

مطالعه خواص جداسازی گاز در غشای آلیاژی پلیمری جدید ABS/PVAc

حمیدرضا سنایی پور، آبتین عبادی عموقین، عبدالرضا مقدسی*

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۳۸۱۵۶-۸۷۵

علی کارگری

ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد ماهشهر، گروه مهندسی پتروشیمی، صندوق پستی ۴۱۵

داود قنبری

اراک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک

زهرا شیخی مهرآبادی

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده علوم، گروه شیمی

مجتبی قائمی

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۳۸۱۵۶-۸۷۵

چکیده: جداسازی گاز کربن دی اکسید به منظور کنترل نشر آن در گازهای اتلافی و گاز خروجی دودکش ها، ارتقای گاز طبیعی، بازیافت گاز زیرزمینی و ازدیاد برداشت نفت مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در این راستا، در طی این پژوهش، غشاهای آلیاژی جدیدی از اکریلونیتریل - بوتادیان - استایرن (ABS) و پلی وینیل استات (PVAc) تهیه شدند. سپس اثر شرکت دادن ترکیب درصدی متفاوت پلی وینیل استات بر تراوایی گازهای کربن دی اکسید، متان و نیتروژن بررسی شد. نتیجه ها نشان داد که بالاترین مقدار تراوایی کربن دی اکسید در میزان پلی وینیل استات ۱۰٪ وزنی رخ می دهد. بالاترین گزینش پذیری برای کربن دی اکسید/متان در میزان پلی وینیل استات ۲۰٪ برابر ۲۹ و برای کربن دی اکسید/نیتروژن در ۳۰٪ برابر ۴۰/۴۱ می باشد. تلفیقی از اثر گروه های قطبی استات در پلی وینیل استات، مترکم شدن ساختار غشاء در حضور پلی وینیل استات با وزن ملکولی بالا، و میزان اکریلونیتریل و بوتادیان انعطاف پذیر ABS باعث این رخدادها شده است. هم چنین، بررسی اثر فشار بر تراوایی نشان داد که با تغییر فشار از ۲ تا ۸ بار، تغییر قابل توجهی در داده های تراوایی ایجاد نمی شود. در مجموع، غشاهای تهیه شده برای جداسازی کربن دی اکسید/نیتروژن بهتر از کربن دی اکسید/متان بودند.

واژه های کلیدی: تراوایی، غشاء آلیاژی جدید، جداسازی کربن دی اکسید/متان، جداسازی کربن دی اکسید/نیتروژن.

KEY WORDS: Permeability, Novel blend membrane, CO₂/CH₄ separation, CO₂/N₂ separation.

+E-mail: a-moghadassi@araku.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

در چند دهه اخیر فناوری غشایی به گزینه‌ای مطلوب به منظور جایگزینی برای فرایندهای تجاری مرسوم از قبیل جذب شیمیایی، جذب فیزیکی، جذب سطحی با نوسان فشاری (PSA) و دمایی (TSA)، و تقطیر برودتی تبدیل شده است. فرایند غشایی به دلیل ملاحظات اقتصادی و شرایط عملیاتی مناسب آن، به‌عنوان روشی قابل استفاده در کاربردهای صنعتی مطرح شده است [۱].

تا به امروز، مطالعه‌های پژوهشی زیادی در مورد غشاهای پلیمری جداساز گاز انجام شده است. ارتقای کیفیت و کارایی غشاء (تراوایی بالا همراه با گزینش پذیری مناسب) همواره مورد نظر این مطالعه‌ها بوده است. در این زمینه، جداسازی و ذخیره سازی کربن دی‌اکسید به یک موضوع مهم در صنایع تبدیل شده است که به‌عنوان مثال می‌توان به جداسازی کربن دی‌اکسید از گازهای اتلافی و گاز خروجی دودکش‌ها به‌منظور کنترل نشر گازهای گلخانه‌ای (جداسازی کربن دی‌اکسید/ نیتروژن) [۳، ۲]، بهبود کیفیت گاز طبیعی، بازیافت گاز زیرزمینی و ازدیاد برداشت نفت (جداسازی کربن دی‌اکسید/ متان) [۶-۴] اشاره کرد.

پلی وینیل استات (PVAc) از نظر اقتصادی ماده‌ای مناسب و پرکاربرد می‌باشد [۷]. پلی وینیل استات را به خاطر مقاومت مکانیکی به نسبت ضعیف، نمی‌توان به تنهایی برای ساخت غشای پلیمری به کار برد. از سوی دیگر، به‌دلیل حضور گروه‌های قطبی استات در ساختار PVAc و رفتار فازی آن در هنگامی که در معرض گاز کربن دی‌اکسید قرار می‌گیرد (ساختار آن طوری تغییر می‌کند که دارای بالاترین انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در مقایسه با سایر پلیمرهای هیدروکربنی وینیل دار می‌باشد)، می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای جداسازی غشایی گاز کربن دی‌اکسید باشد [۸]. از این رو، پلی وینیل استات در ترکیب با پلیمرهای دیگر، به‌صورت کوپلیمر مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌عنوان مثالی نام آشنا در این مورد می‌توان به کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) اشاره کرد که از کوپلیمریزاسیون پلی وینیل استات با پلی اتیلن به دست می‌آید. اتیلن وینیل استات کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های مهندسی و صنعتی دارد و این به خاطر ویژگی‌های مکانیکی خوب، مقاومت شیمیایی، انعطاف‌پذیری و خواص فرایندی مناسب آن می‌باشد [۹، ۱۰]. بسیاری از مطالعه‌های انجام شده بر روی کوپلیمرهای دارای وینیل استات (VA)، به تهیه غشاهای دارای کارایی بالا در جداسازی مخلوط مایعات اختصاص یافته است. تراوش تبحیری به‌منظور جداسازی اتیل استات از محلول آبی آن [۱۲، ۱۱]، متانول از

