



## مشاهده کارآمدی غشاهای پلیمری و بررسی آنها در جداسازی گازها

علیرضا حامد<sup>۱</sup>

Engalirezahamed2@gmail.com

<sup>۱</sup> دانشجوی دوره کارشناسی رشته مهندسی نفت و دبیر انجمن علمی دانشجویی نفت دانشگاه آزاد اسلامی واحد فیروز آباد

### چکیده :

امروزه غشاهای پلیمری در بسیاری از فرایندهای جداسازی همچون جداسازی گازها، شیرین سازی گاز طبیعی، رطوبت زدایی و ... استفاده می شوند. فرایندهای غشایی با مصرف انرژی پایین و عملیات جداسازی راحت تر، اهمیت چشمگیری در مقایسه با دیگر فرایندهای جداسازی دارند. اختلاف فشار مهمترین نیرو محرکه در غشاهای محسوب می شود. تراوش پذیری و انتخاب پذیری به عنوان دو خاصیت اساسی غشاهای با دما و فشار در ارتباط می باشند. در این کار کاربردها، مزایا و معایب غشاهای پلیمری جهت جداسازی گازها بررسی می شوند. سپس به مقایسه فرایندهای غشایی و آمینی پرداخته می شود. بررسی نقاط ضعف و قوت این فرایندها نشان داد که بکارگیری هر کدام از آنها به تنهایی بازدهی لازم را ندارد. در نتیجه جهت جداسازی گازها از یک فرآیند ترکیبی با کارایی بالا استفاده می شود. این مورد یک حالت بهینه ایجاد می کند.

**واژه‌های کلیدی:** غشاهای پلیمری، جداسازی گازها، فرایندهای غشایی، فرآیند

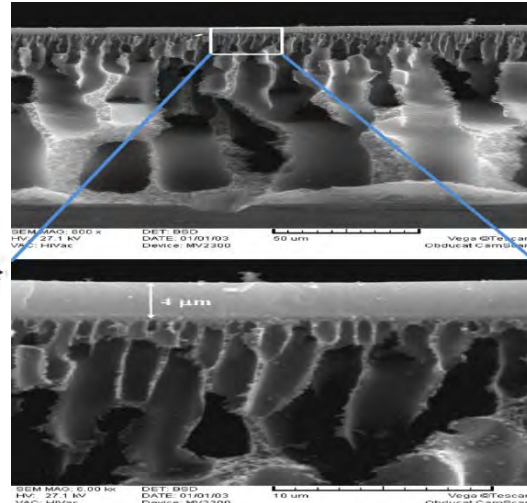
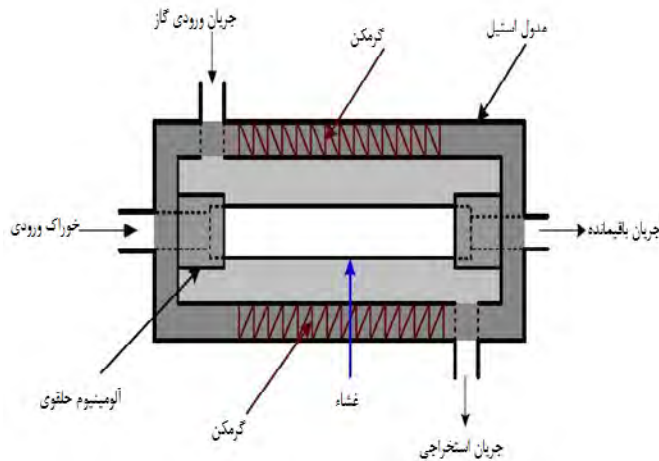


