

تهیه غشاهای شبکه آمیخته بر پایه پلی وینیل کلراید و سلولز استات پر شده با نانولوله‌های کربنی در جداسازی گازهای CO_2 ، CH_4 و N_2

زهرا رجبی، عبدالرضا مقدسی*، مریم محمدی و سیدمحسن حسینی
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۴

چکیده

در این پژوهش، غشاهای شبکه آمیخته پلی وینیل کلراید- نانولوله‌های کربنی (PVC/MWCNTs) و سلولزاستات- نانولوله‌های کربنی (CA/MWCNTs) تهیه شد و به منظور بررسی خواص جداسازی گاز، مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور هر دو نوع نانولوله‌های کربنی بدون عامل و عامل‌دار (با عامل کربوکسیلیک) مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت مشخص شد که نانولوله‌های عامل‌دار، عملکرد بهتری دارند. اثر افزایش محتوای نانولوله‌های کربنی بر عملکرد جداسازی گاز غشاهای تهیه شده برای گازهای هلیوم، نیتروژن، متان و دی‌اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد تراوایی گازها با افزایش محتوای نانولوله‌های کربنی، افزایش می‌یابد. تراوایی دی‌اکسید کربن نسبت به سایر گازهای مورد مطالعه، افزایش بیشتری دارد و در ۱٪ وزنی از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار، برای غشاهای شبکه آمیخته شامل PVC به ۱۱/۴۸ barrer و برای غشاهای شبکه آمیخته شامل CA در ۵٪ وزنی از نانولوله‌های کربنی به ۱۴/۲۱ barrer رسیده است. علاوه بر این، گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 به‌طور کلی نتایج بهتری را در پی داشته و در ۳٪ وزنی از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار، در غشاهای تهیه شده بر پایه PVC به بیشترین مقدار خود (حدود ۵۲/۷۶ barrer) رسید. همچنین نتایج آزمون مقاومت مکانیکی نشان می‌دهد که استفاده از غشاهای شبکه آمیخته بر پایه PVC، خواص مکانیکی مطلوب‌تری دارد.

کلمات کلیدی: غشاهای شبکه آمیخته، جداسازی گاز، نانولوله‌های کربنی، تراوایی، گزینش‌پذیری، خواص مکانیکی

مقدمه

از دودکش‌های صنایع شامل گازهای نیتروژن، اکسیژن، بخار آب، دی‌اکسید کربن، دی‌اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن‌دار می‌باشند [۲]. نیتروژن و دی‌اکسید کربن مهم‌ترین ترکیبات در گاز خروجی هستند که به دلیل اثرات مخرب دی‌اکسید کربن بر محیط زیست، جداسازی دی‌اکسید کربن از نیتروژن اجتناب‌ناپذیر است.

دی‌اکسید کربن به مقدار زیادی در فرآیندهای پتروشیمی تولید می‌شود و امروزه جداسازی آن به فرآیندی مهم تبدیل شده است [۱]. گازهای حاصل

*مسئول مکاتبات

a-moghadassi@araku.ac.ir

آدرس الکترونیکی

کربنی چند جداره عامل دار (با عامل کربوکسیل) در غشاهای پلیمری بر پایه سلولز استات و پلی وینیل کلراید مورد بررسی قرار می‌گیرد. سلولز استات از مشتقات سلولز است که سختی و فلاکس پتانسیلی بالایی دارد [۲۶-۲۸]. پلی وینیل کلراید پلیمری با دوام، انعطاف‌پذیر با پایداری مکانیکی و شیمیایی مناسب می‌باشد که منجر به تحرک پایین در بخش‌های زنجیره‌های پلیمری می‌شود [۲۹]. گازهای خالص CO_2 ، CH_4 ، N_2 ، He برای ارزیابی خواص جداسازی غشاهای تهیه شده مورد استفاده قرار گرفتند.

روش کار

مواد

پلی وینیل کلراید (PVC) و سلولز استات (CA) به عنوان پایه پلیمری به ترتیب از پتروشیمی بندر امام ایران و شرکت مرک آلمان، تتراهیدروفوران (THF) به عنوان حلال از شرکت مرک آلمان و نانولوله‌های کربنی چندجداره از پژوهشگاه صنعت نفت ایران تهیه شد. گاز دی اکسید کربن با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت فرا فن گاز و نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹٪، هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ و متان با خلوص ۹۹/۹۵٪ از شرکت رهام گاز تهیه گردید.

روش تهیه غشا

در این پژوهش، غشاهای شبکه آمیخته جداساز گاز با روش ریخته‌گری محلول ساخته شد. به این منظور PVC و CA به میزان ۱۰٪ وزنی و با کمک هم‌زن مکانیکی به صورت جداگانه به مدت ۱۲ ساعت در حلال THF کاملاً حل شدند و در نهایت محلول‌های یکنواختی به دست آمد. این محلول‌ها در ظرف‌های جداگانه (به تعداد ترکیب درصدی در نظر گرفته شده در جداول ۱ و ۲) ریخته شدند. سپس مقادیر مختلفی از نانولوله‌های کربنی با درصدهای وزنی متفاوت مطابق جداول ۱ و ۲ به محلول‌ها اضافه شده و در دمای اتاق به خوبی مخلوط شدند.