متیل-ت-بوتیل اتر (MTBE) [۹]، بنزن از سیکلوهاگزان [۱۴، ۱۳] و متیل بنزن‌ها (اورتو، متا و پارا) [۱۰] برخی از کارهای اساسی انجام شده در این راستا می‌باشند. اما در سال‌های اخیر، دانشمندان تلاش زیادی برای ساخت گونه‌های مختلفی از غشاهای حاوی وینیل استات برای به کارگیری در جداسازی گاز داشته‌اند. ماریس و همکاران [۱۶، ۱۵] غشایی آلیاژی از پلی وینیل استات/ پلی وینیل کلرید تهیه و تراوایی اکسیژن، کربن دی‌اکسید و بخار آب را مورد بررسی قرار دادند. آنها نشان دادند که گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید/ بخار آب و بخار آب/ اکسیژن با افزایش ترکیب درصد وینیل استات افزایش می‌یابد. موسوی و همکاران [۱۷] ویژگی عبور گاز را در غشای اتیلن وینیل استات برای گازهای خالص کربن دی‌اکسید، متان، نیتروژن و اکسیژن مورد مطالعه قرار دادند. نتیجه‌های آنها بیانگر این مطلب بود که انحلال‌پذیری، مکانیسم غالب برای تراوش گاز در غشای پلی وینیل استات می‌باشد. هم چنین آنها برای تهیه غشای پلی وینیل استات از حلال‌های متفاوتی استفاده نمودند و اثر حلال را بر خواص تراوایی اکسیژن/ نیتروژن، کربن دی‌اکسید/ نیتروژن و دی‌اکسیدکربن/ متان بررسی کردند. آنها نشان دادند که مقدارهای تراوایی و گزینش‌پذیری‌ها به هنگام استفاده از حلال تتراهیدروفوران در مقایسه با کلروفرم افزایش می‌یابد. به تازگی، صادقی و همکاران [۷] اثر افزایش ذرات نانوسیلیکا در غشای پلی وینیل استات را بر خواص عبور گاز بررسی کردند. آنها نشان دادند که تراوایی کربن دی‌اکسید، متان، نیتروژن و اکسیژن در حضور نانوذرات افزایش چشمگیری می‌یابد. همچنین با افزایش چشم‌گیری در نفوذپذیری و انحلال‌پذیری مواجه شدند. آنها نشان دادند که انحلال‌پذیری، مکانیسم غالب در عبور گاز می‌باشد و افزایش تراوایی‌های کربن دی‌اکسید/ نیتروژن و کربن دی‌اکسید/ متان به افزایش مقدار نانو ذرات سیلیکا وابسته است.

در استفاده از پلیمرها، از دیدگاه جداسازی گاز، سنتز غشاهای پلیمری جدید با تراوایی و گزینش‌پذیری مناسب مورد توجه بسیاری از پژوهشگران عرصه پلیمر بوده است [۱۸]. همچنین در این رویکرد، آلیاژکاری پلیمرها روشی قابل اطمینان به جای کوپلیمریزاسیون می‌باشد. آلیاژکاری پلیمرها می‌تواند به ایجاد ویژگی‌های جدید در مواد به‌منظور کاربردهای خاص منجر شود [۲۰، ۱۹]. تریلیمر اکریلونیتریل - بوتادی‌ان - استایرن (ABS) به‌خاطر استحکام، قابلیت فرایندپذیری خوب و هزینه متوسط [۲۱] به‌عنوان یک گزینه مناسب برای ساخت غشاء مطرح است که نه تنها پایداری مکانیکی غشاء را ارضاء می‌کند، بلکه ویژگی‌های

در دمای محیط همزده شده و بعد از آن حباب‌زدایی شدند. محلول بدون حباب بر روی صفحه شیشه‌ای تمیز ریخته‌گری شد. بعد از تخییر حلال در یک بازه زمانی ۲ تا ۳ روزه در دما و فشار محیط، فیلم‌ها (غشاهای) غیرمتخلخل از صفحه شیشه‌ای جدا شدند. به‌منظور خشک‌شدن کامل‌تر، غشاء به مدت ۱۲ ساعت در آن (فشار ۱ اتمسفر) قرار داده شد. ضخامت غشاهای به‌دست آمده بین ۱۸ تا ۲۲ میکرومتر بودند.

