



ساخت و به کارگیری غشای سه جزئی CuBTC/graphene oxide/PSF جهت جداسازی گاز هیدروژن

احمد توسلی^{۱*}، علیرضا عزیزی^۲، رافعه اکبرشاهی^۳، مهشید وقارموسوی^۴

^۱ استاد تمام شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۲ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۳ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد نانو شیمی، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۴ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی، پردیس کاسپین، دانشگاه تهران، رضوانشهر، ایران

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۲۸ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۳۰

چکیده

چارچوب‌های آلی فلزی (MOF) با خواصی شگفت‌انگیز توجه زیادی را جهت کاربردهای مختلف به‌ویژه جذب و جداسازی گاز برانگیخته است. در این راستا، ساخت هیبریدهای MOF با مواد مبتنی بر کربن، استراتژی جدیدی برای ارتقای عملکرد MOF است. در این مطالعه کامپوزیت CuBTC (مس بنزن-۵،۳،۱ تری کربوکسیلیک اسید)/اکسید گرافن (GO) سنتز شد و با تکنیک‌های BET، FESEM، XRD و FT-IR آنالیز شد. سپس کامپوزیت CuBTC/GO در پلیمر پلی سولفون (PSF) جهت ساخت غشاهای ماتریس مخلوط (MMMs) ادغام شد. غشاهای به‌دست‌آمده با آزمون‌های FESEM، FT-IR و XRD بررسی شدند و نفوذپذیری گازی آن‌ها اندازه‌گیری شد. مشخص گردید که کامپوزیت CuBTC/GO به‌عنوان پرکننده عملکرد مطلوبی را از خود نشان می‌دهد. به‌عنوان مثال، بارگیری ۱۵ درصد وزنی CuBTC/GO در PSF نشان‌دهنده انتخاب‌پذیری بالای ۸۰/۰۳ و ۷۰/۴۶ به ترتیب برای H_2/CH_4 و H_2/N_2 هستند.

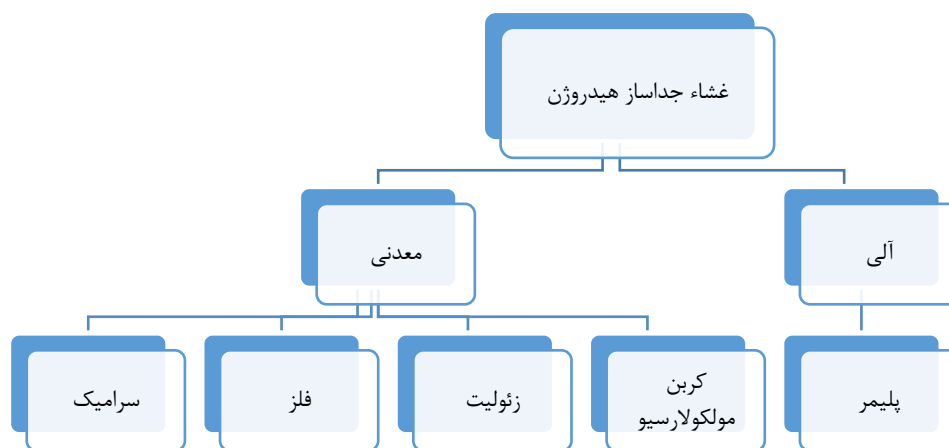
کلمات کلیدی: غشای ماتریس مختلط (MMMs)، پلی سولفون، جداسازی گاز، هیدروژن، کامپوزیت CuBTC@GO

مقدمه

در سال‌های اخیر، به هیدروژن به‌عنوان جایگزینی برای منابع فسیلی توجه زیادی شده است، زیرا هنگامی که از آن در یک پیل سوختی یا موتور احتراق داخلی استفاده شود، در نتیجه یک انرژی عاری از آلودگی همراه با آب (به‌عنوان محصول جانبی) تولید می‌شود. در آینده نزدیک، با توسعه فناوری پیل سوختی و استفاده از هیدروژن در پیل‌های سوختی، تقاضای هیدروژن افزایش زیادی خواهد یافت [۱]. در حال حاضر، هیدروژن به‌طور عمده از منابع فسیلی و توسط ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب تولید می‌شود.

بنابراین جداسازی هیدروژن از گاز سنتز از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. روش‌های مختلفی برای جداسازی هیدروژن از گاز سنتز توسعه داده شده، وجود دارد که می‌توان از جذب آمین (جهت حذف دی‌اکسید کربن)، جذب نوسانی تحت فشار و جداسازی غشائی نام برد [۲]. ولی انتظار می‌رود که در آینده روش‌های غشائی نقش مهم‌تری در صنایع ایفا کنند، زیرا هزینه سرمایه‌گذاری و مصرف انرژی آن‌ها پایین‌تر است. از دیگر مزایای فرایندهای غشائی نسبت به فرایندهای معمول، حذف تجهیزات تبادل حرارتی و شکل ایمن‌تر و تمیزتر عملیات غشائی است [۳ و ۴]. از دهه ۱۹۶۰ فرایندهای جداسازی غشائی، کاربردهای صنعتی یافتند و برخی از آن‌ها مانند جداسازی گازها توسط غشا، عمر کم‌تری حدود ۲۵ سال دارند. در خلال این دوره زمانی، این فرایندها کاربردهای متنوعی در صنایع یافته‌اند و رشد چشم‌گیری در بازار فروش به‌دست آورده‌اند. به‌عنوان مثال، متوسط رشد سالیانه بازار فروش فرایندهای غشائی در فاصله زمانی سال‌های ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۱ در آمریکا، ۸٪ بوده است. این روند آینده روشنی را برای فرایندهای این فناوری نوید می‌دهد که دلیل آن وجود مزایای ویژه فرایندهای این فناوری در مقایسه با سایر روش‌های کلاسیک نظیر جذب با حلال، جذب سطحی، فرایندهای تقطیر برودتی و... است. عمده‌ترین مزایای فرایندهای غشائی را می‌توان در موارد زیر خلاصه نمود:

- مصرف انرژی کم‌تر برای انجام جداسازی
 - امکان انجام عملیات جداسازی در دمای محیط
 - سهولت دستیابی به کلیه فازهای جداسازی شده
 - انجام عملیات جداسازی توسط تجهیزاتی با وزن و حجم کم
 - نصب و عملیات ساده
 - حداقل نیاز به کنترل، بازرسی، تعمیر و نگهداری
- فرایندهای غشائی پس از فرایندهای جذب نوسانی تحت فشار و تقطیر برودتی، به‌عنوان پرکاربردترین روش‌های جداسازی و خالص‌سازی هیدروژن، در رتبه سوم قرار می‌گیرند.