از سوی دیگر نیاز به بهبود کیفیت گاز طبیعی توسط دفع مقدار مازاد CO_2 ، N_2 ، H_2S و ناخالصی‌های دیگر به منظور دستیابی به شرایط لازم برای انتقال توسط خطوط لوله یا فرآیندهای مربوط به سرچاه نفت کاملاً احساس می‌شود [۳-۵]. در میان فناوری‌های اصلی جداسازی گاز، فرآیندهای غشایی که در مجموع عملکرد بهتری دارند، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۶-۱۰]. از مزایای فرآیندهای غشایی جداساز گاز می‌توان به مقرون به صرفه بودن، سادگی تجهیزات، حجم کم، بازده بالا، توانایی ترکیب با روش‌های دیگر و سازگاری با محیط زیست را اشاره کرد [۱۱ و ۱۲]. امروزه غشاهای جداساز گاز به‌عنوان یک تکنولوژی رو به رشد در کنار سایر روش‌های جداسازی گاز از قبیل تقطیر تیریدی قرار گرفته‌اند [۱۳-۱۵]. در این میان غشاهای پلیمری و غشاهای شبکه آمیخته کاربرد زیادی دارد و در محدوده وسیعی از کاربردهای صنعتی از قبیل فرآیندهای جداسازی CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶-۲۰]. جواب- امروزه نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن خواص ویژه ای چون مقاومت مکانیکی، هدایت الکتریکی و پایداری فیزیکی و شیمیایی مناسب در بسیاری از تحقیقات به کار گرفته می‌شوند [۲۱ و ۲۲]. هیند و همکارانش [۲۳] غشاهای نانولوله‌های کربنی را با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک جداره تهیه کردند که در آن تراوایی نیتروژن بسیار مشابه غشاهای آلومین است. کیم و همکارانش [۲۴] غشاهای شبکه آمیخته‌ای تهیه کردند و در آن از نانولوله‌های کربنی تک جداره در ساخت غشا بر پایه پلی ایمید بهره بردند. همچنین آرون و همکارانش [۲۵] غشای پلی ایمید با نانولوله‌های کربنی چندجداره عامل‌دار را تهیه کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که به کارگیری ۱٪ وزنی از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار، تراوایی گازهای CO_2 و CH_4 را به میزان ۲۰،۴۸ و ۰/۱۷ افزایش می‌دهد. در پژوهش پیش رو اثر افزایش بارگیری نانولوله‌های

جدول ۱- ترکیب درصد محلول ریخته‌گری به کار گرفته شده در تهیه غشاهای شبکه آمیخته CA/MWCNTs

نانوذرات (MWCNTs:CA) (w:w)	حلال (THF:CA) (cc/gr)	غشا MWCNTs (wt/%)
۰:۱۰۰	۱	CA/MWCNT (۰ wt/%)
۰/۲۵:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۰/۲۵ wt/%)
۰/۴۵:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۰/۴۵ wt/%)
۰/۶۵:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۰/۶۵ wt/%)
۰/۸۵:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۰/۸۵ wt/%)
۱:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۱ wt/%)

جدول ۲- ترکیب درصد محلول ریخته‌گری به کار گرفته شده در تهیه غشاهای شبکه آمیخته PVC/MWCNTs

نانوذرات (MWCNTs:PVC) (w:w)	حلال (THF:PVC) (cc/gr)	غشا MWCNTs (wt/%)
۰:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۰ wt/%)
۰/۵:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۰/۵ wt/%)
۱:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۱ wt/%)
۳:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۳ wt/%)
۵:۱۰۰	۱۰:۱	CA/MWCNT (۵ wt/%)

با توجه به نرخ تراوش آن، به کمک یک جریان سنج اندازه گیری می‌شود. رفتار تراوایی برای گازهای CO_2 ، He ، N_2 ، CH_4 و وسیله روش حجم ثابت/فشار متغیر در دمای اتاق تعیین شده است. در واقع از طریق دستگاه توصیف شده، تراوش گازهای خالص اندازه‌گیری و تراوایی این گازها به صورت کلی با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

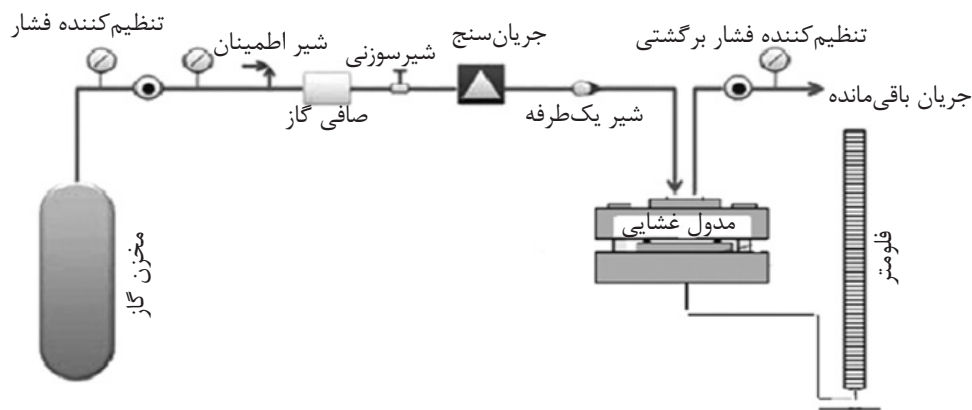
$$P = \frac{VL}{At\Delta P} \frac{273.15 P_0}{T_0 76} \quad (1)$$

