

علی قانندیان جهرمی  
علی اکبر بابالو\*

دانشگاه صنعتی سهند تبریز، مرکز تحقیقات مواد  
نانوساختار

# تهیه‌ی غشاهای کامپوزیتی PEBA بر روی پایه‌های نانوفیلتر پلیمری برای جداسازی گازهای اسیدی

## چکیده

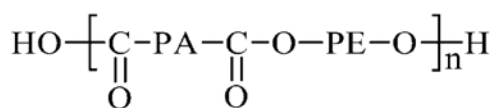
فرایندهای غشایی یکی از فرایندهایی است که در حذف گازهای اسیدی نظیر CO<sub>2</sub> کاربرد دارند. در این تحقیق نیز از غشای کامپوزیتی چند لایه به دلیل بالاتر بودن گذردهی این نوع غشاهای جداسازی CO<sub>2</sub> استفاده گردید. برای ساخت غشای کامپوزیتی از پایه‌های تجاری نانوفیلتر و کوپلیمر PEBA به دلیل کارایی مناسب آن در جداسازی گازهای اسیدی به عنوان لایه انتخاب‌گر استفاده گردید. تاثیر مورفولوژی سطح بر ایجاد لایه‌ی غشایی PEBA با استفاده از تصاویر SEM بررسی شد و غشای ساخته شده با دو لایه PEBA با استفاده از گازهای CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> به صورت خالص و مخلوط مورد تست گذردهی قرار گرفت. نتایج گرفته شده از این غشا نشان دهنده‌ی انتخاب‌گری واقعی ۱۰ برای N<sub>2</sub>/CO در فشار ۳ بار بود.

واژه‌های کلیدی: جداسازی غشایی، گازهای اسیدی، کوپلیمر PEBA، پایه‌ی نانوفیلتر پلیمری

## مقدمه

از آنجایی که ایران جزء بزرگ‌ترین دارندگان ذخایر گاز طبیعی دنیا است بر همین اساس باید بر روی فرایندهای تصفیه‌ی گاز طبیعی مطالعات گسترده‌ای صورت پذیرد تا بتوان دانش فنی این فرایندها را به دست آورد. گاز طبیعی استخراج شده دارای ناخالصی‌های متعددی است که این ناخالصی‌ها می‌توانند شامل گازهای اسیدی (دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) و سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S))، آب و نیتروژن باشند. حذف گازهای اسیدی و رساندن غلظت آن‌ها به حد استاندارد، شیرین‌سازی گاز طبیعی نامیده می‌شود. وجود گازهای اسیدی در گاز طبیعی منجر به کاهش ارزش حرارتی شده به همین دلیل حذف این گازها از گاز طبیعی تا به یک مقدار استاندارد اهمیت پیدا می‌کند [۱].

فرایندهای تجاری آمین مایع و جذب فیزیکی برای شیرین‌سازی گاز استفاده می‌شوند اما این فرایندها مشکلاتی مثل نیاز به مراقبت زیاد، سرمایه‌گذاری زیاد، نیاز به فضای وسیع و مصرف شدید حرارت برای مرحله‌ی بازیابی دارند. اما فرایند غشایی و یا فرایندهای هیبریدی جذب-غشا به علت مزایایی که در راندمان انرژی، انعطاف‌پذیری فرایندی و کاهش اثرات زیست محیطی دارند مورد توجه زیادی واقع شده‌اند [۲]. تحقیقات متعددی بر روی انواع پلیمرهای سازنده‌ی غشاهای شیرین‌ساز گاز طبیعی انجام گرفته است که در این میان کوپلیمر پلی اتر بلاک آمید (PEBA) توانسته نتایج مناسبی در حذف گازهای اسیدی داشته باشد [۳-۵]. دو گاز CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در دسته‌ی گازهای قطبی قرار دارند اما گازهایی مثل نیتروژن (N<sub>2</sub>) در دسته‌ی گازهای غیر قطبی قرار می‌گیرند. از طرفی کوپلیمر PEBA همان‌طور که ساختار آن در شکل (۱) آورده شده است از دو قطعه‌ی پلی اتر (PE) و پلی آمید (PA) تشکیل شده است که معمولاً این دو قطعه ساختاری خطی دارند. با کاهش میزان درصد پلی آمید در کوپلیمر PEBA میزان گذردهی CO<sub>2</sub> که از دسته‌ی گازهای اسیدی و قطبی است کاهش پیدا می‌کند و این نشان دهنده‌ی تاثیر مستقیم افزایش گذردهی با افزایش میزان قطعه‌ی پلی اتری است. شایان ذکر است که قطعه‌ی پلی آمیدی بیشتر خواص نگهدارنده‌ی مکانیکی را برای کوپلیمر PEBA تامین می‌کند و سهم کمتری در گذردهی دارد [۵-۶].