شکل ۱- انواع غشاهای جداساز هیدروژن [۵]

امروزه از غشاهای پلیمری برای جداسازی گاز در فرایندهای صنعتی استفاده می‌شود. در صنعت از این غشاها برای جداسازی گاز هیدروژن از مخلوط گازی شامل کربن مونوکسید، نیتروژن و هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود [۶]. غشاهای پلیمری از نوع غشاهای بی‌تخلخل هستند و به دو دسته شیشه‌ای و لاستیکی تقسیم می‌شوند. غشای پلیمری شیشه‌ای دارای گزینش‌پذیری بالا و شار پایین است؛ درحالی‌که گونه لاستیکی آن دارای شار بالا و گزینش‌پذیری پایین است.

غشاهای پلیمری از مکانیسم انحلال-نفوذ جهت جداسازی بهره می‌برند.
مزایا:

- قیمت کم
- توانایی بالا در مواجهه با قطرات با فشار بالا

معایب:

- قدرت مکانیکی کم
- حساسیت بالا به تورم و تراکم
- مسمومیت توسط هیدروژن کلرید، دی‌اکسید کربن و ترکیبات گوگرددار

در برخی از منابع دمای مناسب برای غشاهای پلیمری به‌طور تقریبی ۳۷۳ کلوین گزارش شده است [۷]. ازجمله فواید استفاده از غشاهای پلیمری در ساخت غشاهای جداسازی گازی، هزینه سرمایه‌گذاری پایین، فرآیند ساخت آسان، پایداری مناسب در فشارهای بالا (به‌خصوص در مورد غشاهای پلیمری شبکه‌ای شده)، مصرف انرژی کم‌تر در مقایسه با سایر روش‌های جداسازی، مقاومت مکانیکی مناسب و امکان ساخت غشا در مقیاس‌های بزرگ را می‌توان نام برد؛ اما عامل مهمی که مانع از توسعه غشاهای پلیمری در کاربردهای جداسازی گازی شده است، وجود عدم تناسب بین عبور و گزینش‌پذیری در این غشاها است. این مسئله نخستین بار در سال ۱۹۹۱ توسط روبسن نشان داده شده است، بدین‌صورت که با افزایش در انتخاب‌پذیری غشا در غشاهای پلیمری، میزان عبور کاهش می‌گردد و بالعکس.

جدول ۱- نفوذپذیری و انتخاب‌گری هیدروژن در غشاهای پلیمری

پلیمر	نفوذپذیری H_2 (Barrer ¹)	انتخاب‌پذیری		
		H_2/N_2	H_2/CH_4	H_2/CO_2
پلی سولفون	۱۲/۱	۱۵/۱	۳۰/۳	۲/۰
پلی استایرن	۲۳/۸	۳۹/۷	۲۹/۸	۲/۳
پلی متیل متاکریلات	۲/۴	۲/۰	۴/۰	۴/۰
پلی وینیلدن فلوراید	۲/۴	۳/۴	۱/۸	۲/۰

¹Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ where STP = standard temperature and pressure.

غشاهای معدنی از جمله سرامیکی، کربنی و فلزی، در مقایسه با غشاهای پلیمری خالص، عبور و انتخاب‌پذیری بالایی دارند و مشکل عدم تناسب بین این دو عامل در این غشاها وجود ندارد و عملکرد آن‌ها در بالای حد روبسن قرار دارد؛ ضمن این‌که این غشاها پایداری شیمیایی و حرارتی بسیار خوبی دارند؛ اما با وجود این مزایا، غشاهای معدنی ضعف‌هایی از جمله پیچیده بودن در ساخت آن‌ها، پایین بودن تکرارپذیری خواص غشا در هر مرتبه از تولید آن، مقاومت مکانیکی پایین به‌طوری‌که با ایجاد کوچک‌ترین ترکی امکان شکسته شدن غشا به‌شدت افزایش می‌یابد و غشا کارایی خود را از دست می‌دهد و بالا بودن قیمت آن، دارند.

حال با در نظر گرفتن معایب و مزایای هر دو نوع غشاهای پلیمری و معدنی، اگر از هر دوی این مواد برای ساخت غشا استفاده گردد، غشای ماتریس مخلوط تولید می‌شود. غشای ماتریس مخلوط، غشای پلیمری است که ذرات پرکننده معدنی در آن به‌طور یکنواخت پراکنده شده‌اند.