## ۱ - مقدمه :

مفهوم جداسازی گازها با استفاده از غشاهای پلیمری به ۱۷۵ سال پیش برمی گردد. اولین موضوعات در رابطه با غشاهای پلیمری توسط افرادی چون میشل و گراهام در سال‌های ۱۸۳۰، ۱۸۳۳ و ۱۸۶۶ منتشر شد. میشل مشاهده کرد که بالونهای لاستیکی که با هیدرون پر شده‌اند با گذشت زمان خالی می شوند. او به این نتیجه رسید که این پدیده با نفوذ گاز در میان دیواره بالون در ارتباط می باشد. گراهام آزمایش‌های میشل را با فیلم‌های لاستیکی تکرار نمود و متغیرهای موثر در سرعت نفوذ گاز در میان این فیلم‌ها را گزارش داد. البته در سال ۱۹۸۰ اولین سیستم غشاهای پلیمری برای جداسازی گاز ساخته شد. جداسازی گاز توسط غشاها به دلیل عملیات آسان، واحدهای کوچک، هزینه انرژی پایین و قابلیت گذردهی بالا نسبت به دیگر روشهای جداسازی از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۴-۱]. پلیمرهای سیلوکسان یکی از پلیمرهای به کار رفته در ساخت غشاهای مورد استفاده در جداسازی گاز می باشند که امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. سیلوکسان‌ها بر اساس خاصیت کشسانی دارای موادی با عملکرد بالا، پایدار در برابر دما و اکسیداسیون و همچنین نفوذ پذیری بالای گاز می باشند. این پلیمرها به وسیله پلیمریزاسیون یک تری‌مر یا تترامر تولید می شوند. از مهمترین سیلوکسان‌ها می توان به پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) اشاره کرد. این پلیمر دارای زنجیره های انعطاف پذیر با حجم آزاد زیاد می باشد به طوری که قابلیت نفوذپذیری بالای آنها را امکان پذیر کرده است [۹-۵]. شکل (۱) برش عرضی غشای PDMS با روکش پلی اتر سولفون (PES) را نشان می دهد که وضعیت قرار گیری حفره های آن به خوبی نمایان است [۱۰].

روش کلی جداسازی توسط غشاء به این ترتیب است که ابتدا غشای از قبل ساخته شده در مدول قرار می گیرد و خوراک به صورت عمودی یا افقی با یک فشار و دمای مشخص از روی غشاء عبور داده می شود. در نهایت قسمتی از جریان به صورت باقیمانده و قسمت دیگر جریان استخراجی خواهد بود. جریان گازی هم گاهی جهت کاهش غلظت اجزاء سمت جریان عبوری و یا افزایش نیرو محرکه‌ی جداسازی اضافه می گردد که می تواند به شکل جریان مایع نیز باشد [۹].

شکل (۲) نحوه خوراک دهی و مسیر ورود خوراک و خروج محصولات را در غشاء پلیمری نشان می دهد. در این شکل خوراک دهی به شکل موازی می باشد که از گرمکن و جریان گازی جهت عملیات جداسازی بهتر استفاده شده است.



شکل ۲: نمایی از عملیات خوراک دهی در مدول غشاء و مسیرهای خروج محصولات [۹].

شکل ۱: برش عرضی غشای PDMS/PES [۱۰].

## ۲- معادلات حاکم بر فرآیند جداسازی غشاهای پلیمری:

نفوذ در میان یک غشای متراکم پلیمری متخلخل در حد نانو با استفاده از مدل نفوذ- محلول با یک ضریب تراوش پذیری که با  $P_A$  نشان می دهند برای مولکول گازی  $A$  که محصول به شمار می رود با ضریب نفوذ  $D_A$  و ضریب حلالیت  $S_A$  به صورت زیر می باشد [۱۱].

$$P_A = D_A S_A \quad (۱)$$

معادله فوق اولین بار توسط گراهام به کار برده شد که یک رابطه اصولی در مورد مکانیسم نفوذ گازها در میان غشاهای متراکم پلیمری می باشد. نفوذ یک فرایند مولکولی میباشد (برای گاز، بخار و...) که در یک سیستم با حرکت تصادفی مولکولی انجام می گیرد.

حلالیت بستگی به غلظت موضعی ( $C$ ) گاز نامحلول در پلیمر در دمای داده شده و ضریب حلالیت  $S(c)$  دارد که به صورت تابعی از فشار به شکل زیر می باشد [۱۱]:

$$S(c) = \frac{C}{P} \quad (۲)$$

ضریب  $S(c)$  بستگی به تراکم پذیری گاز در نفوذ پلیمر دارد.

پارامتر مهم دیگری که در رابطه با نفوذ گازها در غشاهای پلیمری مطرح است انتخاب پذیری  $\alpha_{\frac{A}{B}}$  (گاز  $A$  نسبت به گاز  $B$ )

میباشد که در واقع اشاره به تفاوت در ضریب حلالیت  $\frac{S_A}{S_B}$  یا تفاوت در ضریب نفوذ  $\frac{D_A}{D_B}$  دارد:

مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا

سومین همایش ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی



$$\alpha_{\frac{A}{B}} = \frac{P_A}{P_B} = \left[ \frac{D_A}{D_B} \right] \left[ \frac{S_A}{S_B} \right] \quad (۳)$$

با توجه به رابطه فوق جداسازی به دلیل اختلاف در حلالیت و میزان تحرک پذیری متفاوت عناصر نفوذی انجام می گیرد [۱۱ و ۱۲].

