفتن فشار از میان زنجیره‌های کوپلیمر PEBA عبور نمایند و همین دلیل کاهش انتخابگری غشا بعد از فشار ۶bar است. به عبارت دیگر در فشارهای کمتر از ۶bar، اثر افزایش فشار بر حلالیت CO_2 در غشا بیش از اثر آن بر عبور اجباری CH_4 بوده و انتخابگری افزایش می‌یابد، درحالیکه در فشارهای بالاتر این اثر معکوس شده و کاهش در انتخابگری را منجر می‌شود. با بالاتر رفتن فشار، این دو اثر تعدیل شده و درنتیجه، انتخابگری، میل به ثابت شدن به خود می‌گیرد.



شکل (۴) نمودار انتخابگری ایده‌آل غشای هیبریدی PEBAروی پایه سرامیکی اصلاح شده با نانوکامپوزیت TBSبرای گاز خالص CO_2نسبت به گاز خالص CH_4

۳-۲-۲- جداسازی CO_2 از N_2

برای گاز خالص N_2 در فشارهای ۱ تا ۹ بار هیچگونه عبوردهی از غشای PEBA ساخته شده مشاهده نشد، درحالیکه عبوردهی CO_2 در محدوده 5GPU بود. این مطلب با دقت در شکل ۵ کاملا واضح بوده و بیانگر این مطلب است که این غشا برای جداسازی CO_2 از N_2 دارای انتخابگری بسیار بالا تا فشارهای عملیاتی بالا می‌باشد.



شکل (۵) نمودار عبوردهی گازهای خالص CO_2 و N_2 از غشای هیبریدی PEBA روی پایه سرامیکی اصلاح شده با نانوکامپوزیت TBS

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، لایه نازک غشایی PEBA، روی پایه سرامیکی نانوکامپوزیتی اصلاح شده با TBS با روش غوطه-ورسازی کنترل شده، ساخته شد و عملکرد آن در جداسازی CO_2 از نیتروژن و متان مورد ارزیابی قرار گرفت.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی با بزرگ‌نمایی‌های مختلف از سطح پایه اصلاح شده نانوکامپوزیتی نشان دهنده کنترل ریزساختار پایه‌ها در ابعاد نانومتری و ایجاد سطوحی کاملا صاف مناسب برای کشیدن لایه رویی غشایی بوده است. همچنین تصاویر SEM گرفته شده از سطح و سطح مقطع غشاهای هیبریدی نشان داد که لایه غشایی نازک با سطحی کاملا یکنواخت و عاری از ترک و نقص، روی پایه سرامیکی نانوکامپوزیتی کشیده شده است. داده‌های عبوردهی نیز برای گازهای CO_2، CH_4 و N_2 اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شد. انتخابگری بسیار بالا برای جداسازی CO_2 از N_2 در کل محدوده فشاری مورد آزمون، پتانسیل این غشا را در این زمینه بیش از پیش آشکار می‌نماید. علاوه بر این، در جداسازی CO_2 از متان نیز در فشارهای پایین، انتخابگری بسیار بالا و در فشارهای بالاتر (در حد فشارهای عملیاتی) انتخابگری در محدوده ۲۵-۲۰ به دست آمد که می‌تواند این غشا را به عنوان گزینه‌ای مناسب در جداسازی گازهای اسیدی از جریان‌های گازی (گاز طبیعی) به صنعت گاز کشور معرفی نماید. از طرفی عبوردهی بالای این غشاها برای گازهای اسیدی می‌تواند زمینه را برای تجاری سازی آنها در صنعت گاز کشور فراهم نماید.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا نهایت تشکر و قدردانی را از شرکت ملی گاز ایران جهت حمایت مالی این تحقیق به جا آورند. همچنین از دانشگاه صنعتی سهند، خصوصا مرکز تحقیقات مواد نانوساختار آن دانشگاه نهایت تشکر و امتنان به عمل می‌آید.