در این پژوهش جداسازی گاز هیدروژن در مقایسه با گازهای دیگر مانند دی‌اکسید کربن، نیتروژن و متان با استفاده از سیستم غشائی ماتریس مختلط بر پایه پلی سولفون بررسی می‌شود. پرکننده‌ای که در پلی سولفون استفاده می‌شود، کامپوزیت CuBTC@GO است. بدیهی است که غشاها زمانی که با پرکننده‌های CuBTC یا CuBTC/GO جاسازی می‌شوند، سفت می‌شوند [۸]. مواد و غشاهای ساخته شده با استفاده از روش‌های شناسایی (XRD, FT-IR, FESEM, BET) نیز مورد تجزیه و تحلیل ساختاری قرار می‌گیرند. هر گاز به صورت جداگانه گزینش‌پذیری و نفوذپذیری گاز هیدروژن را با استفاده از غشا نام برده در فرآیند مربوطه بررسی کرده و سپس کارایی غشا را در جداسازی گاز هیدروژن از مخلوط گازها مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه پرکننده و غشاها

۲-۱-۱- تهیه کامپوزیت CuBTC@GO

درون یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری ۲ گرم مس استات آب‌دار و ۱ گرم بنزن‌تری کربوکسیلیک اسید ریخته می‌شود، سپس ۲۴ میلی‌لیتر مخلوط آب و اتانول (با نسبت برابر) به بالن اضافه می‌شود. محصول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه به‌وسیله هم‌زن مغناطیسی هم‌زده می‌شود. سپس محلول درون اتوکلاو قرار داده شده و سپس اتوکلاو درون کوره دارای دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود و به مدت ۱۵ ساعت در همان شرایط نگه داشته می‌شود. بعد از پایان زمان انجام واکنش اتوکلاو تا دمای محیط سرد شده، سپس رسوب آبی‌رنگ تشکیل شده به‌وسیله سانتریفیوژ جمع می‌شود.

به منظور خارج کردن مواد اولیه واکنش نداده از محصول، رسوب چندین بار با مخلوط اتانول و آب شسته شده، در حین شستن نمونه به مدت ۲۰ دقیقه درون حمام اولتراسونیک قرار داده می شود. سپس رسوب را به مدت دو روز در متانول قرار داده و طی این دو روز سه یا چهار بار متانول آن تعویض می شود. در پایان رسوب حاصل در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد تحت خلأ به مدت ۴۸ ساعت خشک می شود و سپس درون دسیکاتور نگه داری می شود [۹].

۲-۱-۲- تهیه غشای خالص

در ابتدا پلیمر موردنظر درون آن خلأ که دارای دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد است طی ۱۲ ساعت خشک می شود تا هرگونه رطوبت از آن زدوده گردد. برای تهیه غشای خالص حدود ۰/۵ گرم از پلیمر پلی سولفون درون ۵ میلی لیتر دی متیل استامید حل کرده تا غلظت مشخصی از پلیمر به دست آید. برای حل شدن کاملاً معمولاً ۱۲ ساعت زمان نیاز است. پس از حل شدن کامل، محلول شفاف به دست می آید که برای خارج کردن حباب های موجود در آن به مدت ۱۲ ساعت تحت خلأ در دمای محیط بدون اینکه هم زده شود نگه داشته می شود. محلول پلیمری شفاف درون پتريدیش با اندازه مشخص ریخته شده، سپس پتريدیش ها درون آن با دمای ۶۰ درجه قرار داده می شوند و به مدت ۱۲ ساعت در این حالت نگه داشته می شوند. هنگامی که غشاها خشک شدند دمای آن تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد بالا برده می شود و به مدت ۱۲ ساعت در این حالت نگه داشته می شوند. در انتها به منظور خارج کردن کامل حلال درون غشاها، غشاها درون آن خلأ که دارای دمای ۱۳۰ درجه است قرار داده شده و به مدت ۱۲ ساعت در این حالت نگه داشته می شوند.