در این رابطه V حجم ماده تراوشی جمع شده (Cm^3) در سمت پایین دست غشا در دوره زمانی t (s) می‌باشد. به عبارتی V/t از شیب نمودار حجم-زمان محاسبه می‌شود. همچنین L ضخامت غشا (Cm)، A سطح موثر غشا (Cm^2)، ΔP اختلاف فشار عبوری از غشا (CmHg)، T_0 (K) و P_0 (CmHg) به ترتیب دما و فشار محیط می‌باشد که در آزمایشات برابر با 25°C و 620 mmHg در نظر گرفته شده است. در نهایت تراوایی برحسب بارر $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}}{\text{cm}^2.\text{sec}.\text{cmHg}}$ 10^{10} Barrer به دست می‌آید که برابر با واحد بارر می‌باشد.

پس از ایجاد ساختاری یکنواخت، به منظور جلوگیری از تجمع نانو ذرات، محلول‌ها به مدت ۵ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شدند. پس از خروج از دستگاه اولتراسونیک، محلول‌ها به مدت ۴ ساعت بر روی همزن مکانیکی قرار گرفتند. پس از دستیابی به محلولی یکنواخت، این محلول‌ها به دقت بر روی یک صفحه شیشه‌ای ریخته‌گری شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط (برای تبخیر کامل حلال)، قرار داده شدند. ضخامت غشا بعد از خشک شدن و تبخیر حلال، حدود $35-40 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد.

روش اندازه‌گیری و محاسبات

برای بررسی و محاسبه تراوایی غشاهای تهیه شده، از دستگاهی مطابق شکل ۱ استفاده می‌شود. مدول غشایی که در واقع محفظه نگهدارنده غشا می‌باشد، از جنس فولاد ضد زنگ با مساحت موثر $15/90 \text{ cm}^2$ می‌باشد. تنظیم دقیق جریان در این دستگاه به وسیله ی یک جریان سنج از جنس فولاد ضد زنگ انجام می‌شود. همچنین برای تنظیم فشار از یک تنظیم کننده فشار به همراه یک تنظیم کننده فشار برگشتی استفاده گردید. جریان ماده تراوشی،



شکل ۱- دستگاه آزمون تراوایی گاز برای غشاهای تهیه شده

و عامل دار (PVC/C-MWCNTs و CA/C-MWCNT) (با عامل COOH) از نانو لوله‌های کربنی استفاده شد و برای هر دو پایه پلیمری، دو دسته غشا شامل نانو لوله‌های بدون عامل و عامل دار تهیه گردید. نتایج FESEM و نیز نتایج آزمون تراوایی برای غشاهای شامل نانولوله‌های بدون عامل و عامل دار به شرح زیر می‌باشد.

نتایج FESEM

شکل‌های ۲ و ۳ تصاویر FESEM از سطح بالایی غشاهای شبکه آمیخته CA/CNT و PVC/CNT را در دو حالت بدون عامل و عامل دار شده نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، غشای شبکه آمیخته شامل نانولوله‌های کربنی عامل دار (شکل‌های ۲-ب و ۳-ب) سطح یکنواخت‌تری را ایجاد کرده و نانوذرات با پراکندگی بهتری نسبت به غشای شبکه آمیخته بدون عامل (شکل‌های ۲-الف و ۳-الف) روی سطح غشا قرار گرفته‌اند. در این حالت تجمع نانوذرات بسیار کمتر است. استفاده از نانولوله‌های کربنی عامل دار با عامل کربوکسیلیک موجب افزایش سازگاری آنها با زنجیره‌های پلیمری می‌گردد [۳۰].

نتایج آزمون تراوایی

در جداول ۳ و ۴ نتایج تراوایی و گزینش پذیری غشاهای شبکه آمیخته CA/CNT با نانولوله‌های بدون عامل و عامل دار برای گازهای He ، N_2 ، CH_4 و CO_2 در دمای 25°C و فشار ۲ bar ارائه شده است.

گزینش پذیری غشا نسبت به گازهای مورد نظر از طریق محاسبه نسبت ضریب تراوایی این گازها قابل محاسبه خواهد بود. به طور مثال پس از اندازه‌گیری ضریب تراوایی دو گاز در غشا، گزینش پذیری غشا برای دو گاز A و B برابر خواهد بود با:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

آنالیز FESEM

برای بررسی مورفولوژی غشاهای ساخته شده و نیز چگونگی پراکندگی نانولوله‌های کربنی در شبکه پلیمری چگونگی پراکندگی نانولوله‌های کربنی در شبکه پلیمری، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده گردید. تصاویر FESEM از دو نمای سطح بالایی و سطح مقطع عرضی غشاها تهیه شد. جهت انجام این آزمون از دستگاه تست FESEM دانشگاه تهران (HITACHI, S4160) استفاده گردید.

