



## غشاهای شبکه آمیخته در جداسازی گاز: چالش‌ها و چشم‌انداز

ایمان خلیلی نژاد<sup>1</sup>، علی کارگری<sup>2\*</sup>، محمد مرفاوی<sup>3</sup>

<sup>1</sup> دانش‌آموخته‌ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرآیندهای غشایی (MPRL)، دانشکده مهندسی

پتروشیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، پردیس ماهشهر، ایران

<sup>2</sup> دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، تهران، ایران

<sup>3</sup> کارشناس اداره مهندسی پالایش، شرکت پالایش نفت آبادان، ایران

دریافت: 93/9/2 پذیرش: 94/11/18

### چکیده

مفهوم غشاهای شبکه آمیخته یعنی ترکیبی از نانوذرات جامد پخش‌شده درون ماتریس پلیمر که راهکاری موثر برای افزایش کارایی غشاهای پلیمری در جداسازی گاز است. در این دیدگاه، با ترکیب خواص مناسب نانوذرات معدنی با خواص فاز آلی پلیمر، می‌توان به یک غشاء جداسازی گاز با تراوایی و گزینش‌پذیری بالا، مقاومت مکانیکی و شیمیایی خوب و فرآیندپذیری مناسب دست یافت. در این مقاله‌ی مروری، به عوامل موثر بر کارایی غشاهای شبکه آمیخته در جداسازی گاز، انواع غشاهای شبکه آمیخته از لحاظ ساختار و روش تشخیص آن، انواع روش‌های ساخت این غشاها، همچنین انواع نانوذرات معدنی متداول در ساخت غشاهای شبکه آمیخته و نحوه تاثیر هرکدام بر عملکرد غشاء، انواع مورفولوژی فصل مشترک پلیمر/ ذره، مکانیسم‌های انتقال گاز درون غشاهای شبکه آمیخته، مهم‌ترین مدل‌های پیش‌بینی کننده عملکرد آن‌ها و در نهایت خط مشی آینده‌ی این دسته از غشاها، پرداخته شده و درباره آن‌ها بحث شده است.

**کلمات کلیدی:** غشاء شبکه آمیخته، جداسازی گاز، فصل مشترک پلیمر/ ذره، پُرکن، مدل‌های تراوایی.

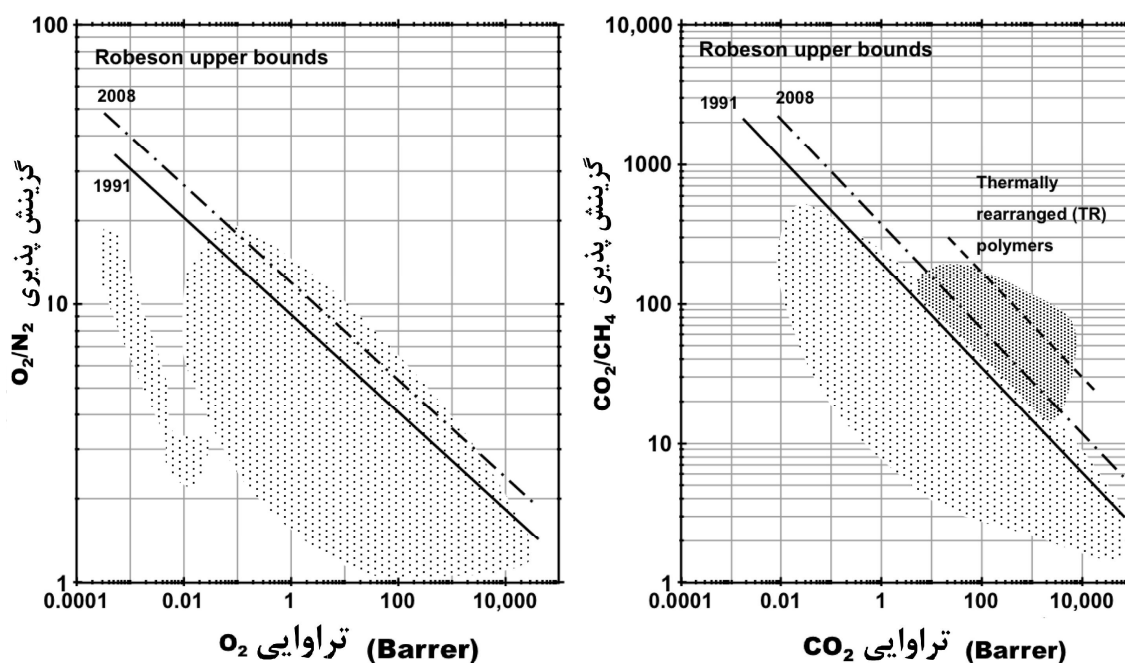
### مقدمه

امروزه، حضور تکنولوژی غشایی، در بسیاری از صنایع نفت و گاز، پتروشیمی، شیمی، دارویی، نیمه هادی‌ها، بیوتکنولوژی و محیط زیست ضرورت پیدا کرده است. از آن جایی که هزینه مصرف انرژی به سرعت رو به افزایش است، استفاده از تکنولوژی غشایی به ویژه در صنایع جداسازی گاز، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان از جمله پایداری، بازده بالا و سادگی فرآیندشان می‌توانند نقش بسیار موثری در کاهش هزینه‌های فرآیندی و کاهش معضلات محیط زیستی داشته باشند [1-5].

\* Ali\_kargari@yahoo.com

فرآیندهای غشایی در صنعت جداسازی گاز از جمله جداسازی هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، دی‌اکسیدکربن، فرآیندهای گاز طبیعی، تراوش تبخیری، نم‌زدایی از هوا و غیره کاربردهای ویژه‌ای پیدا کرده‌اند. این غشاها معمولاً از جنس کربن، سرامیک و یا پلیمر می‌باشند. غشاهای پلیمری دارای ویژگی‌هایی چون فرآیندپذیری، خواص مکانیکی مطلوب و هزینه‌ی ثابت و نگهداری پایین هستند. از این رو، در جداسازی گاز، مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند [5-9].

در سال 1991، روبسون نشان داد که بین تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای پلیمری یک رابطه معکوس وجود دارد. به صورتی که هرچه یک غشاء پلیمری دارای تراوایی بیش‌تری باشد، خواص گزینش‌پذیری آن کاهش پیدا می‌کند [10]. این روند برای جفت گاز  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  و  $\text{O}_2/\text{N}_2$  در شکل 1، نمایش داده شده است [1].