۲-۱-۳- تهیه غشای ماتریس مختلط

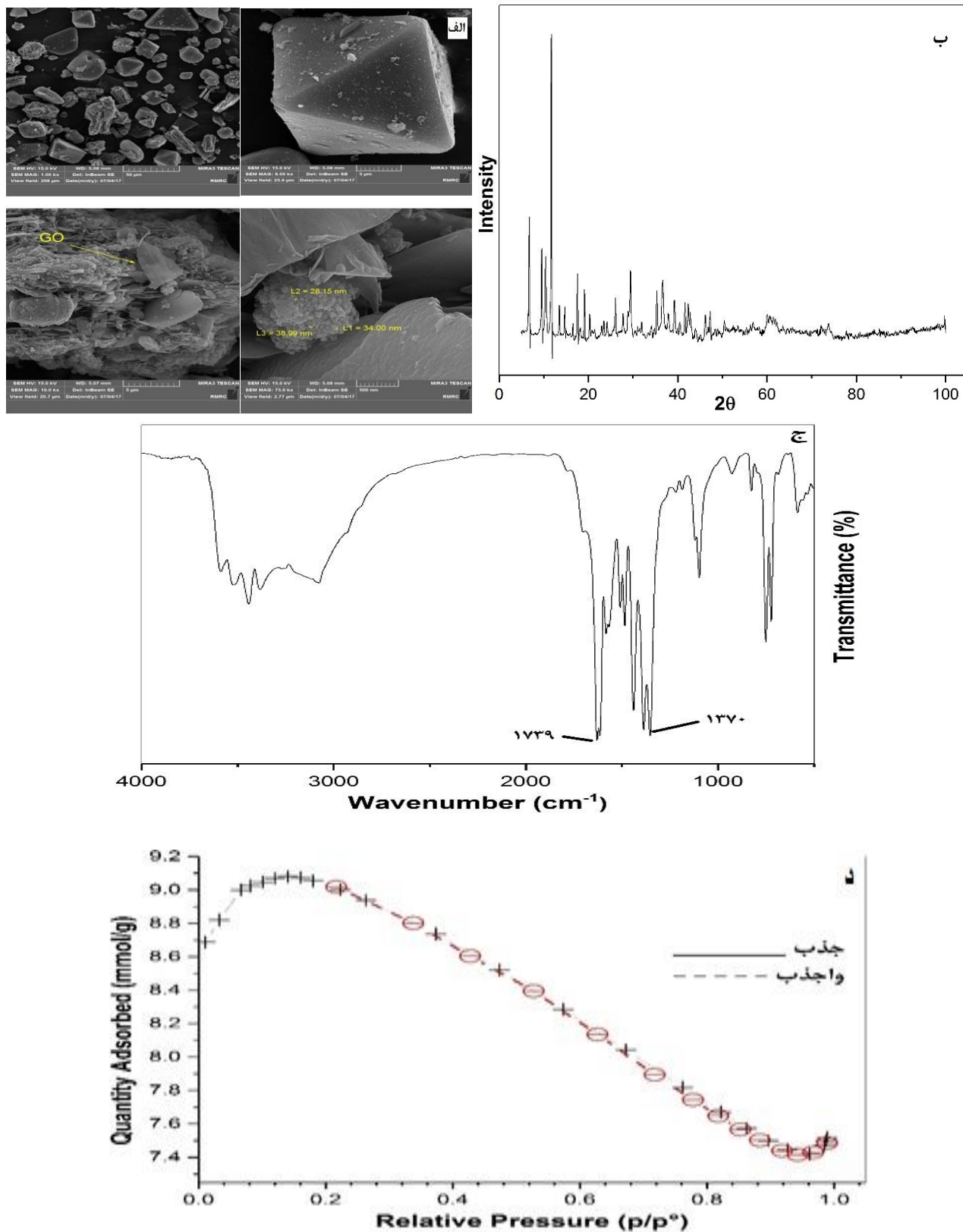
برای تهیه غشاهای ماتریس مختلط مقدار مشخصی از ذرات (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) درون ۵ میلی لیتر دی متیل- استامید ریخته شده سپس محلول به دست آمده به مدت یک شب به وسیله هم زن مغناطیسی هم زده می شود. به منظور پخش کردن کامل ذرات درون حلال، نمونه ها به مدت یک ساعت درون حمام اولتراسونیک قرار داده می شوند. پس از پخش شدن کامل ذرات درون حلال، حدود ۱۰٪ از پلیمر به محلول سوسپانسیون ذرات اضافه می شود. به این روش آسترکاری گفته می شود، این تکنیک علاوه بر این که مانع از تجمع ذرات درون ماتریس پلیمری می شود، منجر به ایجاد برهم کنش بهتری میان دو فاز نیز می گردد. محلول به مدت چند ساعت هم زده شده سپس به مدت ۱۵ دقیقه درون حمام اولتراسونیک قرار داده می شود. سپس باقی مانده پلیمر به سوسپانسیون اضافه می شود. پس از اضافه کردن پلیمر، محلول به مدت یک شب به وسیله هم زن مغناطیسی هم زده شده، سپس به مدت ۱۵ دقیقه دیگر نیز درون حمام اولتراسونیک قرار داده می شود، به منظور خارج کردن حباب های موجود درون محلول نمونه ها به مدت ۱۲ ساعت بدون هم زدن تحت خلأ قرار داده می شوند. محلول پلیمری درون پتريدیش ریخته شده و در آن با دمای ۶۰ درجه به مدت یک شب نگه داشته می شود، سپس دمای آن تا ۱۰۰ درجه بالا برده شده و به مدت ۱۲ ساعت دیگر در این حالت نگه داشته می شود. به منظور خروج کامل حلال غشاهای تهیه شده به مدت یک شب درون آن خلأ در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد قرار داده می شوند. میزان درصد ذرات با استفاده از رابطه ۱ برای تهیه غشاها محاسبه می گردد.

$$Fillerloading = \left[\frac{wt.Filler}{wt.Filler+wt.polymer} \right] \times 100 \quad (1)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی کامپوزیت CuBTC@GO

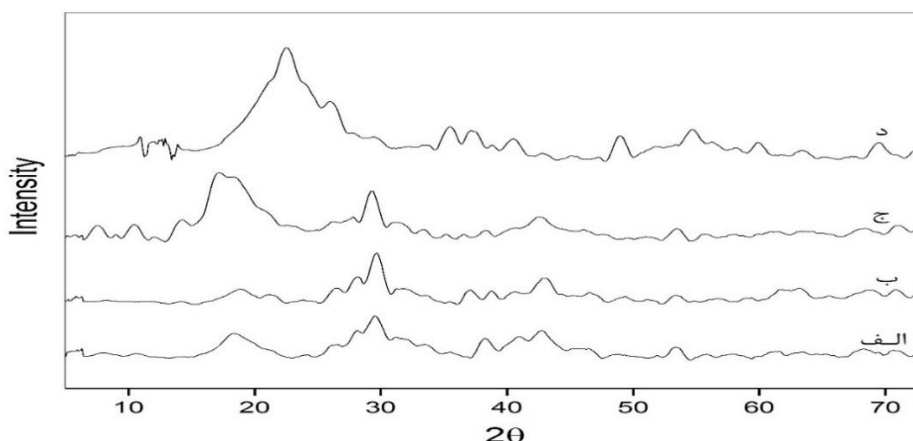
در شکل ۲ طیف‌های FT-IR و XRD، نمودار TGA، ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن و تصاویر FESEM مربوط به ترکیب CuBTC@GO نشان داده شده است. در طیف FT-IR این ترکیب، پیک‌های مربوط به اکسیدگرافن به این صورت است که پیک ظاهر شده در 1739 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O، 1615 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C و 1370 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O است [۱۰]. اکسید گرافن از اکسیداسیون دانه‌های گرافیت تولید شده و بر اساس آخرین مقاله منتشر شده از طریق روش هامر اصلاح شده است [۱۱]. CuBTC نیز سیگنال‌هایی در 3392 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی O-H گروه کربوکسیلیک یا OH- که از مولکول‌های آب جذب شده، است. پیک ظاهر شده در 2980 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H از حلقه آروماتیک است. همچنین پیک‌های ظاهر شده در 1730 cm^{-1} و 1455 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیلات است. پیک ظاهر شده در 1110 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش لرزشی C-O-Cu در CuBTC است [۱۲]. الگوی به‌دست آمده از پراش اشعه ایکس مربوط به ترکیب CuBTC@GO نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به اکسیدگرافن برای کامپوزیت مشاهده نشده است [۱۳ و ۱۰] که این هم به علت پراکندگی بالا در تهیه کامپوزیت است [۱۴]؛ ولی پیک‌های مربوط به CuBTC در $11/5$ ، $13/8$ ، $11/7$ ، $9/4$ ، $6/5$ 2θ مشاهده می‌شود. ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن مربوط به ترکیب CuBTC@GO نشان از یک سطح ویژه نسبتاً بالا برای CuBTC@GO ($651\text{ m}^2/\text{g}$) دارد. همچنین به طرز شگفت‌انگیزی کامپوزیت‌ها دارای حجم منافذ بیش‌تری از CuBTC هستند. فرض بر این است که شکل‌گیری و رشد CuBTC از طریق پیوند شیمیایی، بیش‌تر از سطح اکسیدگرافن موجب تشکیل حفره‌های کوچک می‌شود که برای جذب مولکول‌های کوچک مفید است [۱۵]. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی، ساختار بلوری هشت‌وجهی این ترکیب را نشان می‌دهد. بر اساس این تصاویر، اندازه ذرات CuBTC@GO کم‌تر از $15\text{ }\mu\text{m}$ تخمین زده می‌شود.