شکل (۱) ساختار شیمیایی PEBA [N]

غشاهای مهندسی که دارای خواص بالای جداسازی هستند معمولاً دارای قیمت بالایی هستند از این رو برای ساخت غشاهایی که کل ساختار آن از همان جنس باشد هزینه‌ی بالایی مورد نیاز است. بنابر این استفاده از غشاهای کامپوزیتی مطرح می‌شود در این غشاها، لایه‌ای نازک بر روی پایه‌ای متخلخل که استحکام مکانیکی برای لایه‌ی انتخاب‌گر را فراهم می‌کند ایجاد می‌شود. این پایه‌ی متخلخل سهمی در انتخاب‌گری ندارد و می‌تواند از جنس پلیمرهای معمول و ارزان قیمت باشد تا هزینه‌ی نهایی ساخت غشا کاهش یابد [۸-۹].

پوشش‌دهی غوطه‌وری از جمله روش‌های تجاری است که با این روش می‌توان لایه‌ی نازکی از PEBA در ساختار غشاهای کامپوزیتی چند لایه ایجاد کرد [۱۰]. اساس این روش بر این استوار است که ابتدا محلول ایجاد کننده‌ی غشا تهیه می‌شود و پایه‌ی غشایی به درون آن فرو برده و سپس خارج می‌گردد. در نهایت این پایه در دمایی مناسب قرار داده می‌شود تا حلال از ساختار آن خارج و لایه‌ی غشایی بر روی پایه ایجاد شود. مشکلی که در این روش می‌تواند وجود داشته باشد نفوذ محلول پوششی به درون حفرات است که این مشکل با استفاده از پایه‌هایی با اندازه‌ی حفرات کوچک‌تر قابل حل است [۱۱-۱۲]. جی و همکارانش [۱۳] پایه‌هایی از جنس پلی سولفون با متوسط اندازه‌ی حفرات ۸/۳، ۱۰/۱ و ۳۱ نانومتر ساختند اما از پایه‌ای با کم‌ترین اندازه‌ی حفره استفاده کردند. توجیهی که برای این کار آورده شد این بود که اگر پایه دارای اندازه‌ی حفرات پایین باشد؛ محلول پوشش بهتر می‌تواند آن را بپوشاند. کار و همکارانش [۱۴] آلیاژی از PEBA را بر روی پایه‌ای متخلخل از جنس پلی اکریلو نیتریل با اندازه‌ی حفرات ۱۰ نانومتر پوشش‌دهی کردند نتایج حاصل از تصاویر گرفته شده از سطح مقطع این غشاها بیان‌گر کم بودن میزان نفوذ محلول پوشش در پایه‌های استفاده شده بود.