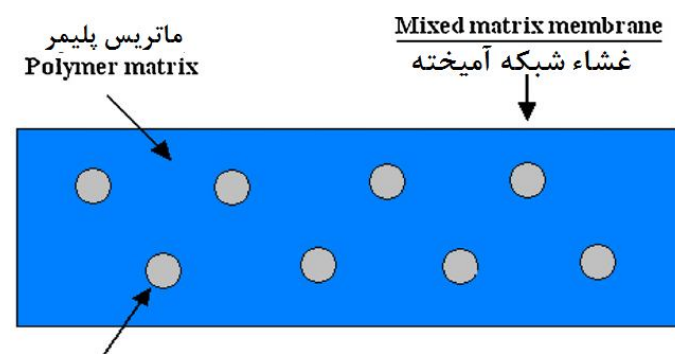
شکل 1. نمودار مبادله (trade-off) روبسون برای جفت گازهای  $\text{O}_2/\text{N}_2$  و  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  [1]

در واقع می‌توان گفت که غشاهای پلیمری از ارتباط معکوس بین تراوایی و گزینش‌پذیری رنج می‌برند. مفهوم غشاهای شبکه آمیخته برای غلبه بر این معضل غشاهای پلیمری ارائه شد. در این تکنولوژی جدید، که انتظار می‌رود در آینده جانشین غشاهای معمولی در جداسازی گاز باشد، خواص ویژه جداسازی مواد معدنی غربال مولکولی با خواص مکانیکی و به صرفه بودن اقتصادی مواد آلی پلیمری ترکیب شده است. مواد معدنی مورد استفاده در ساخت غشاهای شبکه آمیخته به عنوان فاز پراکنده، دارای ساختار منحصر به فردی از لحاظ سطح شیمیایی و مقاومت مکانیکی بالایی هستند و انتظار می‌رود هنگامی که آن‌ها را به ماتریس

پلیمر اضافه کنیم، خواص تراوایی و جداسازی پلیمر، مقاومت مکانیکی و گرمایی را به نحو مطلوبی افزایش - دهند. ترکیب غشاهای شبکه آمیخته به طور کلی به سه دسته تقسیم بندی می شود: پلیمر/ فاز پخش شده ی جامد، پلیمر/ فاز پخش شده ی مایع و پلیمر/ (جامد+ مایع) که در این بین، پلیمر با فاز پخش شده ی جامد بیشتر از مابقی دسته ها مورد توجه محققین قرار گرفته اند. مواد جامدی که به عنوان پرکن به ساختار پلیمر اضافه می گردند، به دو دسته ژئولیتی و غیر ژئولیتی تقسیم بندی می شوند [11-13].

ساخت غشاهای شبکه آمیخته با مشکلات متعددی از جمله برهمکنش ضعیف بین ذره و ماتریس پلیمر و نیز پخش ضعیف و ناهمگون ذرات پرکن درون فاز پیوسته پلیمر، همراه است. از طرفی، اندازه ذره، اندازه خلل و فرج ذره، درصد حجمی فاز پراکنده و خواص شیمیایی پلیمر مزید بر علت می شوند. شکل 2 شمایی از یک غشاء شبکه آمیخته را نشان می دهد [14,15].

از جمله زمینه های مورد تحقیق درباره غشاهای شبکه آمیخته می توان به نوع ذره، روش ساخت و مدل سازی عملکرد این دسته از غشا اشاره کرد که در ادامه به آن ها خواهیم پرداخت.



Zeolite particles dispersed in the polymer matrix

نانوذرات پخش شده درون ماتریس پلیمر

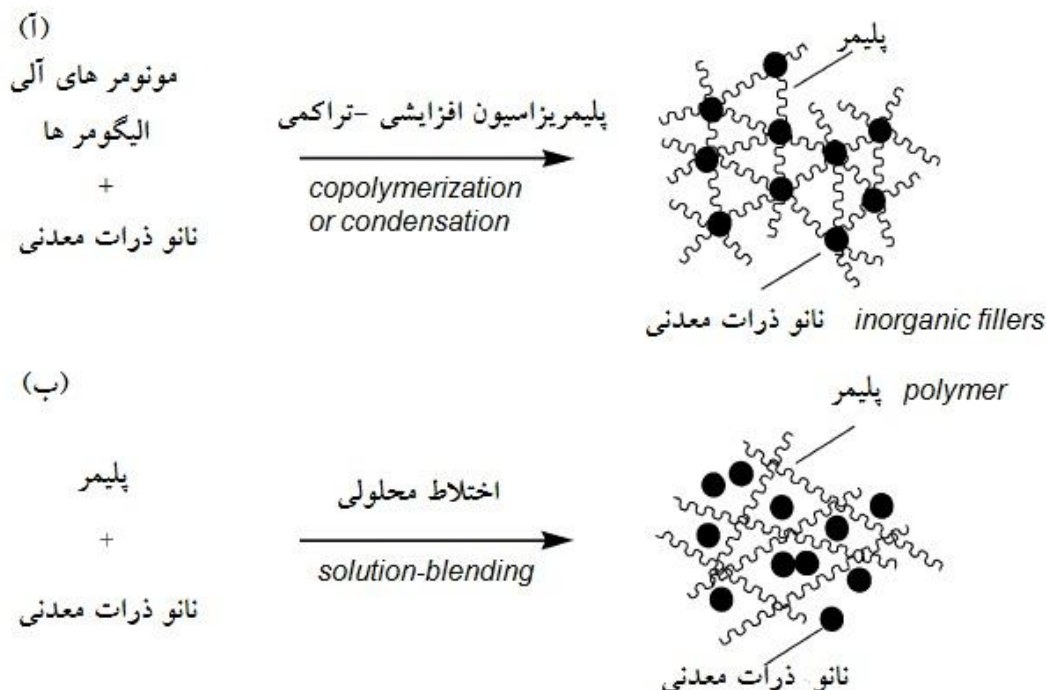
شکل 2. شمایی از ساختار غشاء شبکه آمیخته [15]

### انواع ساختار غشاهای شبکه آمیخته

همان طور که در شکل 3 نشان داده شده است، غشاهای شبکه آمیخته با توجه به نحوه درگیر شدن فاز پراکنده معدنی با فاز پیوسته آلی (پلیمر) به دو دسته تقسیم می شوند: (1) پلیمر و پرکن توسط پیوند کوالانسی به یکدیگر متصل شده اند، (2) پلیمر و پرکن توسط پیوند واندروالسی در کنار یکدیگر قرار گرفته اند [16].

آزمون تجزیه ای FTIR پرکاربردترین روش تعیین نحوه درگیر شدن پرکن با فاز پیوسته است. به این صورت که تغییر در جای محل پیک های لرزشی که نشانگر نوع پیوند در ساختار پلیمر هستند، نشان بارزی از برهمکنش شیمیایی بین پلیمر و ذره پخش شده است. همین طور برهمکنش شیمیایی قوی بین پلیمر و فاز پراکنده خود را در آزمون های XRD به صورت تغییر در محل پیک بلورینگی و در آزمون DSC به صورت تغییر در محل پیک ذوب پلیمر خود را نشان می دهد. برای دستیابی به جزئیات بیش تر می توان به کارهای

پژوهشی Pebax/silica [17]، Pebax/zeolite 4A [18] و Pebax/MWCNT [19]، مراجعه نمود.