شکل ۲- تصاویر FESEM، (ب) الگوی XRD، (ج) طیف FT-IR و (د) ایزوترم جذبی نیتروژن مربوط به کامپوزیت CuBTC@GO

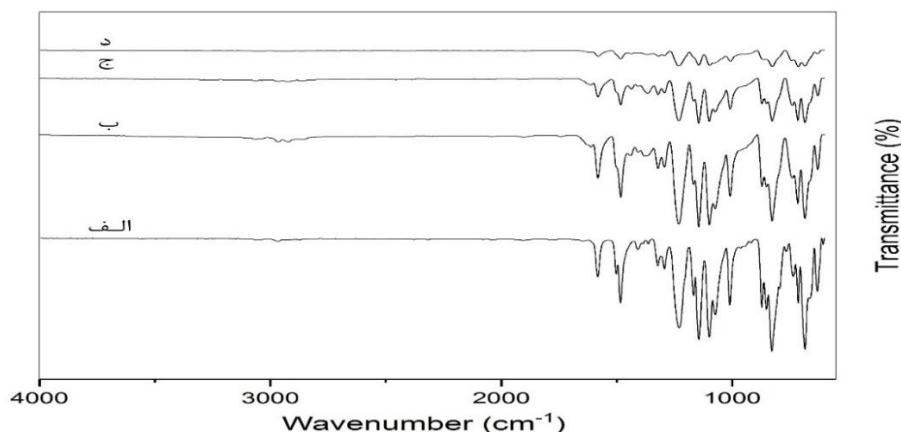
۲-۳- شناسایی خواص غشاهای ماتریس مختلط تهیه شده از پلی سولفون و CuBTC@GO

طیف‌های XRD مربوط به غشاهای تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. آنچه از طیف‌های به دست آمده نتیجه می‌شود این است که وجود کامپوزیت CuBTC@GO تغییری در ساختار بلوری پلیمر ایجاد نمی‌کند و تنها شدت برخی پیک‌ها را افزایش می‌دهد. پیک‌های مربوط به ساختار بلوری CuBTC در طیف غشاهای ماتریس مختلط ($2\theta = 11/7, 13/8$) حضور دارند. همچنین پیک مربوط به اکسیدگرافن در $2\theta = 11/8$ در طیف غشاهای حاوی کامپوزیت CuBTC@GO نیز دیده نمی‌شود [۱۳ و ۱۰] که این هم به علت پراکندگی بالا در تهیه کامپوزیت است [۱۴].



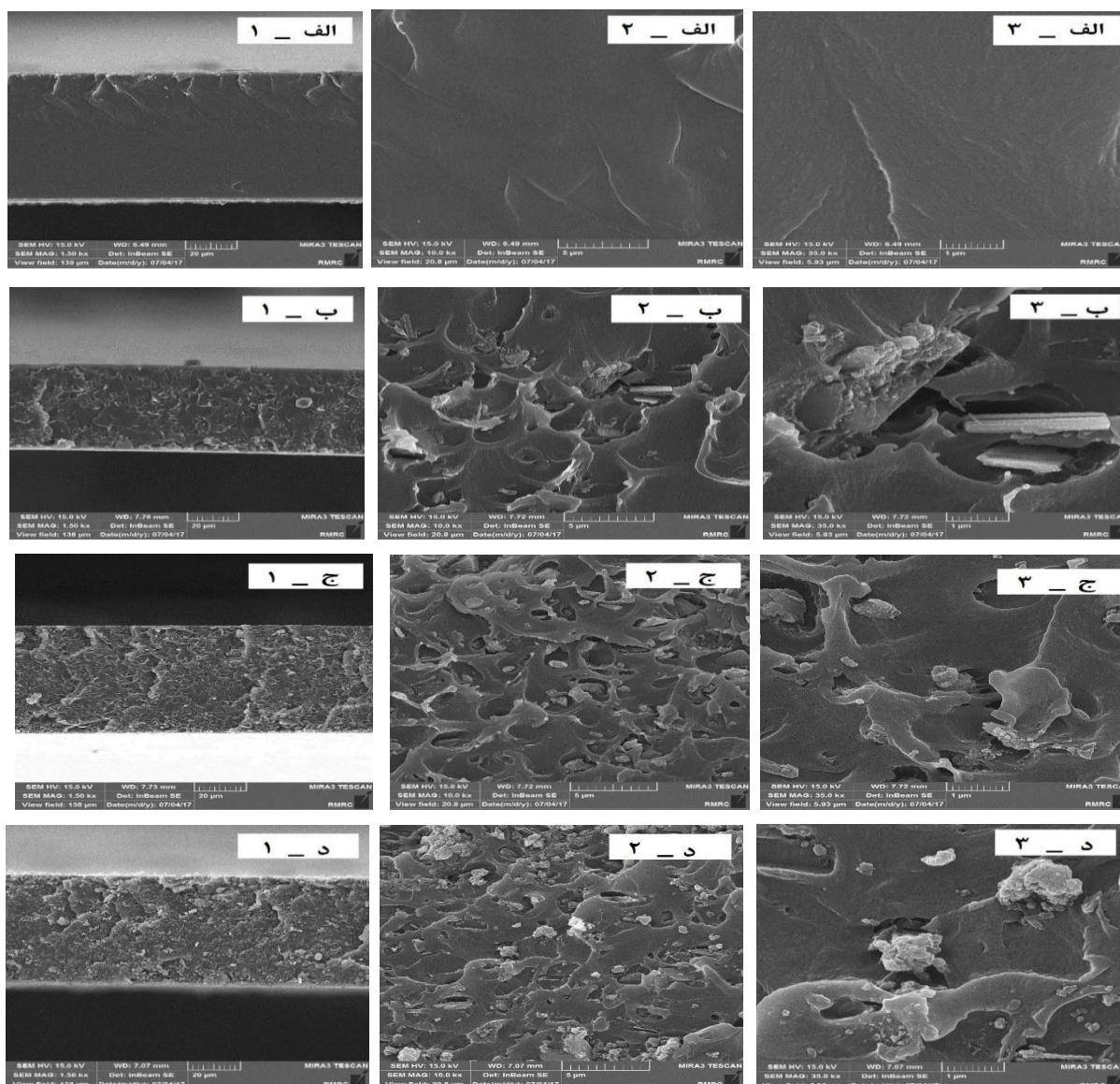
شکل ۳- طیف XRD مربوط به الف) پلی سولفون خالص، ب) ۵٪ PSU/CuBTC@GO، ج) ۱۰٪ PSU/CuBTC@GO و د) ۱۵٪ PSU/CuBTC@GO