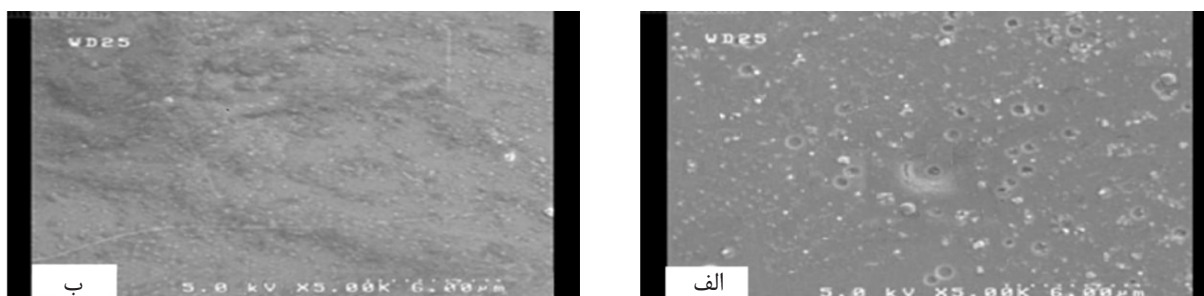
آزمون مقاومت مکانیکی

آزمون‌های مربوط به خواص مکانیکی غشاهای تهیه شده در یک آزمون گر کششی^۱ در 25°C و با سرعت ۵ cm/min در پژوهشگاه پلیمر انجام گرفت. شایان ذکر است که مدول‌های هر غشا از میانگین‌گیری نتایج ۳ آزمون به دست آمده است.

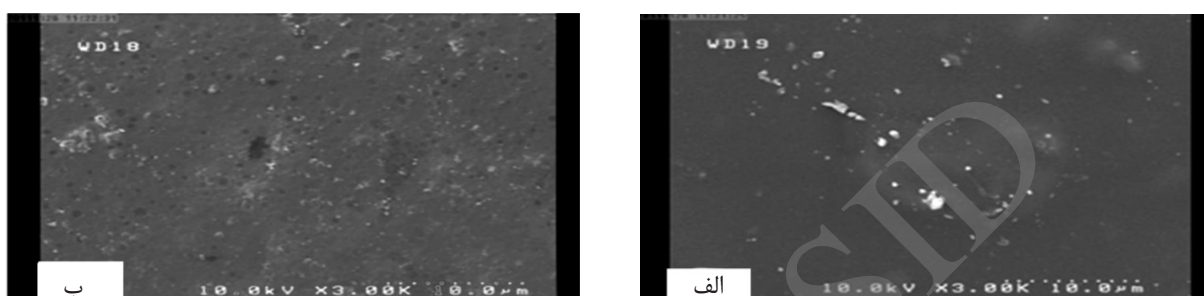
نتایج و بحث

برای غشاهای شبکه آمیخته PVC/MWCNTs و CA/MW- CNTs دونوع بدون عامل (PVC/R-MWCNTs و CA/R-MWCNT)

1. Tensile Tester



شکل ۲- تصاویر FESEM از نمای بالایی الف) CA/R-MWCNT و ب) CA/C-MWCNT



شکل ۳- تصاویر FESEM از نمای بالایی الف) PVC/R-MWCNT و ب) PVC/C-MWCNT

بسیار بالاتری نسبت به گازهای دیگر می باشد. این موضوع، می تواند به مکانیسم نفوذ و در واقع قطر بسیار کوچک He مربوط شود. مکانیسم تراوش N_2 و CH_4 علاوه بر نفوذ، شامل جذب نیز می باشد (جدول ۵) [۳۵]. مکانیسم تراوش CO_2 ، نفوذ سطحی، جذب و نفوذ از درون شبکه پلیمری است. در میان گازهای مورد مطالعه بعد از He، CO_2 کوچک ترین قطر را داراست و علاوه بر آن به دلیل طبیعت قطبی که دارد، می تواند تحت مکانیسم جذب عمل کند. بنابراین تراوایی های نسبتاً بالای CO_2 قابل توجیه است. نتایج به دست آمده از جداول ۳ و ۴ نشان می دهد که با به کارگیری نانولوله های عامل دار با عامل کربوکسیلیک، تراوایی های مناسب تری به دست می آید.

نانولوله های بدون عامل به صورت غیر پراکنده و تجمععی در سطح غشا قرار گرفته اند. بنابراین، غلظت بیشتری از نانولوله ها با زنجیره های پلیمری فشرده مواجه می شوند تا کانال های ایجاد شده از نانولوله ها با استفاده از نانولوله های عامل دار، علاوه