با توجه به توضیحات آورده شده در بالا، در این تحقیق از لایه‌ی انتخاب‌گر PEBA بر روی پایه‌هایی نانو فیلتر تجاری در ساختار کامپوزیتی چند لایه استفاده می‌گردد. پایه‌های نافیلتر استفاده شده دارای لایه‌ی رویی پلی آمیدی هستند. بنابر این به دلیل این که در ساختار PEBA، بلوک‌های پلی آمیدی نیز وجود دارند به نظر می‌رسد که لایه‌ی غشایی بتواند سازگاری مناسبی با لایه‌ی زیرین نانوفیلتر داشته باشد.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد

پایه‌ی غشایی استفاده شده یک غشای تجاری نانوفیلتر با لایه‌ی رویی پلی آمید، لایه‌ی میانی پلی سولفون بر روی پارچه‌ی بافته نشده از جنس پلی استر است. برای ساخت محلول پوشش‌دهی که در ساخت لایه‌ی غشایی مهم‌ترین نقش را دارد از کوپلیمر PEBA (ساخت شرکت Arkema)، حلالی متشکل از آب بدون یون و اتانول (ساخت شرکت Merck) استفاده گردید.

### ۲-۲ - ایجاد لایه‌ی نازک غشایی PEBA بر روی پایه‌ی نانو فیلتر

برای ساخت غشا در ابتدا محلول پوشش دهی تهیه گردید. برای این منظور آب و اتانول با نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰ مخلوط و سپس مقدار معینی از کوپلیمر PEBA به این مخلوط اضافه گردید تا نسبت وزنی کوپلیمر به مخلوط حلال به مقدار ۳ درصد وزنی باشد. به این مواد تحت رفلکس و در دمایی حدود ۷۰ درجه‌ی سانتی گراد اجازه‌ی اختلاط داده شد تا محلولی همگن بدست آید. لایه‌ی نازک غشایی با استفاده از روش پوشش‌دهی غوطه‌وری بر روی پایه‌ی غشایی نانوفیلتر ایجاد گردید. پوشش‌دهی در دو مرحله، در مدت زمان ۳۵ تا ۴۰ ثانیه و دمای ۲۵ تا ۳۰ درجه‌ی سانتی گراد انجام شد.

### ۲-۳- روش اندازه‌گیری گذردهی غشا

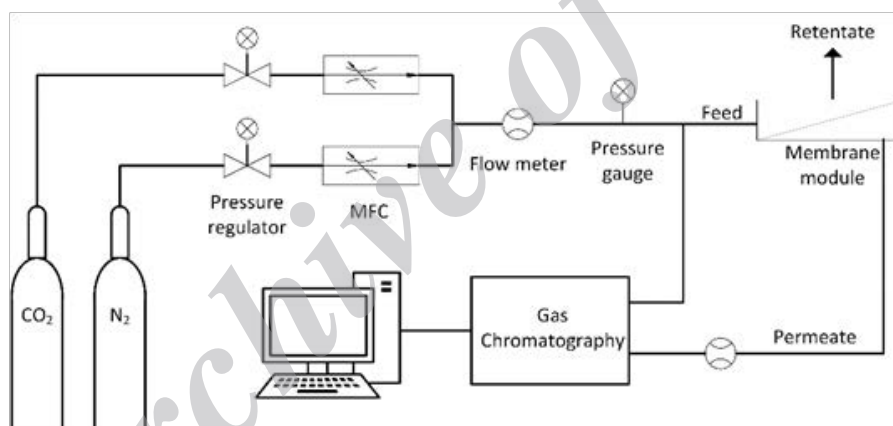
برای تعیین گذردهی غشای تهیه شده در ابتدا غشای صفحه‌ای به قطر ۶/۲ سانتی‌متر جدا می‌شود و در مدول غشایی قرار می‌گیرد.

سپس برای تعیین انتخاب‌گری ایده‌آل، گازهای  $N_2$  و  $CO_2$  که خلوص بالایی دارند به صورت جداگانه به عنوان خوراک به مدول غشایی تغذیه می‌گردد. بعد از پایدار شدن شدت جریان عبور کرده از غشا، مقدار دبی جریان عبور کرده با جریان سنج حسابی اندازه‌گیری می‌شود. این تست به صورت جداگانه برای هر گاز صورت می‌پذیرد. با تقسیم نسبت دبی گاز  $CO_2$  به  $N_2$ ، انتخاب‌گری ایده‌آل  $N_2/CO_2$  محاسبه می‌شود.