شکل 3. تصویری از انواع غشاهای پلیمر/معدنی شبکه آمیخته؛ (آ) اتصال پلیمر و پرکن توسط پیوند کوالانسی، (ب) اتصال پلیمر و پرکن توسط پیوند واندروالسی [16]

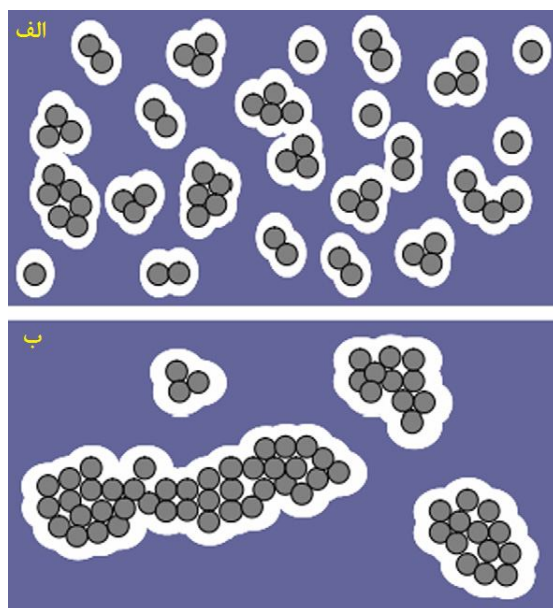
### روش‌های ساخت غشاء شبکه آمیخته

مهم‌ترین نکته در ایجاد یک غشاء شبکه آمیخته، پخش خوب ذرات پرکن درون ماتریس پلیمر است؛ زیرا یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که به طور مستقیم روی فصل مشترک پلیمر/پرکن تاثیر گذار است و برهمکنش ضعیف بین پرکن و پلیمر موجب ایجاد کانال‌هایی نامطلوب شده که مولکول‌های گاز با کم‌ترین مقاومت انتقال جرم در مسیر خود، از آن‌ها عبور کرده و کاهش عملکرد غشا را در پی خواهد داشت. شکل 4 شمایی از نحوه پخش پرکن‌ها را درون ماتریس پلیمر نشان می‌دهد [14].

آزمون‌های SEM، FESEM و TEM مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های تعیین پخش خوب و یا پخش نامناسب و کلوخه شدن ذرات هستند. این آزمون‌ها به صورت عکس هستند و محقق می‌تواند نحوه پخش ذرات را در آن‌ها ببیند. SEM و FESEM برای دیدن تصاویر سطح نمونه به کار می‌روند، با این تفاوت که FESEM دارای وضوح تصویر بالاتری است و از آن برای مشاهده فصل مشترک ذرات و پلیمر به ویژه در پلیمرهای شیشه‌ای استفاده می‌گردد. تفاوت TEM نیز در این است که می‌تواند یک الگوی پخش ذرات، درون ماتریس پلیمر بدست دهد.

از مهم‌ترین روش‌های ایجاد غشاهای شبکه آمیخته می‌توان به اختلاط محلولی به همراه تکنیک

اولتراسونیک، پلیمریزاسیون درجا، و سل-ژل اشاره نمود.



شکل 4. انواع پخش ذرات درون ماتریس پلیمر، الف) مناسب و همگن، ب) نامناسب: کلوخه شده [20]

### روش اختلاط محلولی

اختلاط محلولی یکی از روش های ساده جهت آماده سازی غشاهای نانو کامپوزیتی است. در این روش ابتدا پلیمر در حلال مناسب حل شده و محلول پلیمری شکل می گیرد، سپس نانو ذرات معدنی به محلول اضافه شده و توسط یک همزن کاملاً پخش می شود. در نهایت غشاء نانو کامپوزیتی توسط یک تیغه ریخته گری شده و حلال آن در محیط تحت یک دمای مشخص تبخیر می شود. روش اختلاط محلولی روشی مناسب و آسان برای فرآیند کردن انواع مواد معدنی می باشد و غلظت جزء پلیمری و معدنی به راحتی کنترل می شود. با این حال مواد تشکیل دهنده معدنی تمایل زیادی به تجمع و کلوخه شدن در غشاء را دارند. نکته ای که باید در ساخت غشاهای نانو کامپوزیت با این روش مورد توجه قرار گیرد این است که تکنیک های همگن کردن محلول مانند تحت محیط فراصوت قرار دادن محلول به منظور باز شدن ذرات کلوخه شده از یکدیگر، باید به خوبی انجام گیرد تا از کلوخه شدن پرکن ها جلوگیری شود. در این روش بهتر است پلیمر و پرکن ها به طور جداگانه درون حلال مناسب حل شوند. سوسپانسیون پرکن باید تحت امواج فراصوت قرار گیرد. سپس محلول پلیمر در چند مرحله به سوسپانسیون ذرات اضافه گردد و در هر مرحله عملیات فراصوت صورت گیرد. این روش یکی از موثرترین روش های جلوگیری از ایجاد کلوخه درون ماتریس غشاء است [12,18,20].

## روش پلیمرزاسیون درجا

در این روش نانو ذرات معدنی با مونومرهای آلی به خوبی مخلوط شده و سپس مونومرها تحت پلیمریزاسیون قرار می‌گیرند. در این روش برخی گروه‌های عاملی مانند گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل روی سطح ذرات معدنی وجود دارند که توانایی ایجاد رادیکال آزاد، کاتیون و یا آنیون تحت انرژی زیاد تشعشعی، پلاسما و یا روش‌های دیگر جهت شروع واکنش پلیمریزاسیون مونومرها روی دیگر سطوح را دارند. در روش پلیمریزاسیون نانو ذرات معدنی با گروه‌های عاملی توانایی اتصال و پیوند با زنجیره ی پلیمر توسط پیوند های کووالانسی را دارا می باشند. با این حال پرهیز از تجمع نانو ذرات معدنی در تشکیل غشاء دشوار است [16].

## روش سل - ژل<sup>1</sup>

روش سل - ژل یکی از روش‌های مرسوم است که به طور گسترده در تهیه‌ی غشاهای نانوکامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش مونومرهای آلی، الیگومرها یا پلیمرها و نانو ذرات معدنی باهم در یک محلول مخلوط می شوند. سپس نانو ذرات معدنی هیدرولیز و متراکم شده و به خوبی در ماتریس پلیمری پخش می‌گردند. شرایط واکنش در این روش به صورت متعادل و معمولا در دمای اتاق و فشار محیط است و غلظت های اجزای آلی و معدنی به راحتی در محلول قابل کنترل است که از مزیت های این روش محسوب می‌شود. به علاوه اجزاء تشکیل دهنده آلی و معدنی غشا در سطح نانومتری پخش می گردد و بنابراین غشاهای کاملا یکنواختی در این روش به‌دست خواهد آمد [12,16,20].