اندازه‌گیری‌ها

تراوایی گاز به کمک دستگاه آورده شده در شکل ۱ اندازه‌گیری شده‌است. سلول غشایی مورد استفاده (Millipore Co., USA) از فولاد ضد زنگ با مساحت مؤثر $15/90 \text{ cm}^2$ ساخته شده است. جهت تنظیم دقیق جریان، از یک جریان سنج ساخته شده از فولاد ضد زنگ (Fisher Co., USA) استفاده شد. از یک رگولاتور فشار (Parker- Hannifin Co., USA) و یک رگولاتور فشار برگشتی (GO Co., USA) برای تنظیم فشار مطلوب استفاده شده است. هر دو رگولاتور از فولاد ضد زنگ (316L) ساخته شده‌اند. از یک فیلتر (Gasklin® form Pall Co., USA) $0/003$ میکرون تفلونی با نگهدارنده (AISI 316L holder) در مسیر جریان گاز استفاده شد تا هیچ ذره‌ای وارد غشاء نشود. جریان ماده تراوشی با توجه به نرخ آن به کمک یک جریان سنج (با ترسیم نمودار داده‌های تغییر حجم پایین دست غشاء بر حسب زمان و محاسبه شیب قسمت حالت پایدار این نمودار، $\Delta V/\Delta t$) اندازه‌گیری شد. سپس تراوایی گازها در حالت پایدار در دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سانتی‌گراد) و فشار محلی 620 میلی‌متر جیوه با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\bar{P} = \frac{VL}{At\Delta P} \frac{273/15}{T_0} \frac{P_0}{76} \quad (1)$$

که در این معادله \bar{P} (Barrer) تراوایی گاز، $V(\text{cm}^3)$ حجم ماده تراوشی جمع شده در سمت پایین دست غشاء در دوره زمانی $t(\text{s})$ (به عبارتی V/t از شیب نمودار زمان - حجم محاسبه شده است)، $L(\text{cm})$ ضخامت غشاء، $A(\text{cm}^2)$ سطح مؤثر غشاء، $\Delta P(\text{cmHg})$ اختلاف فشار عبوری از غشاء، $T_0(\text{K})$ و $P_0(\text{cmHg})$ به ترتیب دما و فشار محیط آزمایشگاه می‌باشد. هنگامی که فشار ماده تراوشی نسبت به فشار خوراک ناچیز باشد، و نفوذ فیک از طریق سرعت به‌عنوان محدودکننده در انتقال ماده رسوخ کننده، حاکم باشد در مورد

جداسازی گاز مناسبی نیز از خود نشان می‌دهد [۲۲]. از سوی دیگر، تا به حال به صورت مستقیم از پلی وینیل استات به‌عنوان یک پلیمر حاوی وینیل استات در کاربردهای جداسازی گاز استفاده نشده است. همچنین ساخت غشای خالص از این پلیمر امکان‌پذیر نمی‌باشد.

در کار قبلی، غشاهای غیرمتخلخلی با استفاده از آلیاژکاری ABS و (پلی اتیلن گلاکول) PEG تهیه و در فرایند جداسازی گاز کربن دی‌اکسید آزمایش شدند که گزینش پذیری خوبی برای کربن دی‌اکسید/ نیتروژن به دست آمد [۲۳].

در این پژوهش، غشاهای پلیمری جداساز گاز جدیدی از آلیاژکاری پلی وینیل استات با ABS تهیه شدند. غشاهای تهیه شده، برای جداسازی کربن دی‌اکسید/ نیتروژن و جداسازی کربن دی‌اکسید/ متان مورد آزمایش قرار گرفتند. علاوه بر این، اثر ترکیب درصدی متفاوت پلی وینیل استات بر مورفولوژی و خواص جداسازی گازها مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

پلی وینیل استات با وزن ملکولی 170000 از شرکت اکروس تهیه شد. کوپلیمر اکریلونیتریل - بوتادی‌ان - استایرن (ABS)، با محتوای اکریلونیتریل حدود 25% ، از شرکت آلدریج تهیه و قبل از مصرف به مدت ۲ ساعت در دمای 80°C خشک شد. دی کلرومتان (شرکت اکروس) بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت.

کربن دی‌اکسید با خلوص $99/5\%$ از شرکت فرافن گاز خریداری شد. متان با خلوص $99/95\%$ و نیتروژن با خلوص $99/999\%$ از شرکت رهام گاز تهیه شد.

تهیه غشاء

به‌منظور تهیه غشاهای آلیازی مورد نظر، ABS (پلیمر اسکلت غشاء)، به همراه پلیمر افزوده شونده (PVAc) به کار گرفته شده است. ریخته‌گری محلول و تخییر حلال به روشی که در ادامه می‌آید انجام شده است. در ابتدا محلول‌های پلیمری ABS خالص و هم چنین ترکیب آن با پلیمر افزوده شونده، با انحلال 5% وزنی مقدارهای از پیش تعیین شده از گونه‌های سازنده، در دی کلرومتان به‌عنوان حلال آماده شدند. به‌منظور شکل‌گیری محلول‌های پلیمری شفاف و همگن، مخلوط‌ها به مدت ۵ ساعت

شایان گفتن است که به منظور افزایش دقت در اندازه‌گیری‌ها، برای هر غشای دارای ترکیب درصد مشخص، اندازه‌گیری‌های تراوایی و انحلال‌پذیری حداقل سه بار انجام شده و انحراف استاندارد کمتر از $\pm 5\%$ می‌باشد.