### ۳- اثر دما بر انتقال گاز :

به طور کلی در یک فشار مشخص، نفوذ گاز در میان یک غشای پلیمری با دما افزایش می یابد. وابستگی نفوذ به دما توسط رابطه‌ای مشابه با رابطه آرنیوس به شکل زیر بیان می شود:

$$D_A = D_{A0} \exp\left[\frac{-E_D}{RT}\right] \quad (۴)$$

در رابطه فوق  $D_A$  ضریب نفوذ برحسب  $\left(\frac{cm^2}{s}\right)$ ،  $D_{A0}$  فاکتور پیش نمایی،  $E_D$  انرژی فعال سازی نفوذ  $\left(\frac{Kj}{mol}\right)$ ،  $R$  ثابت عمومی گازها  $\left(\frac{j}{mol.k}\right)$  و  $T$  دما بر حسب کلونین ( $K$ ) می باشد.

همچنین وابستگی دمایی حلالیت در یک سیستم نفوذ- پلیمری می تواند به فرم رابطه وانت هوف توصیف شود:

$$S_A = S_{A0} \exp\left[\frac{-\Delta H_s}{RT}\right] \quad (۵)$$

در معادله ی فوق  $\Delta H_s$  آنتالپی محلول نفوذی و  $S_{A0}$  فاکتور پیش نمایی می باشد. در نهایت با استفاده از معادله های ۴ و ۵ به معادله زیر می رسیم:

$$P_A = P_{A0} \exp\left[\frac{-E_P}{RT}\right] \quad (۶)$$

$E_P$  انرژی فعال سازی نفوذ می باشد [۱۲-۱۳].

### ۴- اثر فشار بر انتقال گاز:

نفوذ گاز در یک پلیمر بر اساس تغییرات فشار خوراک تحت تاثیر قرار می گیرد. الگوهای مشاهده شده را براساس وابستگی انتقال گاز به چهار دسته طبقه بندی می شوند:

۱- خطی با شیب نزدیک به صفر، یک حالت ایده آل، نفوذ مستقل از فشار (مانند جذب پایین اجزاء نفوذی  $He$  یا  $N_2$  در پلیمرهای شیشه‌ای یا لاستیکی)

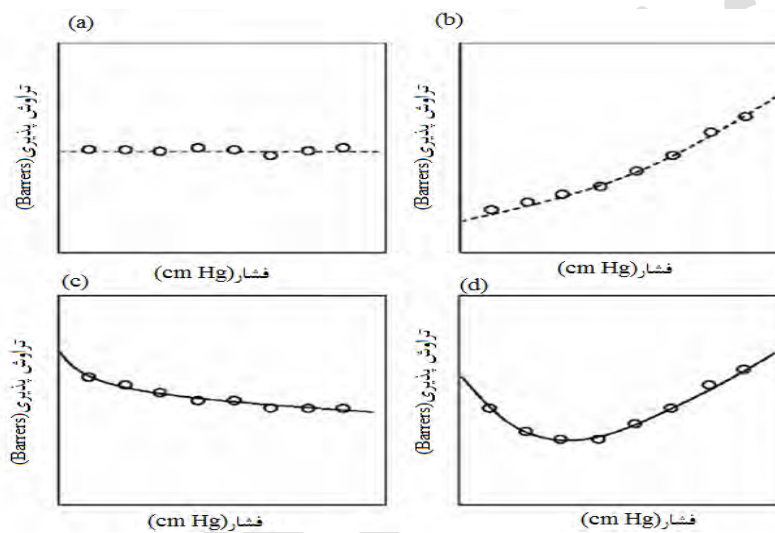
۲- نمودار نزدیک به خطی که افزایش نفوذ با افزایش فشار همراه است که اغلب نفوذ یک بخار آلی به داخل یک پلیمر لاستیکی را توصیف می کند.



۳- یک رفتار کاهشی در نفوذ با افزایش فشار که نوعا در گازهای خیلی محلول مثل  $CO_2$  که در غشاهای شیشه مانند اتفاق می افتد.

۴- منحنی به صورت کاو، که در واقع ترکیبی از منحنی های مورد دوم و سوم می باشد که یک نوع نفوذ قابل تحول مثل بخار آلی در پلیمر شیشه مانند است [۱۲].

شکل (a-d) ۳ به ترتیب دسته بندی فوق را نشان می دهد.



شکل ۳: الگوهای ارتباط فشار با تراوایی [۱۲].