برای محاسبه‌ی گذرده‌ی ( $J$ ) گازهای خالص از غشا، رابطه‌ی (۱) مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. که در آن  $A$  سطح مؤثر غشا و برابر با  $21/2$  سانتی‌متر مربع است.  $Q$  دبی حجمی جریان گذر کرده است که به وسیله‌ی دبی‌سنج حسابی بدست می‌آید.  $\Delta P$  اختلاف فشار دو طرف غشا است و فشار سمت جریان گذر کرده در فشار اتمسفر ثابت نگه داشته می‌شود.

$$J = \frac{Q}{A \cdot \Delta P} \quad (۱) \text{ رابطه‌ی}$$

انتخاب‌گری واقعی گازها به این صورت بدست می‌آید که جریان گازی  $CO_2$  و  $N_2$  با شدت جریان تعیین شده که توسط کنترل کننده‌های جرمی جریان (MFC) کنترل می‌شوند با هم مخلوط شده و در فشارهای مختلف وارد مدول غشایی می‌شوند برای تعیین دقیق‌تر ترکیب درصد خوراک، نمونه‌ای از این جریان به دستگاه کروماتوگرافی گازی (ساخت شرکت طیف گستر) تزریق و سپس نتایج آنالیز می‌شود. در تست‌های انجام شده با این دستگاه از ستون PorapakQ که قادر به جداسازی  $CO_2$  از  $N_2$  است و آشکارساز TCD استفاده گردیده است. جریان عبور کرده از غشا نیز برای تعیین ترکیب درصد گازهای  $CO_2$  و  $N_2$  به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق می‌گردد. نمودار جریان برای فرایند استفاده شده به صورت ساده در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۲) نمودار جریان فرایند استفاده شده برای تعیین انتخاب‌گری واقعی

با داشتن ترکیب درصد گازها در خوراک و جریان عبور کرده می‌توان انتخاب‌گری واقعی غشا و یا ضریب جداسازی را با استفاده از رابطه‌ی (۲) محاسبه کرد [۱۵]. البته شدت جریان جریان باقی مانده نسبت به جریان گذر کرده به اندازه‌ی کافی بزرگ است. به عبارت دیگر میزان تغییر غلظت خوراک نسبت به جریان باقی‌مانده بسیار کم است بنابراین غلظت در سمت خوراک ثابت و با غلظت خوراک ورودی برابر است.

$$\alpha_{CO_2, N_2}^* = (y_{CO_2} / y_{N_2}) / (x_{CO_2} / x_{N_2}) \quad (۲) \text{ رابطه‌ی}$$

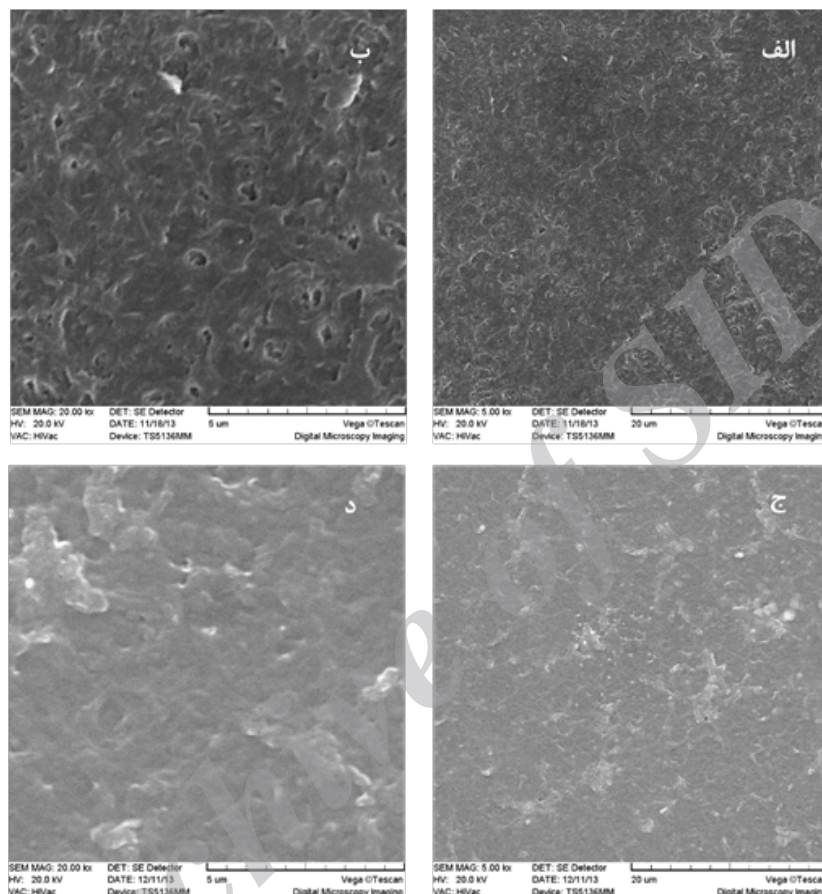
$x_i$  ترکیب درصد مولی اجزای گازی در سمت خوراک،  $y_i$  ترکیب درصد مولی اجزای گازی در جریان گذر کرده و  $\alpha_{ij}^*$  ضریب جداسازی جزء  $i$  نسبت به  $j$  است.