در نهایت، گزینش‌پذیری ایده آل مربوط به تراوایی گازهای خالص A و B نیز به صورت معادله زیر تعریف و محاسبه شد:

$$\alpha_{A,B} = \frac{\bar{P}_A}{\bar{P}_B} \quad (3)$$

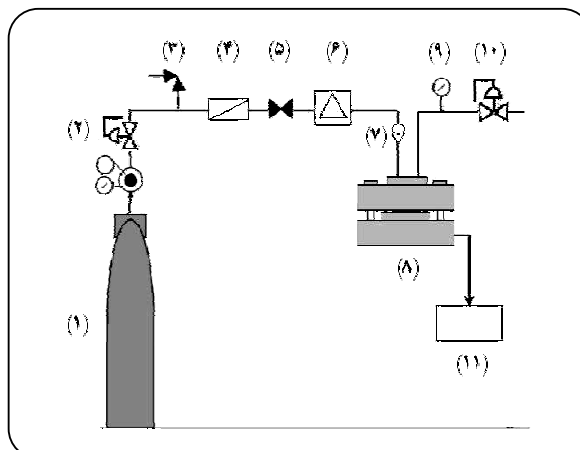
نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های جداسازی گاز در غشاها

در جدول ۱ تراوایی کربن دی‌اکسید، متان و نیتروژن، نفوذپذیری و انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید، گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید/نیتروژن و کربن دی‌اکسید/متان برای غشاهای تهیه شده، آورده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود تراوایی کربن دی‌اکسید رفتار مشخصی از خود نشان نمی‌دهد. با این وجود، روشن است که در محتوای پلی وینیل استات کم (۱۰ درصد) انعطاف‌پذیری بالای این پلیمر باعث نفوذ بهتر کربن دی‌اکسید در غشای آلیاژی می‌شود.

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی گازهای نفوذکننده را نشان می‌دهد [۲۲، ۲۴]. ملکول نیتروژن بر حسب قطر موثر کوچک خود عبور می‌کند. نیتروژن به دلیل ساختار شیمیایی خطی، فشرده و بدون گشتاورهای قطبی، دارای برهم کنش موثری با پلیمر نمی‌باشد. به عبارت دیگر، نیتروژن انحلال‌پذیری قابل توجهی در غشاء ندارد. در اینجا، افزایش محتوای پلی وینیل استات باعث کاهش تراوش نیتروژن شده است (جدول ۱). در مورد متان، تراوایی‌های بالاتر آن نسبت به نیتروژن، به معنای‌پذیری بیشتر آن مربوط می‌شود (جدول ۲).

در اینجا، پلی وینیل استات وزن ملکولی بالایی دارد (۱۷۰۰۰۰) و از این رو غشاهای آلیاژی که محتوای زیادی از آن دارند، دارای فشردگی بالایی می‌باشند. این باعث ایجاد شرایط سختی برای نفوذ ماده رسوخ کننده می‌شود. به عبارت دیگر اضافه شدن پیوندهای قطبی C=O موجود در گروه‌های کربونیل پلی وینیل استات که برهم کنش خوبی با ملکول‌های قطبی کربن دی‌اکسید دارند، انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید را ارتقاء می‌دهد. بنابراین تراوش کربن دی‌اکسید از توازن بین این دو عامل صورت می‌گیرد.



شکل ۱- سیستم آزمون تراوایی غشای پلیمری: ۱- سیلندر گاز ۲- رگولاتور فشار ۳- شیر اطمینان فشار ۴- فیلتر گاز ۵- شیر سوزنی ۶- جریان سنج ۷- شیر یک طرفه ۸- سلول غشایی ۹- فشارسنج ۱۰- رگولاتور فشار برگشتی ۱۱- جریان سنج.

فرایند انحلال - نفوذ گاز در غشاهای پلیمری غیرمتخلخل، ضریب تراوایی طبق معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\bar{P} = D \times S \quad (2)$$

در اینجا، D (cm^2/s) متوسط ضریب نفوذ موثر غلظتی و S ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{cmHg}$) ضریب انحلال‌پذیری براساس نسبت حجم گاز حل شده به حجم پلیمر در فشار جزیی گاز در قسمت بالادست غشاء می‌باشد.

ضریب انحلال‌پذیری نیز به وسیله آزمایش در محفظه جذب اندازه‌گیری شد؛ به این منظور مخزن دستگاه جذب را از گاز در فشار ۱ بار پر نموده و به سلول غشایی که محتوی غشای پلیمری مورد نظر با حجم معین می‌باشد، متصل می‌نماییم. میزان تغییر حجم گاز که از روی افت فشار و به کمک معادله بویل - ماریوت ($P_0 V_0 = P_1 V_1$) در دمای ثابت قابل اندازه‌گیری است، میزان انحلال‌پذیری را مشخص می‌نماید. در این معادله، P_0 فشار اولیه مخزن و سلول غشایی، V_0 حجم اولیه آنها یا حجم گاز در حالت اولیه، P_1 فشار ثانویه بعد از مدت زمان لازم برای جذب در حالت پایدار و V_1 حجم گاز در حالت ثانویه است که اختلاف این دو حجم، میزان انحلال‌پذیری را می‌دهد.

به این ترتیب با داشتن مقدار تراوایی و مقدار به دست آمده برای انحلال‌پذیری از آزمایش در محفظه جذب، به کمک معادله (۲) ضریب نفوذ D برای غشای مورد نظر قابل محاسبه خواهد بود.

جدول ۱- مقادیرهای تراوایی دی اکسیدکربن، متان و نیتروژن، نفوذپذیری و انحلال پذیری کربن دی اکسید، گزینش پذیری کربن دی اکسید/ نیتروژن و کربن دی اکسید/ متان برای غشاهای ABS/PVAc تهیه شده (دمای °C ۲۵، فشار ۱ بار).