همان طور که ملاحظه می شود، نتایج به دست آمده با مدل مکسول مطابقت ندارد. چرا که این مدل بیان می کند با افزایش پرکننده به غشای شبکه آمیخته، نفوذ و در نتیجه تراوایی گاز کاهش می یابد [۳۱]. اما علاوه بر مدل مکسول، چگونگی قرارگیری نانولوله ها در شبکه پلیمری نیز در داده های تراوایی موثرند. تعدادی از نانولوله های کربنی می توانند به صورت عمود بر سطح غشا در شبکه پلیمری جای گیرند که در این حالت به صورت سوراخ های سوزنی^۱ شکل عمل می کنند. در این حالت امکان انتقال سریع ملکول های گاز فراهم می گردد که در نهایت افزایش تراوایی را به دنبال خواهد داشت [۳۰]. علاوه بر این، تغییرات عمده در حجم آزاد نیز در این امر موثر می باشد. این مورد در اثر ناهمگنی محلول ایجاد می شود که با افزایش نانولوله ها افزایش می یابد [۳۲]. این عامل، جذب را در حد فاصل ایجاد شده بین زنجیره های پلیمری و پرکننده افزایش می دهد [۳۳]. از سوی دیگر سطح صاف نانولوله ها در افزایش خواص انتقال گاز با افزایش محتوی نانولوله ها در شبکه پلیمری تاثیر گذار است [۳۴]. در میان گازهای مورد مطالعه، He دارای تراوایی

1. Pinhole

جدول ۳- تراوایی و گزینش پذیری گازهای مورد مطالعه برای غشاهای شبکه آمیخته بر پایه CA با نانولوله‌های بدون عامل در فشار ۲ bar (CA/R-MWCNTs)

گزینش پذیری						تراوایی (بار)	پلیمر - محتوی نانوذره
N ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	CH ₄	N ₂	He	
۱/۶۹	۲/۴۵	۴/۱۵	۱/۰۸	۰/۲۶	۰/۴۴	۳/۱۱	CA - %۰
۲/۰۹	۷/۷۵	۱۶/۲۳	۳/۴۱	۰/۲۱	۰/۴۴	۱۲/۴۵	CA - %۰/۲۵
۱/۴۶	۸/۸۶	۱۲/۹۱	۴/۵۲	۰/۳۵	۰/۵۱	۱۴/۵۶	CA - %۰/۴۵
۱/۴۳	۹/۳۳	۱۳/۴۱	۶/۴۴	۰/۴۸	۰/۶۹	۱۷/۳۱	CA - %۰/۶۵
۱/۴۰	۹/۵۶	۱۳/۴۲	۶/۹۸	۰/۵۲	۰/۷۳	۱۹/۲۰	CA - %۰/۸۵
۱/۲۸	۹/۹۴	۱۲/۷۲	۷/۷۶	۰/۶۱	۰/۷۸	۲۰/۳۵	CA - %۱

جدول ۴- تراوایی و گزینش پذیری گازهای مورد مطالعه برای غشاهای شبکه آمیخته بر پایه CA با نانولوله‌های عامل دار (CA/R-MWCNTs) در فشار ۲ bar

گزینش پذیری			تراوایی (بار)				پلیمر - محتوی نانوذره
N ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	CH ₄	N ₂	He	
۱/۶۹	۲/۴۵	۴/۱۵	۱/۰۸	۰/۲۶	۰/۴۴	۳/۱۱	CA-%۰
۱/۵۵	۱۳/۶۰	۲۱/۰۶	۶/۵۳	۰/۳۱	۰/۴۸	۲۰/۲۴	CA-%۰/۲۵
۱/۲۵	۱۶/۸۰	۲۱/۰۰	۱۰/۹۲	۰/۵۲	۰/۶۵	۲۲/۸۱	CA-%۰/۴۵
۱/۴۱	۱۵/۴۳	۲۱/۸۱	۱۳/۷۴	۰/۶۳	۰/۸۹	۲۵/۳۶	CA-%۰/۶۵
۱/۴۰	۱۵/۲۰	۲۱/۳۰	۱۳/۸۴	۰/۶۵	۰/۹۱	۲۶/۱۸	CA-%۰/۸۵
۱/۴۷	۱۴/۶۵	۲۱/۲۰	۱۴/۲۱	۰/۶۶	۰/۹۷	۲۶/۱۹	CA-%۱

جدول ۵- قطر سینتیکی گازهای مورد مطالعه

CO ₂	CH ₄	N ₂	He	گاز
۳/۳۰	۳/۸۰	۳/۶۴	۲/۶۰	قطر سینتیکی (Å)

نمی‌شود. یکی از دلایل این امر، کنترل افزایش تراوایی به دلیل افزایش پیچ و خم نانولوله‌های درگیر با زنجیره‌های پلیمری در درصدهای بالاتر نانولوله‌های کربنی است [۲۴]. همچنین کاهش جذب گاز با افزایش درصد نانولوله‌های کربنی از عوامل تاثیرگذار در این مورد می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، توقف افزایش تراوایی در غشاهای شامل نانولوله‌های عامل دار محسوس‌تر است. در این حالت احتمال انسداد راه ورودی نانولوله‌ها توسط گروه‌های کربوکسیلیک وجود دارد [۳۷ و ۳۸]. آزمون‌های تراوایی برای غشاهای تهیه شده از پلیمر پایه پلی وینیل کلراید نیز انجام گرفت که نتایج به دست آمده در فشار ۲ bar بار و دمای ۲۵ °C در جداول ۶ و ۷ ارائه شده است.