## انواع مواد معدنی و پرکن‌های مورد استفاده

اثر فاز غیرآلی پخش شده در ساختار غشاء شبکه آمیخته به ساختار شیمیایی، خصوصیات شیمیایی سطح و نوع فیزیکی ذره (متخلخل و یا غریبال‌گر بودن) بستگی دارد. گروهی از این پرکن‌ها متخلخل هستند و می‌توانند برای، تراوش گازهای مطلوب مسیر آزاد انتخاب‌پذیری باشند. بهترین نوع این نوع پرکن‌ها ذرات نانو زئولیتی سیلیکا-آلومینا و کربن غریبال مولکولی می‌باشند، که ذاتاً دارای توانایی جداسازی بالایی می‌باشند. گروهی دیگر از این پرکن‌ها غیر متخلخل می باشند، مانند سیلیکاها، که به صورت ذاتی از خواص جداسازی پایینی برخوردارند، با این حال می‌توانند فصل مشترک بسیار بیش‌تری را بین پرکن‌ها و ماتریس پلیمر نسبت به حجم پرکن‌ها، ایجاد کنند، که به‌دلیل خواص تراوایی بالا و تغییرات اساسی که در عملکرد غشاء نانوکامپوزیت ایجاد می‌کنند، اخیرا بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند [20].

اثر ذرات متخلخل بر عملکرد غشاهای شبکه آمیخته از ذرات غیر متخلخل متفاوت بوده و به ساختار و اندازه تخلخل آن‌ها بستگی دارد. به طور کلی می‌توان گفت که پرکن‌های متخلخل مانند عامل‌های غریبال مولکولی درون ماتریس پلیمر عمل کرده و می‌توانند مولکول‌های گاز را بسته به اندازه و شکل‌شان از هم جدا کنند.

<sup>1</sup> Sol-gel



در واقع می‌توان گفت که افزودن نانوذرات متخلخل به ماتریس پلیمر نه تنها تراوایی بلکه گزینش پذیری کلی را نیز تحت تاثیر قرار داده و بهبود می‌بخشد. کربن غربال مولکولی و زئولیت‌ها از این دست پرکن‌ها هستند، که توانایی این را دارند که عملکرد غشاها را به گونه‌ای بهبود ببخشند که به نمودار روبسون نزدیک شوند. انواع متداول مواد کاربردی در غشاهای شبکه‌آمیخته کربن‌های غربال مولکولی (CMS)، ذرات زئولیتی، سیلیکاهای بدون خلل و فرج، چهارچوب آلی فلزی (MOF)، چهارچوب زئولیتی ایمیدازولید (ZIF)، نانوتیوپ‌های کربنی (CNT) و اکسیدهای فلزی هستند [21].

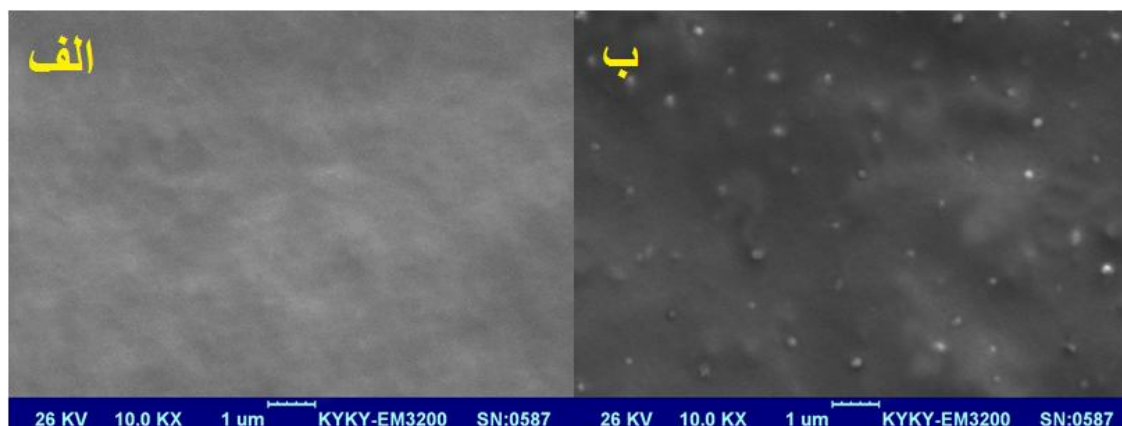
کربن‌های غربال مولکولی که یکی از موثرترین جاذب‌های گاز در فرآیند جذب گاز هستند، دارای قطر منفذ در حدود 3 تا 6 آنگستروم هستند، از این رو می‌توانند در افزایش کارایی غشاء شبکه‌آمیخته در جداسازی گازها به نحو مطلوبی موثر واقع شوند. ذرات زئولیتی نیز می‌توانند خواص تراوش و جداسازی غشاء پلیمری را به نحو چشم‌گیری افزایش دهند. اما از معایب آن‌ها می‌توان به گران قیمت بودنشان اشاره کرد. همچنین ساخت یک غشاء همگن و بدون ضایعه<sup>1</sup> توسط آن‌ها بسیار دشوار است [22-24].