غشاء	تراوایی* نیتروژن	تراوایی* متان	تراوایی* کربن دی اکسید	نفوذپذیری** کربن دی اکسید	انحلال پذیری*** کربن دی اکسید	گزینش پذیری کربن دی اکسید/ نیتروژن	گزینش پذیری کربن دی اکسید/ متان
ABS	۰/۲۰۱	۰/۲۱۳	۵/۲۲	۰/۲۲۲	۲۳۵	۲۵/۹۷	۲۴/۵۱
ABS/PVAc (10 wt%)	۰/۱۷۶	۰/۲۷۰	۵/۷۲	۰/۱۷۹	۳۳۰	۳۲/۵۰	۲۱/۱۸
ABS/PVAc (20 wt%)	۰/۱۷۰	۰/۱۴۰	۴/۰۶	۰/۱۴۱	۲۸۹	۲۳/۸۸	۲۹/۰۰
ABS/PVAc (30 wt%)	۰/۱۲۲	۰/۱۹۱	۴/۹۳	۰/۱۵۲	۳۲۴	۴۰/۴۱	۲۵/۸۱
ABS/PVAc (40 wt%)	۰/۱۲۴	۰/۲۱۷	۳/۱۲	۰/۰۶۲	۴۹۹	۲۵/۱۶	۱۴/۳۸
ABS/PVAc (50 wt%)	۰/۱۲۰	۰/۲۱۶	۴/۲۵	۰/۰۹۲	۴۶۳	۳۵/۴۲	۱۹/۶۸
ABS/PVAc (60 wt%)	۰/۱۹۶	۰/۱۴۰	۳/۲۲	۰/۰۵۸	۵۵۹	۱۶/۴۳	۲۳/۰۰

*تراوایی $(\text{Barrer}; 1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \text{ s cmHg} = 7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \text{ s Pa})$

**نفوذپذیری کربن دی اکسید $\times 10^4 [\text{cm}^2/\text{s}]$

***انحلال پذیری کربن دی اکسید $\times 10^3 [\text{cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ cmHg}]$

اثر فشار بر تراوایی

تراوایی‌های کربن دی اکسید به عنوان تابعی از فشار عبوری از غشاء (۲ تا ۸ بار) برای غشاهای حاوی ۰ تا ۶۰٪ پلی وینیل استات در شکل ۳ نشان داده شده است. از ۰ تا ۴۰٪، برای فشارهای ۲ تا ۸ بار، تراوایی کاهش و بعد از رسیدن به یک فشار بحرانی در اثر پلاستیکی شدن شروع به افزایش می کند. این رفتار بعد از رسیدن به یک فشار معین، برای غشاهای پلیمری شیشه‌ای رفتاری معمول می‌باشد. پدیده پلاستیکی شدن توسط CO_2 می تواند در اثر برهم کنش‌های دوقطبی بین گروه‌های قطبی پلیمر و ملکول‌های قطبش پذیر کربن دی اکسید رخ دهد [۲۵]. در اینجا غلظت دی اکسیدکربن به اندازه‌ای زیاد است که می‌تواند حجم آزاد و پویایی زنجیره‌ها و در نتیجه تراوایی را افزایش دهد. در حضور هر مقدار مشخص از پلی وینیل استات، این غلظت کربن دی اکسید است که برهم کنش مطلوب با گروه‌های قطبی پلی وینیل استات برای تراوش ماده رسوخ کننده در غشاء را موجب می‌شود. در مورد مقدارهای بالاتر PVAc، ۵۰ و ۶۰٪، غلظت CO_2 در فشارهای بالا می‌تواند باعث

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی گازهای نفوذکننده.

میعان پذیری (کلوین)	قطر موثر (انگسترم)	کربن دی اکسید
۱۹۵	۳/۵۰	کربن دی اکسید
۱۴۹	۳/۱۸	متان
۷۱	۳/۰۴	نیتروژن

ویژگی‌های ساختاری غشاء

تصویرهای مقطع عرضی از غشای ABS و غشای دارای تراوایی بیشتر (با محتوای پلی وینیل استات ۱۰٪)، در شکل ۲ (الف و ب) نشان داده شده است. هیچ حفره بزرگی در این تصویرها دیده نمی‌شود و همچنین وجود یک ساختار یکنواخت با توزیع مناسب اجزای سازنده، قابل تشخیص می‌باشد. همچنین آنچه از این تصویرها برمی‌آید اینکه در مقیاس میکروسکوپی می‌توان انتظار داشت جدایش فازی رخ داده است؛ وجود توده‌های پلیمری شفاف - PVAc - در ساختار شبکه ABS (شکل ۲-ب) تأییدی بر این مطلب می‌باشد.