همچنین طیف‌های FT-IR مربوط به غشاهای تهیه شده با پلی سولفون و کامپوزیت CuBTC@GO در شکل ۴ نمایش داده شده است [۱۶]. پیک‌های مربوط به حلقه بنزن و هیدروکسیل موجود در پلی سولفون و ساختار کامپوزیت در طیف مربوط به غشاهای ماتریس مختلط با تغییراتی در مقایسه با پلی سولفون و CuBTC@GO خالص دیده می‌شوند. پیک مربوط به حلقه بنزن موجود در پلی سولفون از ۱۵۸۵ به ۱۵۷۰ در غشای ماتریس مختلط رسیده است و همچنین پیک مربوط به گروه هیدروکسیل مربوط به CuBTC@GO که در ناحیه 2800 cm^{-1} قرار دارد در غشاهای ماتریس مختلط حذف شده است.



شکل ۴- طیف FT-IR مربوط به الف) پلی سولفون خالص، ب) ۵٪ PSU/CuBTC@GO، ج) ۱۰٪ PSU/CuBTC@GO و د) ۱۵٪ PSU/CuBTC@GO

غشاهای ماتریس مختلط حاوی پلی سولفون و CuBTC@GO با درصدهای ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی ساخته شده‌اند. غشاهای حاوی ۲۰٪ وزنی و بیش‌تر برای CuBTC@GO ، مقاومت مکانیکی کافی برای قرارگیری در ماژول دستگاه اندازه‌گیری نداشته‌اند. تصاویر FESEM تهیه شده از سطح مقطع غشای ۱۰٪ وزنی از CuBTC@GO ، مورفولوژی آن را به خوبی نشان می‌دهد (شکل ۵). برهم‌کنش قوی میان پلیمر و کامپوزیت منجر به ایجاد بخش‌های گودالی شکل که مرز آن‌ها به وسیله رگه‌های پلیمری از یکدیگر جدا شده است، می‌شود. این مورفولوژی به علت تنش‌های بین سطحی ایجاد شده در حین شکستن غشا در نیتروژن مایع به وجود می‌آید [۱۷]. در این تصاویر هیچ حفره‌ای در فاز بین سطحی پلیمر/کامپوزیت قابل‌شناسایی نیست. این چسبندگی عالی بین دو فاز را می‌توان به وجود لیگندهای آلی به کار رفته در ساخت کامپوزیت نسبت داد. از طرفی دیگر برقراری برهم‌کنش میان گروه عاملی‌های موجود در این لیگندهای آلی و گروه سولفور پلی سولفون عامل مهمی در ایجاد چسبندگی بین دو فاز است. علاوه بر نحوه برهم‌کنش، توزیع نسبتاً یکنواخت ذرات در ماتریس پلیمری از تصاویر FESEM قابل‌برداشت است.



شکل ۵- تصاویر FESEM مربوط به غشاهای (الف) پلی سولفون خالص، (ب) ۵٪ PSU/CuBTC@GO ، (ج)

۱۰٪ PSU/CuBTC@GO ، (د) ۱۵٪ PSU/CuBTC@GO ، با بزرگ‌نمایی (۱) پایین و (۲، ۳) بالا

۳-۳- نتایج عملکرد جداسازی گازی غشاهای تهیه شده از پلی سولفون و پرکننده های ساخته شده