ذرات سیلیکا که به دو دسته منفذدار و بدون منفذ تقسیم می‌شوند، با اضافه شدن به ساختار غشاء، خواص مکانیکی و حرارتی آن را افزایش می‌دهند. نوع منفذدار آن دارای قطر منافذی بین 2 تا 50 نانومتر است. اندازه بزرگ منافذ این نوع ذره، موجب فصل مشترک مناسبی بین پلیمر/سیلیکا می‌شود. از معایب آن این است که بالا بودن قطر منافذ در این ذره، موجب گرفتگی آن‌ها توسط زنجیره‌های پلیمری شود و عملاً خاصیت غربال مولکولی خود را از دست می‌دهد. ترکیب نوع بدون منفذ و ناتراوای سیلیکا در ماتریس پلیمری به یک نانوکامپوزیت منجر می‌گردد که تحقیقات بسیاری نشان می‌دهند استفاده از این نانوکامپوزیت در ساخت غشاء شبکه‌آمیخته می‌تواند موجب بهبود کارایی چشم‌گیر آن غشاء گردد. این ذرات با کاهش تراکم زنجیره‌ای و افزایش فاز آمورف پلیمر می‌توانند خواص تراوایی و گزینش پذیری پلیمر را بهبود بخشند [20,21,25]. این نوع از ذرات تاکنون در بین محققین بیش‌ترین توجه‌ها را به خود جلب کرده‌اند [16]. حضور نانوذرات ناتراوا در ماتریس پلیمر می‌تواند موجب افزایش نفوذپذیری و تراوایی پلیمر از طریق ایجاد مسیرها، منافذ گزینش‌پذیر و یا فضاهای تهی بیش‌تر و در نتیجه افزایش کسر حجم آزاد پلیمر برای رسوخ مولکول‌های گاز، شود. همچنین این نوع ذرات با خواص شیمیایی سطحی خود با بهبود حلالیت گاز، گزینش‌پذیری کل غشاء را بهبود قابل توجهی می‌بخشند. در کار پژوهشی قبلی ما، یک غشاء دولایه‌ای از جنس Pebax 1657 بر پایه‌ی محافظتی PVC ساخته شد که تراوایی گاز CO<sub>2</sub> در آن در فشار 6 بار، 80 barrer و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> آن 70 بود (شکل 5- الف) [26]. در کار دیگر ما [27,28]، با افزودن تنها 5% نانوذره سیلیکا به ماتریس پلیمر این مقادیر به ترتیب به 126 و 76 رشد کردند. شکل 5- ب تصویر SEM این غشاء را نشان می‌دهد. آنالیزهای پلیمری نظیر DSC و XRD و اندازه‌گیری دانسیته، نشان از افزایش چشم‌گیر کسر حجم آزاد (FFV) و افزایش سهم فاز آمورف ساختار پلیمر پس از حضور نانوذرات سیلیکا داشتند که موجب بهبود تراوایی می‌شد. همچنین با اندازه‌گیری نفوذپذیری و حلالیت گازها درون ماتریس پلیمر مشخص شد که اصلاح و بهبود فاکتور جداسازی غشاء مربوط به بهبود خواص نفوذپذیری

<sup>1</sup>defect



گزینشی و حلالیت گزینشی بود.



شکل 5. تصاویر سطحی از الف) غشاء Pebax1657 و ب) غشاء Pebax/silica

MOF ها نیز دارای خواص بی نظیری مثل سطح ویژه بالا، تخلخل کنترل شده، برهمکنش خوب با برخی از گازها، پیوند شیمیایی قوی با پلیمر، قابلیت بالا در عامل دار شدن هستند. این دسته از مواد تراوایی پلیمر را افزایش داده ولی خواص گزینش پذیری پایینی دارند. ZIF ها که ذراتی آبگریز هستند، از نظر مقاومت شیمیایی و حرارتی و هزینه بر زئولیت ها ارجحیت دارند. از نظر خواص غربالگری با زئولیت ها اختلاف چندانی ندارند [21,29-32].

کربن نانوتیوب ها می توانند تراوایی و گزینش پذیری غشاء را به نحوی افزایش دهند که عملکرد آن به خط تبادل روبسون برسد. اما این دسته از پرکن ها خطرناک و بسیار گران قیمت هستند. همچنان که پخش همگن آن ها درون ماتریس پلیمر دشوار است. اکسیدهای فلزی نیز دارای اندازه های نانومتری هستند و سطح ویژه بالایی دارند. از همین بابت توانایی پخش یکسان و همگن آن ها درون ماتریس پلیمر افزایش پیدا کرده و احتمال ایجاد منافذ غیرگزینش پذیر درون ماتریس پلیمر کاهش پیدا می کند [21].

### مکانیسم های عملکردی غشاهای شبکه آمیخته

مکانیسم تاثیر ذرات پرکن پخش شده درون ماتریس پلیمر، بین ذرات متخلخل مانند زئولیت و ذرات صلب مانند سیلیکا اندکی متفاوت است. در ذرات متخلخل و غربالگر، تراوایی و گزینش پذیری علاوه بر تاثیراتی که ذره بر ماتریس پلیمر دارد، مانند افزایش حجم آزاد، افزایش حلالیت و یا حضور فضاهای آزاد در اطراف ذره، از طریق توانایی های خود ذره متخلخل نیز می تواند بهبود یابد. به این صورت که مولکول های گاز می توانند به صورت گزینشی از درون تخلخل های این ذرات عبور کنند. در واقع تراوش غشا با افزوده شدن این ذرات بهبود پیدا می کند.





### مکانیسم افزایش حجم آزاد

اگر نانوذرات تراکم زنجیره‌ای پلیمر را کاهش داده و حجم آزاد را بین آن‌ها افزایش دهند، نفوذپذیری و تراوایی غشاء نانوکامپوزیت شبکه‌آمیخته ساخته شده از رابطه (1) بدست می‌آید [11,16]:

$$D_M = A \exp\left(\frac{-\gamma V^*}{FFV}\right) \quad (1)$$

که در آن  $A$  ضریبی است که تابعیت ضعیفی از دما دارد،  $\gamma$  یک پارامتر هم‌پوشانی به‌منظور جلوگیری از به حساب آوردن چندباره‌ی المان‌های حجم آزاد است.  $V^*$  حداقل اندازه‌ی المان‌های حجم آزاد نزدیک به اندازه نفوذکننده، در این معادله  $FFV$  به‌صورت میانگین حجم آزاد در دسترس برای انتقال نفوذکننده‌ها تعریف می‌شود. میزان حجم آزاد درون پلیمرها اغلب با حجم آزاد جزئی ( $FFV$ ) مطابق رابطه (2) سنجیده می‌شود؛

$$FFV = \frac{V_{sp} - V_0}{V_{sp}} \quad (2)$$

که  $V_{sp}$  حجم ویژه پلیمر،  $V_0$  حجم اشغال شده توسط زنجیره‌های پلیمر است که توسط رابطه (3) زیر محاسبه می‌گردد.

$$V_0 = 1.3V_w \quad (3)$$

که  $V_w$  حجم واندروالس است که توسط روش هم‌بخشی گروهی محاسبه می‌شود. طبق این معادله، افزایش در حجم آزاد فاز پیوسته پلیمر  $FFV$  موجب افزایش نفوذ مولکول‌های گاز و در نهایت بهبود تراوایی می‌شود.