### ۳- بحث و نتایج

#### ۳-۱- مورفولوژی پایه‌ی نانوفیلتر و غشا

برای بررسی مورفولوژی سطح پایه‌ی غشایی، از سطح آن تصاویر SEM گرفته شد تا مورفولوژی سطح غشا مورد ارزیابی قرار گیرد همان

طور که از شکل (۳-الف و ب) با بزرگ‌نمایی‌های ۲۰۰۰۰ و ۵۰۰۰ برابر مشخص است سطح پایهی غشایی نسبتاً صاف و عاری از هرگونه عیب و نقص است. تصویر گرفته شده از سطح غشایی با لایه‌ی غشایی PEBA (شکل ۳-ج و د) نیز تصدیق‌کننده‌ی این است که یک لایه از PEBA توانسته سطح پایه را پوشش دهد طوری که اثری از ساختار زیر لایه‌ی پایه مشاهده نمی‌شود. بعد از ایجاد لایه‌ی دوم غشایی بر روی پایه‌ی غشایی نانوفیلتر این غشا مورد تست عملکرد غشایی قرار گرفت که در بخش بعدی ارایه می‌شود.



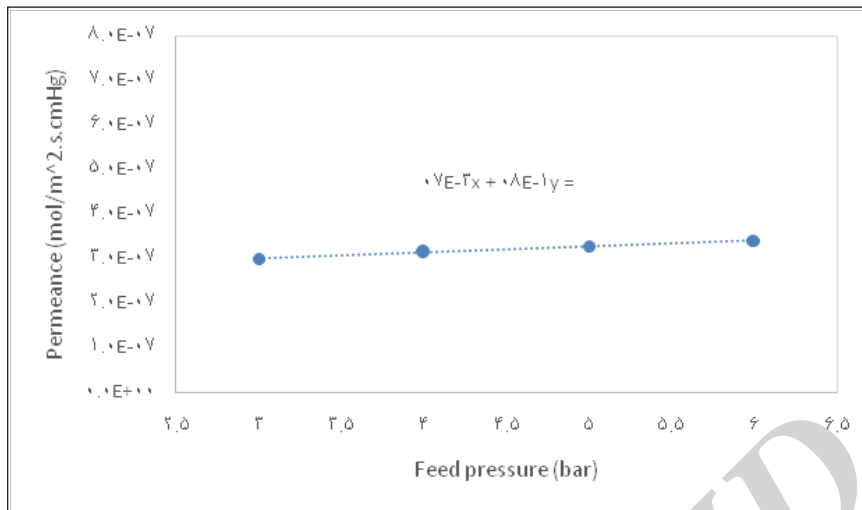
شکل (۳) تصاویر SEM از سطح (الف) و (ب) پایه‌ی غشایی (ج) و (د) غشای کامپوزیتی سنتز شده با یک لایه PEBA