بر پراکندگی بهتر که نفوذ بالاتری را به دنبال دارد، حضور عامل‌های کربوکسیل و فعل و انفعال بین زنجیره‌های پلیمری و نانولوله‌های عامل دار، منجر به تشکیل ناحیه‌های جذب بین سطحی می‌شود. این پدیده متعاقباً افزایش تراوایی را به دنبال دارد [۳۶]. تاثیر عامل دار کردن نانولوله‌ها بر افزایش تراوایی CO₂ محسوس‌تر از سایر گازهاست که علت این امر، فعل و انفعالات بین گاز قطبی CO₂ و گروه‌های قطبی کربوکسیل می‌باشد [۳۴]. نکته جالب توجه در نتایج به دست آمده این است که تراوایی گازهای مذکور با افزایش درصد نانولوله‌های کربنی تا ۰/۶۵٪ وزنی به صورت تقریباً یکنواخت افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر نانولوله‌ها در میزان تراوایی گازها افزایش چندانی مشاهده

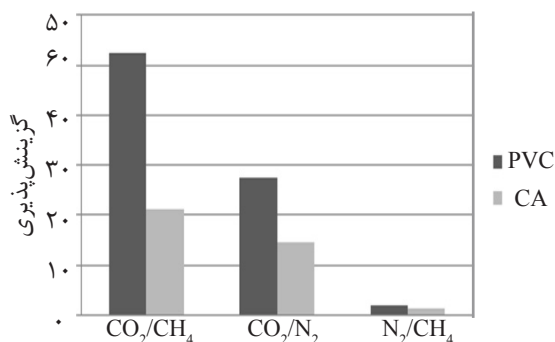
جدول ۶- تراوایی و گزینش پذیری گازهای مورد مطالعه برای غشاهای شبکه آمیخته بر پایه PVC با نانولوله‌های بدون عامل در فشار ۲ bar (PVC/R-MWCNTs)

گزینش پذیری			تراوایی (بار)				پلیمر - محتوی نانوذره
N ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	CH ₄	N ₂	He	
۴/۰۰	۱۱/۲۵	۴۵/۰۰	۰/۱۸	۰/۰۰۴	۰/۰۱۶	۱/۰۲	PVC- %۰
۱/۷۸۵	۲۲/۲۰	۳۹/۶۴	۱/۱۱	۰/۰۲۸	۰/۰۵	۳/۹۸	PVC- %۰/۵
۱/۶۵	۲۱/۴۶	۳۵/۳۸	۳/۲۲	۰/۰۹۱	۰/۱۵	۶/۳۳	PVC- %۱
۱/۶۰	۲۱/۷۰	۳۴/۷۳	۵/۲۱	۰/۱۵	۰/۲۴	۹/۲۱	PVC- %۳
۱/۷۴	۲۲/۵۷	۳۹/۲۱	۷/۴۵	۰/۱۹	۰/۳۳	۱۱/۳۳	PVC- %۳

جدول ۷- تراوایی و گزینش پذیری گازهای مورد مطالعه برای غشاهای شبکه آمیخته بر پایه PVC با نانولوله‌های عامل دار در فشار ۲ bar (PVC/R-MWCNTs)

گزینش پذیری			تراوایی (بار)				پلیمر - محتوی نانوذره
N ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	CH ₄	N ₂	He	
۲/۵۰	۱۲/۵۰	۳۱/۲۵	۰/۲۵	۰/۰۰۸	۰/۰۲	۱/۲۱	PVC- %۰
۲/۳۵	۲۲/۲۵	۵۲/۳۵	۱/۷۸	۰/۰۳۴	۰/۰۸	۴/۵۸	PVC- %۰/۵
۱/۹۱	۲۷/۴۳	۵۲/۵۸	۶/۳۱	۰/۱۲	۰/۲۳	۸/۳۱	PVC- %۱
۱/۸۵	۲۸/۴۱	۵۲/۷۶	۱۱/۰۸	۰/۲۱	۰/۳۹	۱۲/۹۸	PVC- %۳
۱/۸۶	۲۸/۰۰	۵۲/۱۸	۱۱/۴۸	۰/۲۲	۰/۴۱	۱۴/۰۱	PVC- %۳

در جدول ۸ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، غشاهای بر پایه PVC خواص مکانیکی مطلوب تری نسبت به غشاهای بر پایه CA از خود نشان می‌دهند و می‌توان از این پلیمر در صنایعی که تحت فشارهای بسیار بالا عمل می‌کنند، بهره برد.



شکل ۴- مقایسه گزینش پذیری غشاهای شبکه آمیخته شامل نانولوله‌های عامل دار بر پایه پلی‌وینیل کلراید و سلولز استات

از آنجا که پلی وینیل کلراید، پلیمری فشرده با تراوایی پایین تر می‌باشد، درصد های بالاتری از نانولوله‌های کربنی به کار گرفته شد. غشاهای بر پایه پلی وینیل کلراید نیز با به کارگیری نانولوله‌های عامل دار با عامل کربوکسیلیک، تراوایی های بالاتری از خود نشان می‌دهد که دلایل آن در بالا توضیح داده شد. علاوه بر این، برای غشاهای بر پایه پلی وینیل کلراید شامل نانولوله‌های عامل دار، توقف افزایش تراوایی در درصد های بالاتر از ۳٪ وزنی از نانولوله‌ها روی می‌دهد.

در شکل ۴ مقایسه‌ای بین گزینش پذیری به دست آمده از غشاهای شبکه آمیخته PVC و CA انجام شده است. این شکل نشان می‌دهد که برای غشاهای بر پایه PVC گزینش پذیری های بالاتری به دست آمده است.