### مکانیسم افزایش حلالیت

مکانیسم افزایش حلالیت برپایه برهمکنش نفوذکننده‌ها و نانوذرات پرکن است. گروه‌های عاملی نظیر هیدروکسیل‌ها روی سطح فاز غیرآی نانوپرکن‌ها می‌تواند با گازهای قطبی مانند  $CO_2$  و  $SO_2$  تعامل نشان داده و موجب افزایش حلالیت نفوذکننده‌ها شده که به‌موجب آن نیز تراوایی غشاء افزایش پیدا می‌کند. این مکانیسم را می‌توان توسط رابطه (4) زیر شرح داد:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right); E_p = E_d + \Delta H_s \quad (4)$$

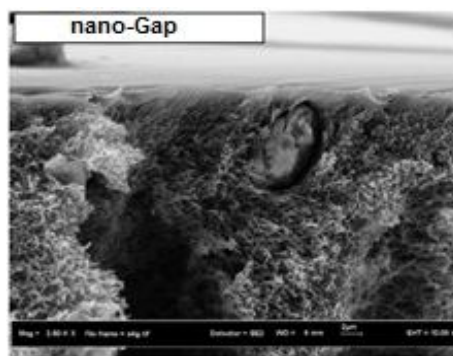
که  $P_0$  فاکتور آزمایشگاهی،  $E_p$  انرژی فعالسازی ظاهری،  $E_d$  انرژی فعالسازی نفوذ و  $\Delta H_s$  آنتالپی جذب

می‌باشد.  $R$  ثابت جهانی گازها و  $T$  دمای مطلق می‌باشد. بر اساس این معادله برهمکنش بین گروه‌های عاملی نانوذرات و گازهای قطبی نفوذکننده موجب کاهش آنتالپی جذب و به موازات آن کاهش انرژی فعالسازی شده و در نهایت افزایش تراوایی را در پی خواهد داشت [11].

افزایش نفوذپذیری و حلالیت گاز را می‌توان توسط روش اندازه گیری تراوایی Time-lag محاسبه نمود [17].

### مکانیسم حضور نانوگپ (Nano-Gap)

این فرضیه هنگامی مطرح می‌شود که پرکن‌های صلب نتوانند آن چنان محکم به فاز پیوسته پلیمر متصل شوند، که یک شکاف باریک بین دو فاز پلیمر/ ذره در اطراف ذره به وجود آید که مسیر نفوذ گاز را کاهش و ضریب نفوذپذیری پلیمر را افزایش دهد و موجب بهبود تراوایی گردد. وجود دارد. این توضیحات در شکل 6 مشخص است [16].



شکل 6. نمایی از فرضیه حضور نانوگپ [33]

### مورفولوژی فصل مشترک آلی/معدنی

در ساخت غشاهای شبکه آمیخته، اغلب مواقع به دلیل اختلاف خواص سطح پرکن‌ها و پلیمر، ذرات تمایل زیادی به تجمع و کلوخه شدن دارند. از این رو ساخت یک غشاء شبکه آمیخته بدون هیچ گونه ضایعه در فصل مشترک پلیمر/غیرآلی بسیار سخت و یا غیرممکن است. ضایعات فصل مشترک می‌تواند به سه دسته کلی تقسیم‌بندی شود [22]:

1. برهمکنش ضعیف بین ذره و پلیمر و یا ایجاد فضاهای تهی غیرگزینش‌پذیر در فصل مشترک: این مورد می‌تواند در هر دو مورد ذرات متخلخل و غیرمتخلخل اتفاق بیفتد. فضاهای تهی غیرگزینش‌پذیر که به علت تمایل ضعیف بین دوفاز آلی - غیرآلی ممکن است به وجود آید، موجب کاهش گزینش‌پذیری ظاهری غشاء شبکه آمیخته شده و در مقابل تراوایی را افزایش می‌دهد. در این موارد، مولکول‌های گاز به راحتی از درون این فضاهای تهی که مقاومت کمتری در برابر عبور مولکول‌های گاز ایجاد می‌کنند، عبور کرده و این مفهوم را آشکار می‌کنند که افزودن ذرات به ساختار غشاء تاثیری نداشته است [1,11,12,34].

2. سخت شدن یک لایه از پلیمر به دور ذرات: این نوع از ناهمگونی در فصل مشترک نیز می‌تواند در هر



نوع پرکنی اتفاق بیافتد. هرگاه کشش و تمایل خوبی بین پلیمر و ذره افزودنی برقرار شود، کاهش حجم آزاد در نزدیکی سطح پرکن‌ها روی می‌دهد که به نام "سخت شدن پلیمر"<sup>1</sup> شناخته می‌شود. در این مورد پلیمر سخت شده در اطراف پرکن دارای حرکات زنجیره‌ای پلیمری کم‌تری نسبت به بالک پلیمر از خود نشان می‌دهد. که نفوذگزی در این ناحیه بیش‌تر از بالک پلیمر می‌شود. در نتیجه تراوایی کم‌تر و گزینش‌پذیری بالاتری را از غشاء شبکه آمیخته ساخته شده، انتظار داریم [16,22].

3. مسدود شدن منافذ ذرات: این نوع از ضایعه در فصل مشترک مخصوص ذرات متخلخل می‌باشد. در این مورد، منافذ پرکن توسط یک جاذب، حلال، آلاینده و یا جزئی از جریان گاز و یا زنجیره‌های پلیمری، قبل، حین و یا بعد از ساخت غشاء مسدود می‌شوند. اگر مسدودشوندگی کلی اتفاق بیافتد، پرکن‌های متخلخل عملاً مانند ذرات غیر متخلخل عمل می‌کنند. همه این موارد به صورت گرافیکی در شکل 7 نمایش داده شده است [12,25].

### مدل‌های پیش‌بینی کننده‌ی غشاهای شبکه‌آمیخته

یکی از مهم‌ترین جنبه‌های تحقیقاتی در زمینه غشاهای شبکه‌آمیخته مورد استفاده در جداسازی گاز، ارائه مدل‌هایی است که رفتار تراوایی و جداسازی گاز این دسته از غشاها را پیش‌بینی نماید. از مهم‌ترین و رایج‌ترین این مدل‌ها می‌توان به مدل‌های ماکسول/وانگر/سیلار، بروگمن، هیگوچی و لوئیس/نیلسون اشاره کرد [35,36].

مدل ماکسول/وانگر/سیلار یکی از پرکاربردترین مدل‌های پیش‌بینی کننده عملکرد غشاهای شبکه‌آمیخته است، که شکل ذرات را نیز در نظر می‌گیرد. این مدل توسط رابطه 5 ارائه می‌گردد [1,11]؛

$$P_M = P_c \left[ \frac{nP_d + (1-n)P_c - (1-n)\phi_d(P_c - P_d)}{nP_d + (1-n)P_c + n\phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (5)$$

که در این معادله،  $P_M$ ،  $P_c$ ،  $P_d$  و  $\phi_d$  به ترتیب تراوایی پیش‌بینی شده برای غشاء شبکه‌آمیخته، تراوایی غشاء پلیمری خالص، تراوایی فاز پخش شده، ضریب شکل ذره و کسر حجمی فاز پخش شده هستند. هنگامی که  $n$  برابر یک‌سوم شود، به معنی کروی بودن ذره است، و معادله فوق به معادله ماکسول<sup>2</sup>، یعنی مشهورترین مدل پیش‌بینی کننده غشاهای شبکه‌آمیخته یا همان رابطه (6) تبدیل می‌شود.