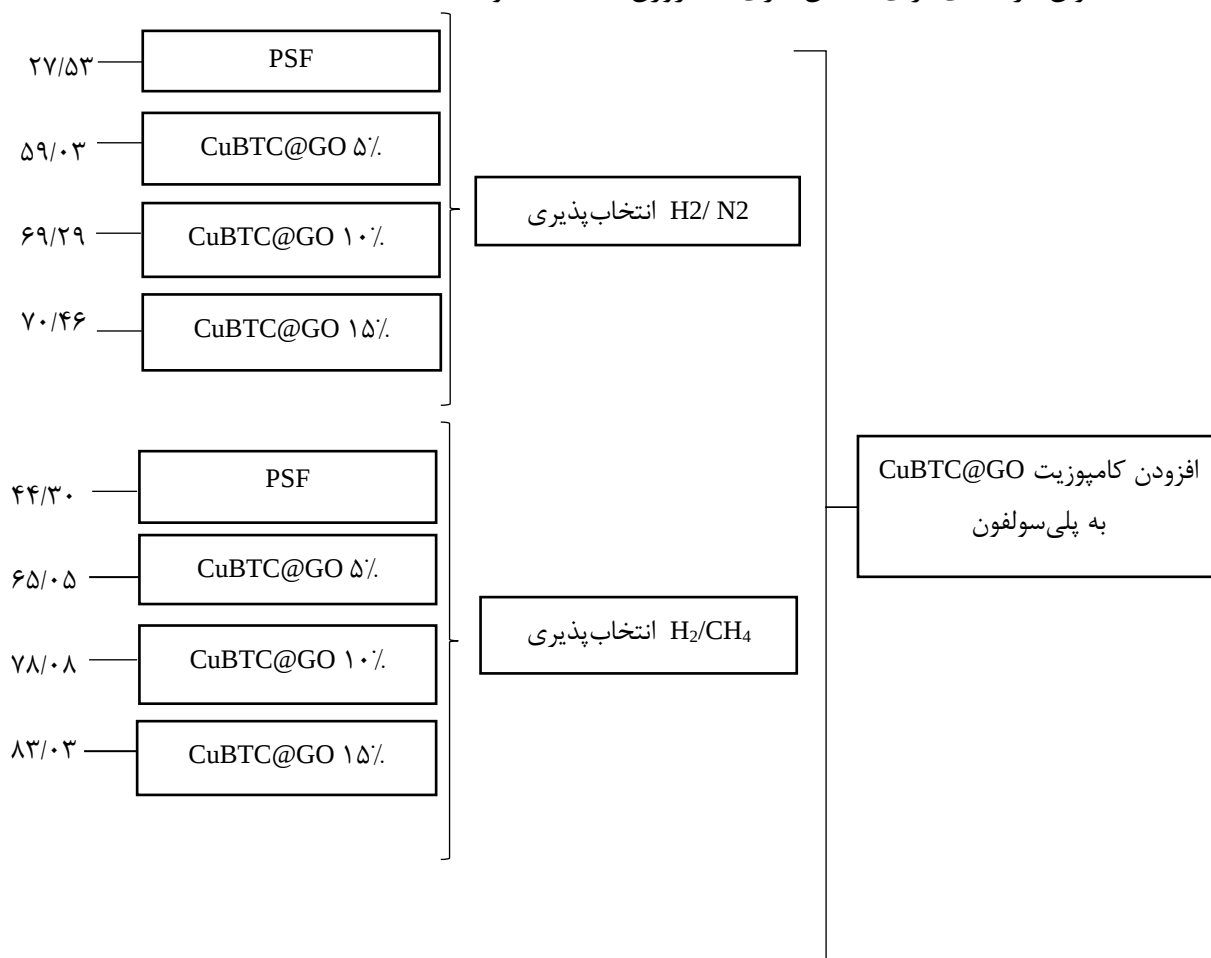
با نگاهی بر اطلاعات جدول ۲ معلوم می شود که حضور کامپوزیت CuBTC@GO در ماتریس پلی سولفون، عبور و انتخاب پذیری غشا را به طور هنگفتی افزایش می دهد. طبق مطالعات قبلی [۱۹ و ۱۸] استفاده از هر کدام از پرکننده ها به طور مجزا در ماتریس پلی سولفون، عملکرد جداسازی متفاوتی با زمانی که هر دو نوع پرکننده با هم استفاده شوند، ارائه می دهند. وقتی CuBTC به تنهایی برای ساخت غشای ماتریس مختلط به کار می رود، عبور و انتخاب پذیری غشا، هر دو افزایش می یابد؛ اما درصد افزایش عبور نسبت به انتخاب پذیری بیش تر است. زمانی که اکسیدگرافن به تنهایی به کار می رود، عبور غشا کاهش می یابد و انتخاب پذیری زیاد می شود. افزایش در انتخاب پذیری حتی نسبت به زمانی که CuBTC به تنهایی استفاده می شود نیز بیش تر است؛ بنابراین CuBTC و اکسیدگرافن پرکننده هایی هستند که به ترتیب بسیار بر عبور و انتخاب پذیری غشا تأثیر می گذارند. بدین سبب انتظار می رود وقتی از کامپوزیت CuBTC@GO در غشا استفاده می شود، نه تنها عملکرد جداسازی نسبت به غشای خالص بلکه نسبت به غشاهای حاوی هر کدام از پرکننده ها نیز ارتقا یابد. در جدول ۲ نتایج نشان داده شده است. بهترین عبور و گزینش پذیری که با اختلاط کامپوزیت CuBTC@GO با ۱۵٪ وزنی در پلی سولفون به دست می آید؛ بدین صورت است که مقدار عبور پذیری ۲۹/۴۵۴، ۱۰/۱۶۷، ۰/۴۱۸ و ۰/۳۶۸ درصد به ترتیب برای گازهای هیدروژن، دی اکسید کربن، نیتروژن و متان و نیز مقادیر ۲۴/۳۲، ۲۷/۶۲، ۷۰/۴۶ و ۸۰/۰۳ درصد در انتخاب پذیری CO_2/N_2 ، CO_2/CH_4 ، H_2/N_2 و H_2/CH_4 را نشان می دهد. در دو ترکیب درصد دیگر نیز عبور و انتخاب پذیری افزایش بسیار خوبی نسبت به پلی سولفون خالص نشان می دهند. با توجه به عملکرد خوب جداسازی می توان گفت که استفاده از این نوع پرکننده روش بسیار مناسبی برای تبدیل پلی سولفون به یک غشای جداسازی گازی است. این روش به خصوص برای جداسازی گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن بسیار اثرگذار است.