مراجع

[۱] یاسر بیات، (۱۳۹۰)، «بهینه‌سازی شرایط ساخت غشاهای هیبریدی PEBA برروی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی برای حذف H_2S »، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی سهند.

[2] J. Orme, and F. Stewart (2005) "Mixed Gas Hydrogen Sulfide Permeability and Separation Using Supported Polyphosphazene Membranes", *Journal of Membrane Science*, 253, 243-249.

[3] I. Blume, and I. Pinnau (1990) *Composite membrane, Method of prepration and use*, US Patent 4963165.

[۴] معصومه اخفش اردستانی، (۱۳۸۸)، «ساخت و ارزیابی عملکرد غشاهای هیبریدی کوپلیمر پلی آمید- پلی اتر روی پایه‌های نانوساختار سرامیکی در جداسازی گازهای CO_2 و N_2»، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، دوره اول، شماره۲ (۱۳۸۸)، صفحه ۶۷ تا ۷۸.

[5] M. Akhfash Ardestani, A.A. Babaluo, M. Peyravi, M.K. RazaviAghjeh, and E. Jannatdoost (2010) "Fabrication of PEBA/ceramic nanocomposite membranes in gas sweetening", *Journal of Desalination*, 250 1140–1143.

[6] D.D. Iarikov, P. Hacarlioglu, and S.T. Oyama (2011) "Supported room temperature ionic liquid membranes for CO_2 /CH_4 separation", *Chemical Engineering Journal*, 166 401–406.

[7] S. Rafiq, Z. Man, A. Maulud, N. Muhammad, and S. Maitra (2012) "Separation of CO2 from CH4 using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes", *Journal of Separation and Purification Technology*, 90 162–172.

[8] C.A. Scholes, G.W. Stevens, and S.E. Kentish (2012) "Membrane gas separation applications in natural gas processing", *Journal of Fuel*, 96 15–28.

[9] L. Liu, A. Chakma, and X. Feng (2004) "A novel method of preparing ultrathin poly (ether block amide) membranes", *Journal of Membrane Science*, 235 43–52.

[10] M.A. Dabbaghian, A.A. Babaluo, P. Hadi, and E. Jannatdoost (2010) "A Parametric Study of the Synthesis of Silica Nanoparticles via Sol-Gel Precipitation Method", *International Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 6 2 104-113.

[11] K. Li (2007) *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. John Wiley & Sons, London, Chapter 3.

Preparation of Thin Membrane Layers of Polyamide-Polyether Block Copolymer (PEBA) on the Ceramic Nanocomposite Support for Separation of CO_2 from CH_4 and N_2

Yaser Bayat[1], Ali Akbar Babaluo[2*], Reza Alizadeh[3]

1. M.Sc. of chemical engineering, Sahand university of technology, nanostructure material research center (NMRC). (y_bayat@sut.ac.ir)
2. Professor of chemical engineering, Sahand university of technology, nanostructure material research center (NMRC). (a.babaluo@sut.ac.ir)
3. Assistant professor of chemical engineering, Sahand university of technology, Reactor and Catalyst Research Center (RCRC). (a.alizadeh@sut.ac.ir)

A B S T R A C T

In this work, thin membrane layers of polyamide-polyether block copolymer (PEBA) were coated on the nanocomposite ceramic support. Performance of the membranes to separate CO_2 from CH_4 and N_2 were evaluated. At low pressures (less than 3.5bar), selectivity of the membrane for separation of CO_2 from CH_4 was very high and at higher pressures (up to 9bar) was 20-25. Also, the prepared membranes showed high performance for the separation of CO_2/N_2 binary mixture. Due to low thickness of the prepared membrane layers, gas permeance of the membranes was suitable in the range of 5GPU, so that these membranes have high potential for removal of acid gases from gas steams (especially sour natural gas).

All right reserved.

A R T I C L E I N F O

Article history:
Received: 20 March 2012
Received in revised form: 15 Jul. 2012
Accepted: 20 Jul. 2012

Key words:
Hybrid membranes
polyamide-polyether block copolymer
ceramic supports
gas separation

* Corresponding author