### ۳-۲- گذرده‌ی و اندازه حفرات پایه‌ی نانوفیلتر

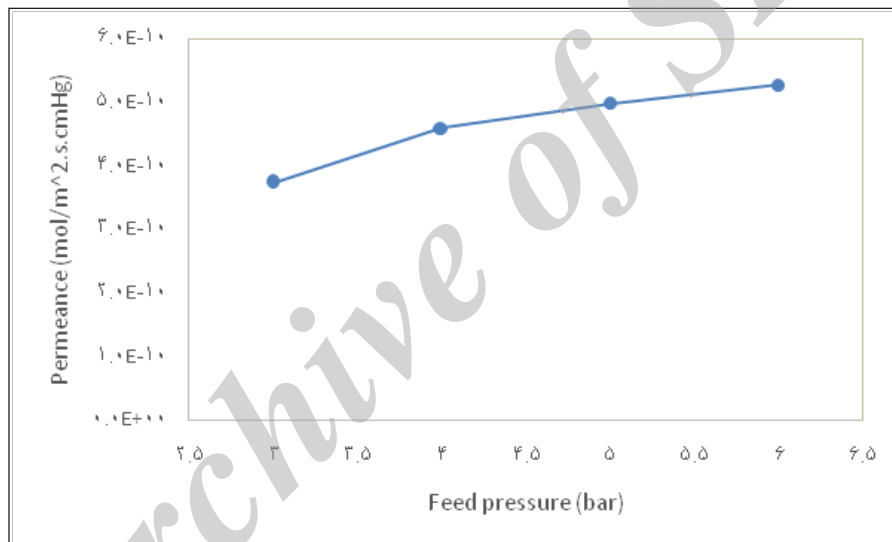
از پایه‌های نانوفیلتر تهیه شده تست گذرده‌ی  $N_2$  گرفته شد تا وضعیت حفرات پایه‌ی غشایی مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج این تست در شکل (۴) آورده شده است. شیب بسیار پایین این نمودار در مقایسه با عرض از مبدا آن که ۱۰ برابر کوچک‌تر است می‌تواند تاییدی بر غالب بودن مکانیسم نفوذ ناسن بر پایه‌ی نانو فیلتر تجاری باشد. با توجه به این‌که این مکانیسم در اندازه‌ی حفرات چند نانومتر می‌تواند مکانیسم غالب باشد می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اندازه‌ی حفرات پایه در ابعاد چند نانومتر بوده و می‌تواند در قالب نانوفیلتر مورد استفاده قرار گیرد.

### ۳-۳ عبورده‌ی و عملکرد غشا

در ابتدا تست گازهای خالص  $CO_2$  و  $N_2$  گرفته شد. نتیجه‌ی تست گذرده‌ی  $CO_2$  در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل مشخص است با افزایش فشار خوراک، گذرده‌ی افزایش می‌یابد و علت آن این است که مکانیسم حاکم بر این غشا، مکانیسم حلالیت-نفوذ است. بنابراین با افزایش فشار، غلظت  $CO_2$  بر روی سطح غشا افزایش می‌یابد و این افزایش غلظت باعث افزایش میزان جذب بر روی سطح غشا و در نتیجه افزایش نیروی پیشران غلظتی برای نفوذ در لایه‌ی چگال انتخاب‌گر PEBA می‌گردد. بنابراین با افزایش فشار گذرده‌ی از غشا افزایش می‌یابد.