نتایج آزمون مقاومت مکانیکی

نتایج به دست آمده از آزمون مقاومت مکانیکی

جدول ۸- مقایسه خواص مکانیکی غشاهای شبکه آمیخته CA/COOH-CNT و PVC/COOH-CNT در ۱٪ وزنی نانولوله‌های کربنی

غشا	کشش در نقطه شکست (%)	تنش در نقطه شکست (MPa)	مدول کششی (MPa)
CA/COOH-CNT ۱ wt/.	۳/۲۲	۳/۶۵	۲/۰۹
PVC/COOH-CNT ۱ wt/.	۵/۱۲	۲۰/۶۰	۴/۶۵

نتیجه‌گیری

CO₂/N₂ و نیز CO₂/CH₄ می‌باشند که برای غشاهای محتوی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار این مقدار به ترتیب به ۵۲/۱۸ و ۲۸/۰۰ در ۰.۵٪ وزنی نانولوله‌های کربنی می‌رسد. همچنین با مقایسه نتایج به دست آمده از آزمون مقاومت مکانیکی غشاهای شامل نانولوله‌های کربنی عامل‌دار برای پلیمرهای CA و PVC مشخص شد که غشاهای شبکه آمیخته بر پایه پلیمر PVC، خواص مکانیکی مطلوب‌تری را از خود نشان می‌دهند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک به خاطر حمایت مالی از این پروژه کمال تشکر و قدردانی را دارند.

اثر محتوی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار و بدون عامل بر روی خواص جداسازی گازی غشاهای بر پایه پلیمرهای CA و PVC بررسی شد. به طور کلی برای کلیه غشاهای تهیه شده، با افزایش محتوی نانو ذرات، تراوایی گازها افزایش یافت. در مقایسه غشاهای شامل نانولوله‌های کربنی به صورت عامل‌دار و بدون عامل، مشخص شد که غشاهای شامل نانولوله‌های عامل‌دار تراوایی مناسب‌تری دارند. اگرچه غشاهای شبکه آمیخته شامل CA تراوایی بالاتری برای گازهای مورد مطالعه نسبت به غشاهای شامل PVC از خود نشان دادند، اما در نهایت مشخص شد که غشاهای شامل PVC، گزینش‌پذیری و عملکرد بهتری دارند. این غشاها دارای فاکتور جداسازی مناسبی برای

مراجع

- [1]. Iarikova D. D., Hacarlioglu P., and Oyama S. T., "Supported room temperature ionic liquid membranes for CO₂/CH₄ separation," Chemical Engineering Journal, Vol. 166, pp. 401-406, 2011.
- [2]. Powell C. E. and Qiao G. G., "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases," J. Membr. Sci., Vol. 279, pp. 1-49, 2006.
- [3]. Cavenati S., Grande C. A., and Rodrigues A. E., "Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas," Chemical Engineering Science, Vol. 61, pp. 3893-3906, 2006.
- [4]. Li L. and Chung T. S., "Silver ionic modification in dual-layer hollow fiber membranes with significant enhancement in CO₂/CH₄ and O₂/N₂ separation," Journal of Membrane Science, Vol. 350, pp. 226-231, 2010.
- [5]. Baker R. W., "Future directions of membrane gas separation technology," Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 41, pp. 1393-1411, 2002.
- [6]. Mirfendereski S. M., Mazaheri T., Sadrzadeh M., and Mohammadi T., "CO₂ and CH₄ permeation through T-type zeolite membranes: Effect of synthesis parameters and feed pressure," Separation and Purification Technology, Vol. 61, pp. 317-323, 2008.
- [7]. Atcharyawut S., Jiratananon R., Wang R., "Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid membrane contacting process," Journal of Membrane Science, Vol. 304, pp. 163-172, 2007.