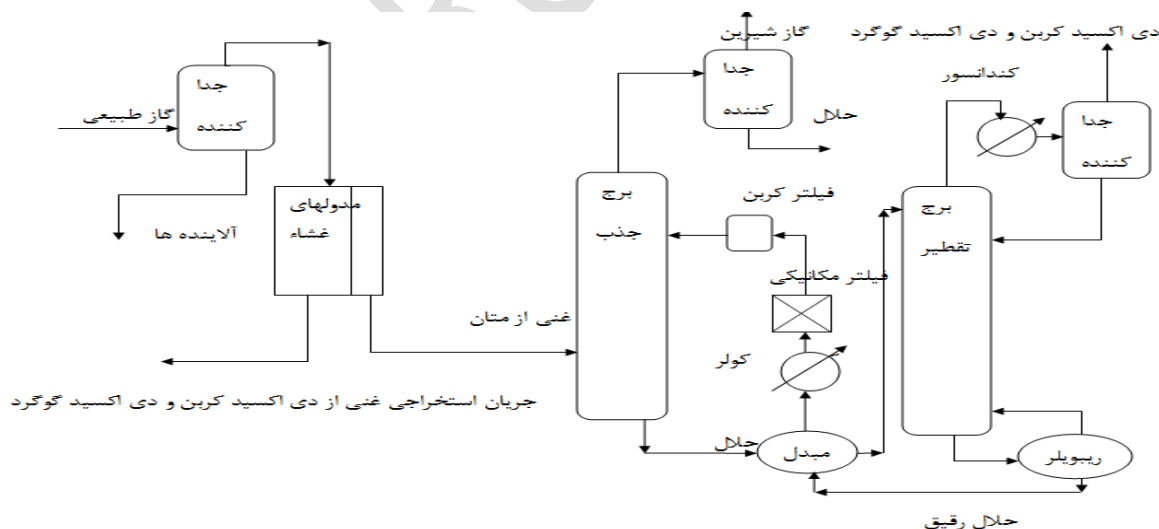
## ۵- واحدهای ترکیبی برای جداسازی گازها:

یکی از مهمترین فرآیندهای جداسازی در صنعت، شیرین سازی گاز طبیعی یعنی دفع گازهای اسیدی از گاز طبیعی می باشد. این فرآیند به روش های سنتی از طریق جذب این گازها در حلال های مختلف انجام می شود که به فرآیند جذب آمین معروف است. فرآیندهای جذب گاز توسط حلال در حال حاضر حدود ۷۰٪ از روش های به کار گرفته شده در فرآیند تصفیه گاز را شامل می شوند. دفع  $CO_2$  و  $H_2S$  بوسیله محلول های فیزیکی همانند فرآیندهای پریسول به وسیله یک واکنش شیمیایی برگشت پذیر با یک حلال مناسب مانند آلکانول آمین ها انجام می شود. عوامل تعیین کننده هزینه برای فرآیند جذب گاز، مقدار بخار مورد نیاز برای احیاء حلال و اندازه برج های جذب و دفع می باشند.

علیرغم پیشرفتهای حاصل شده در زمینه توسعه حلال های مناسب تر برای دفع گازهای اسیدی و طراحی فرآیند و یکپارچگی حرارتی فرآیندهای جذب گاز با محدودیت های زیادی روبرو می باشند که اهم آنها عبارتند از:



- ۱- از نظر انرژی بسیار پرمصرف هستند، مخصوصاً هنگامی که جریان گاز طبیعی دارای مقادیر زیادی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  باشد.
  - ۲- این فرآیندها برای جریان های کم گاز پرهزینه می باشند.
  - ۳- برای کاربردهای دور از ساحل به دلیل وزن و اندازه تجهیزات فرآیندی موردنیاز مناسب نمی باشند.
- با این حال فرآیندهای جذب گاز می توانند مقادیر  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  موجود در جریان گاز را به مشخصه های مورد نیاز برای خطوط لوله (کمتر از ۲٪ حجمی برای  $\text{CO}_2$  و کمتر از ۴ppm برای  $\text{H}_2\text{S}$ ) برسانند.
- از طرف دیگر فرآیندهای جداسازی غشائی از مزایایی مانند سادگی در افزایش مقیاس، راندمان وزنی و مکانی مناسب، انعطاف پذیری قابل قبول برای کارکردن با جریان هایی که ترکیب و مقدار آنها در حال تغییر می باشد و مصرف انرژی پایین برخوردار هستند. همچنین فرآیندهای غشائی معمولاً در دمای محیط کار می کنند. بنابراین در آنها اتلاف انرژی که معمولاً در مبدل های حرارتی رخ می دهد وجود ندارد و از نظر زیست محیطی بسیار ایمن هستند.
- با توجه به موارد اشاره شده پیش بینی می شود بکارگیری یک فرآیند ترکیبی برای دفع گازهای اسیدی از گاز طبیعی می تواند مزایای فرآیندهای غشائی و جذب آمین را به طور همزمان دربرداشته باشد و محدودیت های موجود در هر یک از دو فرآیند را کاهش دهد. در فرآیند ترکیبی، غشاها برای حذف عمده  $\text{CO}_2$  به کار می روند که این امر سبب کاهش مقدار حلال موردنیاز برای حذف گاز در مرحله بعد می شود. واحد جذب گاز نیز می تواند مقدار  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  را به غلظت مورد نیاز در خطوط لوله برساند و همچنین تلفات متان را کاهش دهد. راندمان های بالاتر می تواند به وسیله انتخاب مناسب پیکربندی های فرآیندی و بهینه سازی متغیرهای عملیاتی حاصل شود [۱۴ و ۱۵]. شماتیکی از فرآیند ترکیبی در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴: شماتیک واحد ترکیبی برای دفع گازهای اسیدی از گاز طبیعی [۱۵]