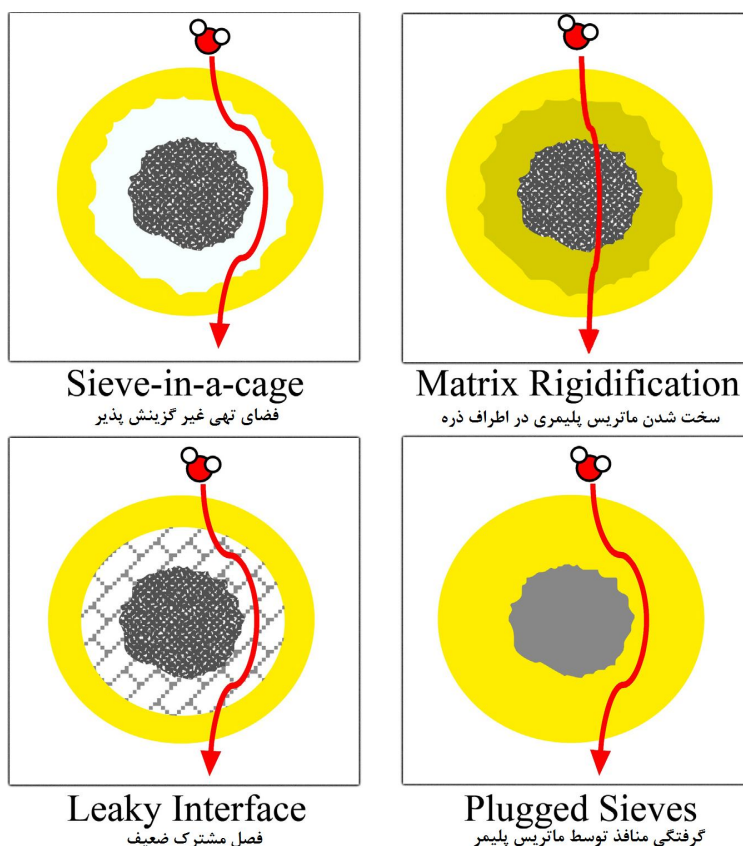
$$P_M = P_c \left[ \frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (6)$$

مدل ماکسول برای درصد‌های حجمی فاز پراکنده کمتر از 20% پیش‌بینی شده است؛ زیرا که از فرضیات

<sup>1</sup> polymer rigidification

<sup>2</sup> Maxwell

آن این است که ذرات با یکدیگر برهمکنش نداشته باشند. قابل ذکر است که در این مدل تجمع ذرات و یا تاثیر انواع فصل مشترک پلیمر/ذره به حساب نیاورده شده است.



شکل 7. ضایعات رایج احتمالی در فصل مشترک پلیمر/ذره [12]

از سری مدلهایی که در درصدهای حجمی بالاتر کارایی خوبی دارند، می توان به مدل بروگمن<sup>1</sup> به صورت رابطه 7 آورده شده است، اشاره نمود.

$$\left( \frac{(P_M / P_c) - (P_d / P_c)}{1 - (P_d / P_c)} \right) \left( \frac{P_M}{P_c} \right)^{-1/3} = 1 - \phi_d \quad (7)$$

این مدل که برای پیش بینی تراوایی غشاهای شبکه آمیخته که فاز پراکنده در آن به صورت اتفاقی پخش شده

<sup>1</sup> Bruggeman



است به کار می‌رود؛ از لحاظ محدودیت‌ها مشابه مدل ماکسول است. یعنی خواص شیمیایی ذره و فصل مشترک پلیمر/ذره در این مدل به حساب نمی‌آیند. یکی دیگر از مدل‌های قوی که می‌تواند تراوایی غشاهای شبکه آمیخته را پیش‌بینی کند، مدل هیگوچی<sup>1</sup> است؛ این مدل به صورت رابطه 8 نوشته می‌شود [35]؛

$$\frac{P_M}{P_c} = 1 + \frac{3\phi_d \beta}{[1 - \phi_d \beta - K_H (1 - \phi_d) \beta^2]} \quad (8)$$

در این رابطه  $\beta$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\beta = \frac{P_d - P_c}{P_d + 2P_c} \quad (9)$$

در این مدل،  $K_H$  یک ضریب برای اصلاح داده‌های تجربی است و مقداری برابر 0/78 دارد. هیگوچی مشخص کرد که مواردی مانند، نحوه پخش ذرات، تجمع، رسوب و خواص سطحی ذره، می‌تواند بر مقدار  $K_H$  تاثیرگذار باشد.

مدل لوئیس - نیلسون (Lewis-nelson)، یکی دیگر از مدل‌هایی است که مستقیماً به منظور محاسبه تراوایی مدول‌های الاستیکی دارای ذره استفاده می‌شود و به صورت رابطه 10 نوشته می‌شود؛

$$P_M = P_c \left[ \frac{1 + 2((P_d / P_c) - 1) / ((P_d / P_c) + 2\phi_d)}{1 - (((P_d / P_c) - 1) / ((P_d / P_c) + 2))\phi_d \psi} \right] \quad (10)$$

در این رابطه  $\psi$  به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\psi = 1 + \left( \frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) \phi_d \quad (11)$$

که  $\phi_m$  حداکثر تراکم کسر حجمی ذرات پرکن است که برای پخش تصادفی ذرات کروی رقمی برابر 0/64 دارد. مدل لوئیس - نیلسون می‌تواند تاثیرات مورفولوژی بر تراوایی را شامل گردد؛ زیرا مواردی چون تجمع، خصوصیات فصل مشترک، شکل ذره و نوع پخش آنها تاثیر مستقیمی بر مقدار  $\phi_m$  دارند [1,11,37].

<sup>1</sup> Higuchi

## نتیجه گیری

برای آن که غشاهای شبکه آمیخته بتوانند در کنار سایر روش‌های جداسازی گاز، پیشرفت کنند و رقابتی باقی بمانند نیاز است که بزرگ‌ترین چالش پیش روی آن‌ها یعنی ضایعات مورفولوژی فصل مشترک پلیمر/معدنی آن‌ها به خوبی برطرف شود، تا در جداسازی گاز موفق عمل کنند. در این زمینه، تلاش‌ها و تحقیقات مکرری صورت گرفته است و از علم شیمی و مواد برای برطرف کردن این نقیصه استفاده شده است. هرچند این روش‌ها تا حدودی موثر عمل کرده‌اند اما همچنان به بررسی‌ها و پژوهش‌های بیش‌تری در این زمینه نیاز است. چالش بعدی، اندازه ذرات و نحوه پخش آن‌ها است. برای یک غشاء متدوال جداسازی گاز با ضخامت 100 nm، لازم است که اندازه ذرات پخش شده در آن در حدود 10 nm باشد تا بتوان به حداقل ضخامت لازم بدون هرگونه ضایعه برای جداسازی، دست پیدا کنیم [14]. تهیه یک غشا با پخش همگن ذراتی با اندازه کار آسانی نیست. تجمع ذرات هرچند که با ماتریس پلیمر از لحاظ شیمیایی همخوانی داشته باشند، چالش بزرگی بر سر راه این دسته از غشاها است که مستقیماً روی نحوه عملکرد غشاهای شبکه آمیخته تاثیرگذار است. یکی دیگر از کاربردهای غشاهای شبکه آمیخته که در کم‌تر پژوهشی به آن اشاره شده است، استفاده از آن‌ها در آینده به عنوان یک مسیر واکنشی است؛ به‌صورتی که ذرات کاتالیست در آن‌ها به عنوان فاز پخش شده قرار می‌گیرد. در آن صورت برقراری تعادل بین میزان پیشرفت واکنش و مدت زمان نفوذ (عدد دامکهلر) چالش اصلی خواهد بود. درنهایت باید به این نکته اشاره کرد که یکی از بزرگ‌ترین معضلات پیش‌روی تکنولوژی غشاهای شبکه آمیخته، هزینه ثابت است. درواقع غشاهای شبکه-آمیخته متعددی توانسته‌اند از خط تبادل روبسون عبور کنند، ولی تعداد آنهایی که از لحاظ اقتصادی به صرفه هستند بسیار کم است.