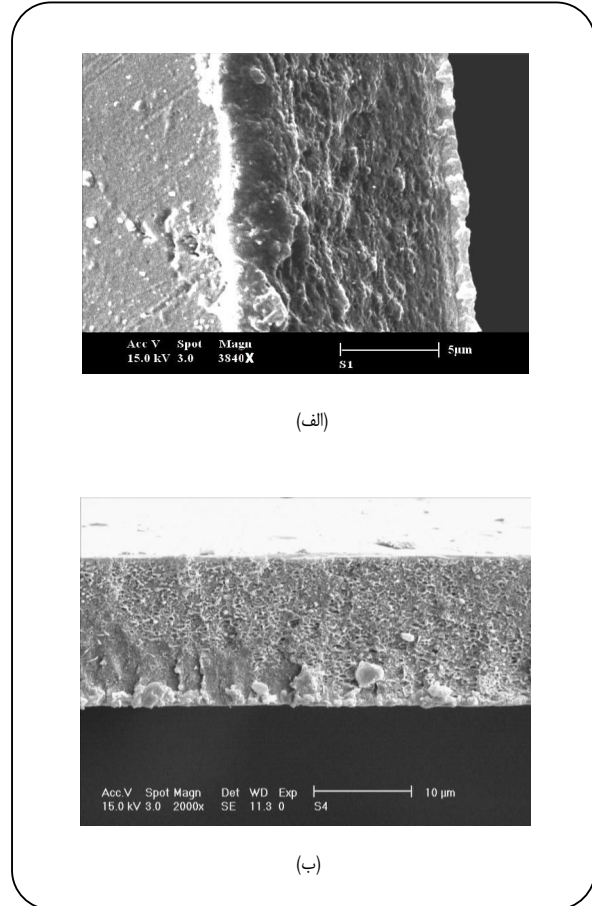
افزایش انعطاف پذیری زنجیره‌ها و در نتیجه افزایش نفوذ گاز و سرانجام افزایش تراوایی شود. علاوه بر این، افزایش انحلال پذیری CO_2 با افزایش فشار نیز به افزایش تراوایی منجر می‌شود [۲۳]. در اغلب موارد، به جز در محتوای ۵۰٪ از PVAc و بالاتر از آن که فاز حاکم پلی وینیل استات لاستیکی می‌باشد، تراوایی در فشار ۲ بار، تا حدی بالاتر از مقدار آن در فشارهای دیگر است. در واقع در این مورد، فشار برای اعمال اثر تراکم کافی نمی‌باشد.

گزینش پذیری کربن دی‌اکسید/ نیتروژن و کربن دی‌اکسید/ متان

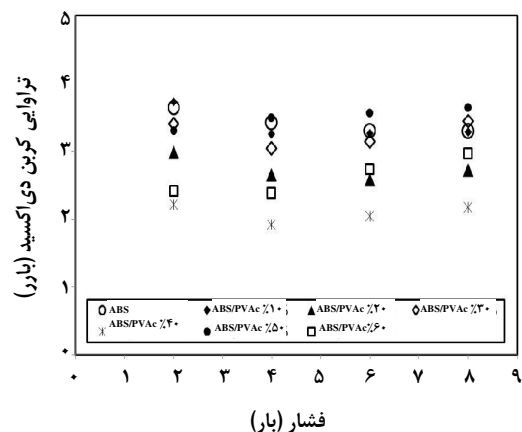
در شکل ۴ (الف و ب) گزینش پذیری کربن دی‌اکسید نسبت به متان و نیتروژن آورده شده است. در هر ترکیب درصد از پلی وینیل استات (از ۰ تا ۶۰ درصد)، آزمایش‌ها سه بار تکرار شده و نقطه‌های آمده شده در شکل بیانگر مقادیرهای گزینش پذیری مربوط به هر یک از اندازه گیری‌ها می‌باشد. خط پررنگ بیانگر مقادیرهای گزارش شده در جدول ۱ (مقدار میانگین) و دو خط کم رنگ نشان‌دهنده میزان انحراف نتیجه‌های به دست آمده از مقدار میانگین می‌باشد. آنچنان که دیده می‌شود میزان انحراف از مقدار میانگین $\pm 5\%$ می‌باشد. با توجه به جدول ۱ و شکل ۴، بالاترین گزینش پذیری برای کربن دی‌اکسید/ متان در میزان پلی وینیل استات ۲۰٪ برابر ۲۹ و برای کربن دی‌اکسید/ نیتروژن در ۳۰٪ برابر ۴۰/۴۱ رخ داده است. چنانچه مطرح شد، افزایش گروه‌های قطبی استات پلی وینیل استات، به علاوه میزان اکریلونیتریل و بوتادی‌ان انعطاف پذیر ABS، نقش اصلی را در افزایش انحلال پذیری کربن دی‌اکسید بازی می‌کنند. از سوی دیگر، افزایش میزان پلی وینیل استات با وزن ملکولی بالا، نفوذپذیری کربن دی‌اکسید را کاهش می‌دهد. در نتیجه، مقادیر بالای گزینش پذیری، در مقادیرهای پلی وینیل استات میانی (۲۰ و ۳۰ درصد) رخ داده است. در مجموع، از آنچه در شکل ۴ آمده است نتیجه می‌شود که غشاهای تهیه شده، برای جداسازی کربن دی‌اکسید/ نیتروژن نسبت به کربن دی‌اکسید/ متان مناسب‌تر می‌باشند.