### ۳- نتیجه‌گیری :

امروزه مزایای استفاده از غشاهای پلیمری در جداسازی گازها بر کسی پوشیده نیست. کاهش مصرف انرژی و عملیات آسان از جمله نقاط قوت و پلیمریزاسیون و گرفتگی غشاء جزء نقاط ضعف این غشاهای می‌باشند. در مقابل جذب آمین در فرآیندهای جداسازی به عنوان مسئله‌ای مهم هم اکنون در پالایشگاهها در جریان است. به دلیل هزینه‌های زیاد و سختی کار سعی بر این است که تکنولوژی غشاهای در صنایع جایگزین روشهای مرسوم شوند. هر دو روش فوق الذکر دارای مزایا و معایبی می‌باشند لذا از روش ترکیبی که خود یک روش بهینه در جداسازی گازها با بازدهی نسبتا بالا می‌باشد، می‌توان استفاده نمود. غنی‌سازی اکسیژن، هلیوم و نیتروژن، رطوبت زدایی از هوا، شیرین سازی گاز و... جزء کاربردهای غشاهای پلیمری در جداسازی گازها می‌باشند. شیرین‌سازی گازها مخصوصا گاز طبیعی توسط این غشاهای از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تصور بر این است که در آینده از فرآیندهای غشایی و ترکیبی به جای فرآیندهای صرفا آمینی جهت ایجاد یک حالت بهینه استفاده شود.

### مراجع :

- [1] Yampolskii, Y., Freeman B., *Membrane Gas Separation*, John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2010.
- [2] Van Rijn, C.J.M., *Nano And Micro Engineered Membrane Technology*, 2004.
- [3] Hoffman, E. J., *Membrane Separations Technology*, 2003.
- [4] Takeshi, M., *synthetic membrane and Membrane Separation Processes*, CRC press, p. 314, 1994.
- [5] Fouad, M.K., *Multistage Separation Processes*, 2005.
- [6] Scott, K., *Handbook of Industrial Membrane*, Part 4, Elsevier Advanced Publication, New York, 1995.
- [7] Ying-Song, Y., Ya-Pu Z., *Deformation of PDMS membrane and micro cantilever by a water droplet: Comparison Between Mooney-Rivlin and linear elastic constitutive models*, Journal of Colloid and Interface Science, 2009.
- [8] Andradý A.L., Merkel, T.C., Toy L.G., "Effect of particle size on gas permeability of filled superglassy Polymers", *Macromolecules* 37 4329-4331, 2004.
- [9] Muler M., "Basic Principle of Membrane Technology", center of Mem. Sci & Tech. Uni. Of Twents, 7thosph Edition , 1997.
- [10] Sadrzadeh, M., "Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane", *Journal of Membrane Science*, 2009.
- [11] Nunes S.P., Peinemann, K.V., " *Membrane Technology in the Chemical Industry*", Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.



- [12] Mathews J. T., "Effect of permeate pressure on the mixed gas permeation of carbon dioxide and methane in a glassy polyimide", Journal of Membrane Science 152, 29±40, 1999.
- [13] Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B. D., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [14] Barboiu C., *Structural and mechanical characterization of micro porous silica-boron membrane for gas separation*, 2009.
- [15] Baker, R. W., *Membrane technology and applications*, John Wiley Publication, New York , 2004.