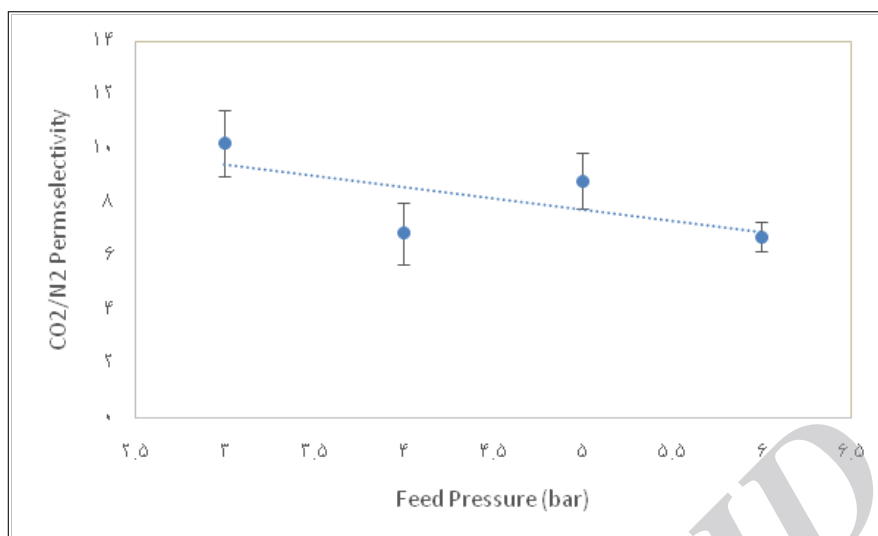
شکل (۴) گذردهی پایه‌ی غشایی نانوفیلتر برای گاز N<sub>2</sub>



شکل (۵) نمودار حاصل از تست گذردهی دی‌اکسید کربن

تست گذردهی N<sub>2</sub> نیز برای این غشا انجام گردید ولی به دلیل این‌که گذردهی نیتروژن برای غشای سنتز شده خیلی پایین بود گذردهی این گاز با استفاده از جریان سنج حبابی قابل اندازه‌گیری نبود که نشان دهنده‌ی بالا بودن انتخاب‌گری ایده‌آل این غشا برای CO<sub>2</sub> در مقایسه با N<sub>2</sub> است.

برای مشخص نمودن عملکرد واقعی این غشا در جداسازی CO<sub>2</sub> از N<sub>2</sub>، خوراکی با نسبت مولی تقریباً یکسان از این دو گاز، با دبی حجمی حدوداً ۵۰ (cc/min) به مدول غشایی تغذیه گردید. در فشارهای عملیاتی مختلف جریان گذر کرده به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق و نتایج آن آنالیز شد. نتایج انتخاب‌گری واقعی محاسبه و در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که از این نمودار مشخص است با افزایش فشار انتخاب‌گری به صورت کلی روند کاهشی دارد که بیان‌گر این است که ممکن است در سطح غشا قسمت‌های بسیار کوچکی وجود داشته باشد که به خوبی با لایه‌ی انتخاب‌گر پوشانده نشده است. بنابراین با افزایش فشار، عبور هر دو گاز از این نواحی غیر همگن اهمیت بیشتری پیدا می‌کند چون این نواحی اگرچه ممکن است کوچک باشند ولی عبور گازهای مختلف از آن‌ها به دلیل این‌که مقاومت بسیار کمتری نسبت به لایه‌ی انتخاب‌گر غشایی دارند آسان‌تر است. با افزایش فشار، تاثیر این نواحی نسبت به نواحی بسیار بزرگ‌تر انتخاب‌گر کم کم افزایش می‌یابد در نتیجه انتخاب‌گری واقعی به تدریج افت می‌کند.