نتیجه گیری

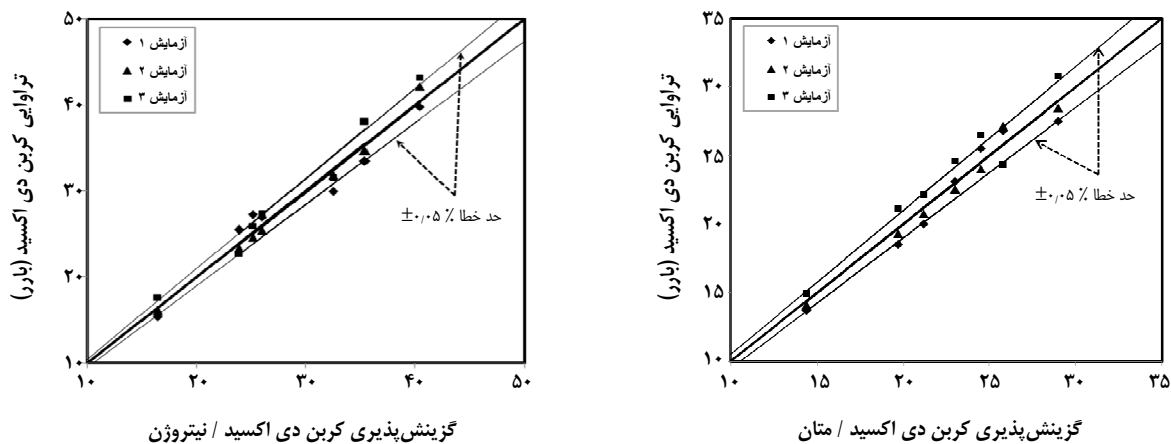
پلی وینیل استات در مقادیرهای متفاوت (۰ تا ۶۰٪) به ABS اضافه شده تا غشاهای آلیاژی پلیمری جدیدی برای جداسازی گاز تهیه شوند. ویژگی‌های جداسازی کربن دی‌اکسید/ متان و کربن دی‌اکسید/ نیتروژن و مشخصات مورفولوژی این غشاهای بررسی شد که خلاصه‌ای از نتیجه‌ها آورده می‌شود:



شکل ۲- تصاویرهای SEM سطح مقطع عرضی غشاهای (الف) سطح (ب) ABS/PVAc (10%) عرضی



شکل ۳- نمودار تغییرهای تراوایی دی‌اکسید کربن بر حسب فشار عبوری از غشاهای ABS/PVAc با ترکیب درصدهای متفاوت پلی وینیل استات.



شکل ۴- مقایسه گزینش پذیری (الف) کربن دی‌اکسید/متان (ب) کربن دی‌اکسید/نیتروژن در غشاهای آلیاژی ABS/PVAc با ترکیب درصدهای متفاوت پلی‌وینیل استات.

- بالاترین مقدار تراوایی کربن دی‌اکسید در محتوای پلی‌وینیل استات ۱۰٪ وزنی رخ داد. بالاترین گزینش‌پذیری برای کربن دی‌اکسید/متان در محتوای پلی‌وینیل استات ۲۰٪ برابر ۲۹ و برای کربن دی‌اکسید/نیتروژن در ۳۰٪ برابر ۴۰/۴۱ می‌باشد. این مقادیر از تلفیق این موارد به دست آمده‌اند: اثر گروه‌های قطبی استات در پلی‌وینیل استات، اثر متراکم شدن ساختار غشاء در حضور پلی‌وینیل استات با وزن ملکولی بالا، اثر محتوای اکریلونیتریل و بوتادی‌ان انعطاف‌پذیر در ABS.

- در مجموع، غشاهای تهیه شده برای جداسازی کربن دی‌اکسید/نیتروژن بهتر از کربن دی‌اکسید/متان بودند.

تشکر و قدردانی

این پژوهش توسط برنامه‌های پژوهشی دانشگاه اراک حمایت شده است. هم‌چنین نویسندگان از پارک علم و فناوری اراک سپاسگزاری می‌کنند.

- تراوایی کربن دی‌اکسید بر حسب میزان پلی‌وینیل استات روند مشخصی ندارد؛ در مقادیر کمی پلی‌وینیل استات (۱۰ درصد وزنی) انعطاف‌پذیری بالای زنجیره اصلی آن باعث نفوذ بهتر کربن دی‌اکسید در غشای آلیاژی می‌شود. به عبارت دیگر، پیوندهای قطبی C=O پلی‌وینیل استات، که برهم‌کنش خوبی با سرهای قطبی کربن دی‌اکسید دارند، باعث بهبود انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در غشاء می‌شوند. در مورد متان تراوایی‌های بالاتر نسبت به نیتروژن، به میعان‌پذیری بالاتر آن مربوط می‌شود.

- در تصویرهای SEM، هیچ حفره بزرگی مشاهده نمی‌شود و وجود یک ساختار یکنواخت با توزیع مناسب اجزای سازنده، قابل تمیز می‌باشد. هم‌چنین، در مقیاس میکروسکوپی می‌توان انتظار داشت که جدایش فازی رخ داده باشد.

- آزمایش‌های بررسی اثر فشار بر تراوایی نشان دادند که با تغییر فشار از ۲ تا ۸ بار تغییر قابل توجهی در داده‌های تراوایی ایجاد نشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۶/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۱۱

مراجع

- [1] Kesting R.E., Fritzsche A.K., "Polymeric Gas Separation Membranes", John Wiley & Sons, New York, (1993).
- [2] Zhang J., Webley P.A., Xiao P., Effect of Process Parameters on Power Requirements of Vacuum Swing Adsorption Technology for CO₂ Capture from Flue Gas, *Energy Conversion and Management*, **49**, p. 346 (2008).