## مراجع

- [1] H. Vinh-Thang, S. Kaliaguine, Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review, *Chem. Rev.* (2013) 4980–5028.
- [2] C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel*. 96 (2012) 15–28.
- [3] B. Li, Y. Duan, D. Luebke, B. Morreale, Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: A patent review, *Appl. Energy*. 102 (2013) 1439–1447.
- [4] M. Cyperek, P. Zapp, H.J.M. Bouwmeester, M. Modigell, K. Ebert, I. Voigt, et al., Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN, *J. Memb. Sci.* 359 (2010) 149–159.
- [5] Y. Yampolskii, B. Freeman, Membrane gas separation, 1st ed., Wiley Online Library, Southern Gate, 2011.
- [6] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation, *J. Memb. Sci.* 359 (2010) 115–125.
- [7] H. Sanaeepur, A. Ebadi Amooghin, A. Moghadassi, A. Kargari, S. Moradi, D. Ghanbari, A novel acrylonitrile–butadiene–styrene/poly (ethylene glycol) membrane: preparation, characterization, and gas permeation study, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2012) 1207–1218.



- [8] M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*. 235 (2009) 199–244.
- [9] Y. Yampolskii, Polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*. 45 (2012) 3298–3311.
- [10] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 62 (1991) 165–185.
- [11] M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati, Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review, *Sep. Purif. Technol.* 75 (2010) 229–242.
- [12] M. Rezakazemi, A. Ebadi Amooghin, M.M. Montazer-Rahmati, A.F. Ismail, T. Matsuura, State-of-the-art membrane based CO<sub>2</sub> separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 817–861.
- [13] M.G. Buonomenna, W. Yave, G. Golemme, Some approaches for high performance polymer based membranes for gas separation: block copolymers, carbon molecular sieves and mixed matrix membranes, *RSC Adv.* 2 (2012) 10745–10773.
- [14] R.D. Noble, Perspectives on mixed matrix membranes, *J. Memb. Sci.* 378 (2011) 393–397.
- [15] D. Bastani, N. Esmaeili, M. Asadollahi, Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 375–393.
- [16] H. Cong, M. Radosz, B.F. Towler, Y. Shen, Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 281–291.
- [17] J.H. Kim, Y.M. Lee, Gas permeation properties of poly (amide-6-b-ethylene oxide)–silica hybrid membranes, *J. Memb. Sci.* 193 (2001) 209–225.
- [18] R. Surya Murali, A.F. Ismail, M.A. Rahman, S. Sridhar, Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations, *Sep. Purif. Technol.* 129 (2014) 1–8.
- [19] S. Wang, Y. Liu, S. Huang, H. Wu, Y. Li, Z. Tian, et al., Pebax–PEG–MWCNT hybrid membranes with enhanced CO<sub>2</sub> capture properties, *J. Memb. Sci.* 460 (2014) 62–70.
- [20] P.S. Goh, A.F. Ismail, S.M. Sanip, B.C. Ng, M. Aziz, Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation, *Sep. Purif. Technol.* 81 (2011) 243–264.
- [21] R. Nasir, H. Mukhtar, Z. Man, D.F. Mohshim, Material Advancements in Fabrication of Mixed Matrix Membranes, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 717–727.
- [22] G. Dong, H. Li, V. Chen, Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 4610–4630.
- [23] B. Zornoza, B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Téllez, J. Coronas, Combination of MOFs and Zeolites for Mixed Matrix Membranes, *ChemPhysChem*. 12 (2011) 2781–2785.
- [24] J. Caro, Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites?, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1 (2011) 77–83.
- [25] B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation, *J. Memb. Sci.* 368 (2011) 100–109.
- [26] I. Khalilnejad, H. Sanaeepur, A. Kargari, Preparation of poly (ether-6-block amide)/PVC thin film composite membrane for CO<sub>2</sub> separation: effect of top layer



- thickness and operating parameters, *J. Membrane Sci. Res.* (2014) Accepted for publication.
- [27] I. Khalilnejad, M.A. Zamiri, A. Kargari, H. Sanaeepur, Preparation of Poly(ether-block-amide)/Silica nanocomposite membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation, in: 11th Int. Semin. Polym. Sci. Technol., Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, 2014.
- [28] I. Khalilnejad, Preparation of Poly(ether-block amide)/silica nanocomposite membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation, M.Sc. thesis, Petrochemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, 2014.
- [29] B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn, Metal organic framework based mixed matrix membranes: an increasingly important field of research with a large application potential, *Microporous Mesoporous Mater.* 166 (2013) 67–78.
- [30] H.B.T. Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 14003–14027.
- [31] B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, et al., Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> at elevated pressures, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9522–9524.
- [32] T. Yang, Y. Xiao, T.-S. Chung, Poly-/metal-benzimidazole nano-composite membranes for hydrogen purification, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4171–4180.
- [33] S.A. Hashemifard, A.F. Ismail, T. Matsuura, Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> removal, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 316–325.
- [34] Y. Li, S. Wang, H. Wu, J. Wang, Z. Jiang, Bioadhesion-inspired polymer–inorganic nanohybrid membranes with enhanced CO<sub>2</sub> capture properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19617–19620.
- [35] M. Sadeghi, M.A. Semsarzadeh, H. Moadel, Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles, *J. Memb. Sci.* 331 (2009) 21–30.
- [36] R. Pal, Permeation models for mixed matrix membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 317 (2008) 191–198.
- [37] B. Shimekit, H. Mukhtar, T. Murugesan, Prediction of the relative permeability of gases in mixed matrix membranes, *J. Memb. Sci.* 373 (2011) 152–159.