- [8]. Xing R. and Winston Ho W. S., "Synthesis and characterization of crosslinked polyvinylalcohol/polyethylene-glycol blend membranes for CO_2/CH_4 separation," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 40, pp. 654–662, 2009.
- [9]. Saimani S., Mauro M. D., Kumar A., and Kingston M. D., "Separation performance of asymmetric membranes based on PEGDa/PEI semi-interpenetrating polymer network in pure and binary gas mixtures of CO_2 , N_2 and CH_4 ," Journal of Membrane Science, Vol. 362, pp. 353–359, 2010.
- [10]. Pourafshari Chenar M., Soltanieh M., Matsuura T., Tabe-Mohammadi A., and Khulbe K. C., "The effect of water vapor on the performance of commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes in CO_2/CH_4 separation applications," Journal of Membrane Science, Vol. 285, pp. 265–271, 2006.
- [11]. Nath K., *Membrane separation processes*, New Delhi, 2008.
- [12]. Pandey P., Chauhan R. S., "Membranes for gas separation," Prog. Polym. Sci., Vol. 26, pp. 853-893, 2001.
- [13]. Hosseini S. S. and Chung T. S., "Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N_2/CH_4 and CO_2/CH_4 separation and hydrogen purification," Journal of Membrane Science, Vol. 328, pp. 174–185, 2009.
- [14]. Kumar Sen S. and Banerjee S., "Gas transport properties of fluorinated poly (ether imide) films containing phthalimidine moiety in the main chain," Journal of Membrane Science, Vol. 350, pp. 53–61, 2010.
- [15]. Huang S. H., Hu C. C., Lee K. R., Liaw D. J., and Lai J. Y., "Gas separation properties of aromatic poly(amide-imide) membranes," European Polymer Journal, Vol. 42, pp. 140–148, 2006.
- [16]. Albrecht W., Kneifel K., Weigel Th., Hilke R., Just R., Schossig M., Ebert K., and Lendlein A., "Preparation of highly asymmetric hollow fiber membranes from poly(ether imide) by a modified dry–wet phase inversion technique using a triple spinneret," J. Membr. Sci., Vol. 262, pp. 69–80, 2005.
- [17]. Park H. B., Kim J. Sang K., Nam Y., Moo Lee Y., "Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas separation properties," Journal of Membrane Science Vol. 220, 59–73, 2003.
- [18]. Cong H., Radosz M., Towler M. F., Shen Y., "Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation," Separation and Purification Technology, Vol. 55, pp. 281–291, 2007.
- [19]. Koros W. J., Mahajan R., "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies," J. Membr. Sci., Vol. 175, pp. 181, 2000.
- [20]. Bernardo P., Drioli E., and Golemme G., "Membrane gas separation: a review/state of the art," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 48, pp. 4638–4663, 2009.
- [21]. Machado M. A. L., Valentini L., Biagiotti J., and Kenny J. M., "Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nano tubes-polypropylene composites prepared by melt processing," Carbon, Vol. 43, pp. 1499, 2005.
- [22]. Coleman J. N., Khan U., and Gun'ko Y. K., "Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes," Adv. Mater., Vol. 18, pp. 689, 2006.
- [23]. Hinds B. J., Chopra N., Rantell T., Andrews R., Gavalas V., and Bachas L. G., "Aligned multi walled carbon nanotube membranes," Science 303, pp. 62–65, 2004..

- [24]. Kim S., Pechar T. W., and Marand E., "Poly (imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation," *Desalination*, Vol. 192, pp. 330–339, 2006.
- [25]. Aroon M. A., Ismail A. F., Montazer-Rahmati M. M., and Matsuura T., "Effect of chitosan as a functionalization agent on the performance and separation properties of polyimide/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix flat sheet membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 364, pp. 309–317, 2010.
- [26]. Schell W. J., "Cellulose acetate membranes for CO₂/CH₄ separation," *ACS Div. Fuel Chem. Preprints*, Vol. 20, pp. 253, 1975.
- [27]. Marchese J., Garis E., Ansona M., Ochoa N. A., and Pagliero C., "Gas sorption, permeation and separation of ABS copolymer membrane," *J. Membr. Sci.*, Vol. 221, pp. 185–197, 2003.
- [28]. Li J., Wang S., Nagai K., Nakagava T., and Mau A. W., "Effect of polyethyleneglycol (PEG) on gas permeabilities and permselectivities in its Cellulose acetate (CA) blend membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 138, pp. 143–152, 1998.
- [29]. Hosseini S. M., Madaenia S. S., Khodabakhshia A. R., and Zendeenam A., "Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment," *Journal of Membrane Science*, Vol. 365, pp. 438–446, 2010.
- [30]. Cong H., Zhang J., Radosz M., and Shen Y., "Carbon nanotube composite membranes of brominated poly (2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) for gas separation," *Journal of Membrane Science*, Vol. 294, pp. 178–185, 2007.
- [31]. Kuznetsova A., Liu J., Yates J.T., Liu J., and Smalley R. E., "Physical adsorption of xenon in open single walled carbon nanotubes: observation of a quasi-one-dimensional confined Xe phase," *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, pp. 9590, 2000.
- [32]. Chung T. S., Jiang L. Y., L. Y., and Kulprathipanja S., "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation," *Prog. Polym. Sci.* Vol. 32, pp. 483–507, 2007.
- [33]. Yin X., Wang J., Chu N., Yang J., Lu J., Zhang Y., and Yin D., "Zeolite L/carbon nanocomposite membranes on the porous alumina tubes and their gas separation properties," *Journal of Membrane Science*, Vol. 348, pp. 181–189, 2010.
- [34]. Ismail A. F., Goh P. S., Sanip S. M., and Aziz M., "Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane," *Separation and Purification Technology*, Vol. 70, pp. 12–26, 2009.
- [35]. Kim T. H., "Gas sorption and permeation in a series of aromatic polyimides," Ph.D. Thesis, The University of Texas, Austin, 1988.
- [36]. Kim S., Chen L., Johnson J. K., and Marand E., "Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment," *Journal of Membrane Science*, Vol. 294, pp. 147–158, 2007.
- [37]. Kuznetsova A., Mawhinney D. B., Naumenko V., Yates J. T., Liu J., and Smalley R. E., "Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports," *Chem. Phys. Let.*, Vol. 321, pp. 292, 2000.
- [38]. Pechar T. W., Kim S., Vaughan B., Marand E., Tsapatsis M., Jeong H. K., and Cornelius C. J., "Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations," *J. Membr. Sci.*, Vol. 277, pp. 195, 2006.