- [3] Powell C.E., Qiao G.G., Polymeric CO₂/N₂ Gas Separation Membranes for the Capture of Carbon Dioxide from Power plant Flue Gases, *J. Membr. Sci.*, **279**, p. 1 (2006).
- [4] Hu X., Tang J., Blasig A., Shen Y., Radosz M., CO₂ Permeability, Diffusivity and Solubility in Polyethylene Glycol-Grafted Polyionic Membranes and Their CO₂ Selectivity Relative to Methane and Nitrogen, *J. Membr. Sci.*, **281**, p. 130 (2006).
- [5] Du R., Feng X., Chakma A., Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate)/Polysulfone Composite Membranes for Gas Separations, *J. Membr. Sci.*, **279**, p. 76 (2006).
- [6] Charmette C., Sanchez J., Gramain Ph., Rudatsikira A., Gas Transport Properties of Poly(Ethylene Oxide-Coepichlorohydrin) Membranes, *J. Membr. Sci.*, **230**, p. 161 (2004).
- [7] Sadeghi M., Khanbabaee Gh., Dehaghani A.H.S., Sadeghi M., Aravand M.A., Akbarzade M., Khatti S., Gas Permeation Properties of Ethylene Vinyl Acetate-Silica Nanocomposite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **322**, p. 423 (2008).
- [8] Tan B., Bray C.L., Cooper A.I., Fractionation of Poly(Vinyl Acetate) and the Phase Behavior of End-Group Modified Oligo(vinyl acetate)s in CO₂, *Macromolecules*, **42**, p. 7945 (2009).
- [9] Gozzelino G., Malucelli G., Permeation of Methanol/Methyl-t-Butyl Ether Mixtures Through Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) Films, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **235**, p. 35 (2004).
- [10] Joseph A., Mathai A.E., Thomas S., Sorption and Diffusion of Methyl Substituted Benzenes Through Cross-Linked Nitrile Rubber/Poly(Ethylene co-Vinyl Acetate) Blend Membranes, *J. Membr. Sci.*, **220**, p. 13 (2003).
- [11] Bai Y.X., Qian J.W., An Q.F., Zhu Zh.H., Zhang P., Pervaporation Characteristics of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Membranes with Different Composition for Recovery of Ethyl Acetate from Aqueous Solution, *J. Membr. Sci.*, **305**, p. 152, (2007).
- [12] Bai Y.X., Qian J.W., Zhao Q., Zhu Zh.H., Zhang P., Effect of Formation Conditions of Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) Membrane on the Membrane Physical Structure and Pervaporation Properties in the Recovery of Ethyl Acetate from Aqueous Solution, *J. Membr. Sci.*, **299**, p. 45, (2007).
- [13] Bai, Y.X. Qian, J.W. Sun H.B., An Q.F., Dilute Solution Behavior of Partly Hydrolyzed Poly(Vinyl Acetate) in Selective Solvent Mixtures and the Pervaporation Performance of Their Membranes in Benzene/Cyclohexane Separation, *J. Membr. Sci.*, **279**, p. 418 (2006).
- [14] An Q.F., Qian, J.W. Sun H.B., Wang L.N., Zhang L., Chen H.L., Compatibility of PVC/EVA Blends and the Pervaporation of Their Blend Membranes for Benzene/Cyclohexane Mixtures, *J. Membr. Sci.*, **222**, p. 113 (2003).
- [15] Marais S., Saiter J.M., Devallencourt C., Nguyen Q.T., Metayer M., Study of Transport of Small Molecules Through Ethylene-co-Vinyl Acetate Copolymers Films. Part B. CO₂ and O₂ Gases, *Polym. Test.*, **21**, p. 425 (2002).

- [16] Marais S., Bureau E., Gouanve F., Ben Salem E., Hirata Y., Andrio A., Cabot, C. Atmani H., Transport of Water and Gases Through EVA/PVC Blend Films-Permeation and DSC Investigations, *Polym. Test.*, **23**, p. 475 (2004).
- [17] Mousavi S.A., Sadeghi M., Hashemi M.M.Y.M., Chenar M.P., Azad R.R., Sadeghi M., Study of Gas Separation Properties of Ethylene Vinyl Acetate (EVA) Copolymer Membranes Prepared via Phase Inversion Method, *Sep. Purif. Technol.*, **62**, p. 642 (2008).
- [18] Kumar S.A., Yuelong H., Yumei D., Le, Y. Kumaran M.G., Thomas S., Gas Transport Through Nano Poly(ethylene-co-Vinyl Acetate) Composite Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, p. 4898 (2008).
- [19] Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, (1979).
- [20] Paul D.R., Newman S., "Polymer Blends", vol. 1, Academic Press, New York, (1978).
- [21] Whelan T., "Polymer Technology Dictionary", 1st Ed., Chapman & Hall, UK, (1994).
- [22] Marchese J., Garis E., Anson M., Ochoa N.A., Pagliero C., Gas Sorption, Permeation and Separation of ABS Copolymer Membrane, *J. Membr. Sci.*, **221**, p. 185 (2003).
- [23] Ebadi Amooghin A., Sanaeepur H., Moghadassi A.R., Kargari, A. Ghanbari D., Sheikhi Mehrabadi Z., Modification of ABS Membrane by PEG for Capturing Carbon Dioxide from CO₂/N₂ Streams, *Sep. Sci. Technol.*, **45**, p. 1385 (2010).
- [24] Teplyakov V., Meares P., Correlation Aspects of the Selective Gas Permeabilities of Polymeric Materials and Membranes, *Gas Sep. Purif.*, **4**, p. 66 (1990).
- [25] Bos A., Pünt I.G.M., Wessling M., Strathmann H., CO₂-Induced Plasticization Phenomena in Glassy Polymers, *J. Membr. Sci.*, **155**, p. 67 (1999).