شکل (۶) نمودار انتخاب‌گری  $N_2/CO_2$  نسبت به فشار خوراک

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق غشای کامپوزیتی PEBA با پایه‌ی نگهدارنده از نوع غشاهای نانوفیلتر تهیه و در حذف گاز  $CO_2$  مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح پایه‌های نانوفیلتر غشایی با استفاده از تصاویر SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. در ضمن نتایج حاصل از تست عبوردهی گاز خالص از پایه‌ی نانوفیلتر نشان داد که مکانیسم نادرین مکانیسم غالب بوده و اندازه‌ی حفرات پایه در محدوده‌ی چند نانومتر می‌باشد. غشای کامپوزیتی با دو لایه از PEBA ساخته و مورد تست گذردهی گازهای  $CO_2$  و  $N_2$  در فشارهای مختلف، به صورت جداگانه قرار گرفت. نتایج گرفته شده از این تست نشان دهنده‌ی روند افزایشی گذردهی  $CO_2$  با افزایش فشار بود. اما گذردهی  $N_2$  با استفاده از جریان سنج حبابی قابل اندازه‌گیری نبود که نشان دهنده‌ی ناچیز بودن میزان گذردهی این غشا برای  $N_2$  بود. برای بررسی رفتار این غشا در حالت واقعی، مخلوطی از این دو گاز به مدول غشایی تغذیه شد. داده‌های گرفته شده بیانگر وجود روند کلی کاهش برای انتخاب‌گری واقعی با افزایش فشار و انتخاب‌گری ۱۰ برای  $N_2/CO_2$  در فشار ۳ (bar) بود.

#### ۵- تشکر و تقدیر

در نهایت بر ما لازم است که کمال تشکر و قدردانی را از گروه تحقیقاتی غشای پژوهش‌شده‌ی نانو فناوری دانشگاه صنعتی بابل به دلیل تامین غشاهای نانو فیلتر داشته باشیم. همچنین از مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار دانشگاه صنعتی سهند به دلیل فراهم نمودن بستر انجام این تحقیق نهایت تشکر و تقدیر به عمل می‌آید.

#### مراجع

- 235, pp. 43–52, 2004.
- Y. Yampolskii and B. Freeman, Membrane Gas Separation. John Wiley & Sons Ltd, 2010.
- S. Armstrong, B. Freeman, A. Hiltner, and E. Baer, "Gas permeability of melt-processed poly (ether block amide) copolymers and the effects of orientation," Polymer, vol. 53, no. 6, pp. 1383–1392, 2012.
- B. Kraftschik, W. J. Koros, J. R. Johnson, and O. Karvan, "Dense film polyimide membranes for aggressive sour gas feed separations," Journal of Membrane Science, vol. 428, pp. 608–619, 2013.
- J. H. Kim, S. Y. Ha, and Y. M. Lee, "Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer," vol. 190, no. February, pp. 179–193, 2001.
- L. Liu, A. Chakma, and X. Feng, "A novel method of preparing ultrathin poly (ether block amide) membranes," Journal of Membrane Science, vol.



- composite membranes for separation of carbon dioxide from nitrogen,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 105, no. 1–2, pp. 43–51, Dec. 2004.
11. E. Drioli and L. Giorno, *Membrane operations*, 1st ed. Wiley-VCH, 2009.
  12. M. Mulder, *Basic principle of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, 1996.
  13. P. Ji, Y. Cao, X. Jie, M. Li, and Q. Yuan, “Impacts of coating condition on composite membrane performance for CO<sub>2</sub> separation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 71, pp. 160–167, 2010.
  14. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K.-V. Peinemann, “Pebax®/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO<sub>2</sub> separation: Performance with mixed gases,” *Separation and Purification Technology*, vol. 62, no. 1, pp. 110–117, 2008.
  15. Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. Freeman, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley & Sons Ltd, 2006.
  6. X. Ren, J. Ren, H. Li, S. Feng, and M. Deng, “Poly (amide-6-b-ethylene oxide) multilayer composite membrane for carbon dioxide separation,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 8, pp. 111–120, 2012.
  7. J. P. Sheth, J. Xu, and G. L. Wilkes, “Solid state structure–property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBAX® thermoplastic elastomers,” *Polymer*, vol. 44, no. 3, pp. 743–756, 2003.
  8. R. W. Baker and K. Lokhandwala, “Natural Gas Processing with Membranes: An Overview,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 7, pp. 2109–2121, 2008.
  9. F. Hamad, K. C. Khulbe, and T. Matsuura, “Comparison of gas separation performance and morphology of homogeneous and composite PPO membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 256, pp. 29–37, 2005.
  10. L. Liu, a Chakma, and X. Feng, “Preparation of hollow fiber poly(ether block amide)/polysulfone

Archive of SID