جدول ۲- نتایج عبور گازی غشاها

غشا	عبور (Barrer)				انتخاب پذیری			
	H_2	CO_2	N_2	CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4	H_2/N_2	H_2/CH_4
PSU	۹/۸۰۲	۶/۴۰۳	۰/۳۵۶	۰/۳۲۲	۱۷/۹۹	۱۹/۸۹	۲۷/۵۳	۳۰/۴۴
PSU/CuBTC@GO ۵٪	۲۱/۴۶۶	۸/۱۰۳	۰/۳۶۲	۰/۳۳۰	۲۲/۳۸	۲۴/۵۵	۵۹/۳۰	۶۵/۰۵
PSU/CuBTC@GO ۱۰٪	۲۵/۲۲۰	۸/۷۰۳	۰/۳۶۴	۰/۳۲۳	۲۳/۹۱	۲۶/۹۴	۶۹/۲۹	۷۸/۰۸
PSU/CuBTC@GO ۱۵٪	۲۹/۴۵۴	۱۰/۱۶۷	۰/۴۱۸	۰/۳۶۸	۲۴/۳۲	۲۷/۶۲	۷۰/۴۶	۸۰/۰۳

در شکل ۶ خلاصه ای از آنچه در این پژوهش برای ارتقای عملکرد جداسازی گازی پلی سولفون انجام شده، نشان می دهد. اعداد نوشته شده در این شکل، مقادیر انتخاب پذیری گازها را به ترتیب افزایش پرکننده نشان می دهد. همچنین با توجه به شکندگی بسیار بالای غشاها (حاوی پرکننده بیش از ۱۵٪ وزنی)، آن ها در ۳ درصد وزنی ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی ساخته و مقایسه شدند؛ بنابراین ساخت غشای ماتریس مختلط راهی بسیار مؤثر جهت غلبه بر ضعف های غشاهای پلیمری و معدنی است. همان طور که در این پژوهش بیان شد، با استفاده از کامپوزیت

CuBTC@GO در ماتریس پلی سولفون، غشایی مؤثر جهت جداسازی هیدروژن به دست می آید؛ ولی باید توجه داشت، چنانچه بتوان در ساخت این نوع از غشاهای ماتریس مختلط به تکرارپذیری مناسب رسید، می توان از آن به عنوان مرحله ای برای خالص سازی هیدروژن استفاده نمود.



شکل ۶- خلاصه ای از فرایندهای انجام شده برای بهبود عملکرد جداسازی گازی پلی سولفون در این پروژه

۴- نتیجه گیری

کامپوزیت CuBTC/GO تهیه و برای ساخت MMMs با PSF مورد استفاده قرار گرفت. غشاهای ساخته شده برای کاربرد جداسازی گاز هیدروژن آنالیز و ارزیابی شدند. افزایش چشم گیر نفوذپذیری و گزینش پذیری گاز هیدروژن با استفاده از کامپوزیت CuBTC/GO به عنوان پرکننده در PSF ثبت شد. بر اساس نتایج حاصل، نفوذپذیری MMMs برای همه گازها در مقایسه با PSF خالص، افزایش یافته و بیش ترین نفوذپذیری مربوط به بارگذاری ۱۵ درصد وزنی CuBTC/GO در MMMs بوده است. وجود CuBTC با ساختار بسیار متخلخل در MMMs منجر به افزایش نفوذپذیری زیادی شده است. اعداد گزارش شده مقادیر قابل توجهی بالاتر در هر دو مشخصه نفوذپذیری و گزینش پذیری برای MMMs حاوی CuBTC/GO نسبت به PSF خالص نشان می دهد؛ بنابراین کامپوزیت های MOF با مواد مبتنی بر کربن می توانند یک استراتژی مؤثر امیدوارکننده جهت غلبه بر کمبودی باشند که MMMs های حاوی MOF با آن مواجه بودند. مطمئناً تحقیقات بیش تری در این زمینه مورد نیاز خواهد بود.

۵- تشکر و قدردانی

این پژوهش حاصل از پایان نامه «ساخت و به کارگیری غشای پلی سولفون ارتقا یافته با نانوبلورهای CuBTC پراکنده شده در اکسید گرافن در جداسازی گاز هیدروژن» است و با حمایت شرکت ملی پخش فرآورده های نفتی ایران اجرا شده است.

۶- منابع

- [1] Campen, A., Mondal, K., Wiltowski, T., Separation of hydrogen from syngas using a regenerative system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008, pp.332 – 339.
- [2] Lu, G.Q., Diniz da Costa, J.C., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R.H., Kreutz, T., Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 2007, pp. 589–603.
- [3] Sridhar, S., Khan, A.A., Simulation studies for the separation of propylene and propane by ethylcellulose membrane. *Journal of Membrane Science*, 159, 1999, pp. 209-219.
- [4] Tiscornia, I., Irusta, S., Téllez, C., Coronas, J., Santamaria, J., Separation of propylene/propane mixtures by titanasilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis. *Journal of Membrane Science*, 311, 2008, pp. 326–335.
- [5] Burns, R.L., Koros, W.J., Defining the challenges for C₃H₆/C₃H₈ separation using polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 211, 2003, pp. 299–309.
- [6] Kluiters, S. C. A. Status reView on membrane systems for hydrogen separation; Energy Center of The Netherlands: Petten, The Netherlands, 2004.
- [7] Ogden, J. M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure; Center for Energy and Environmental Studies, Princeton University: Princeton, NJ, 1999.
- [8] Feijani EA, Tavasoli A, Mahdavi H. Improving gas separation performance of poly (vinylidene fluoride) based mixed matrix membranes containing Metal_Organic frameworks by chemical modification. *Ind Eng Chem Res* 2015; 54:12124e34.
- [9] V. Jabbari, J. M. Veleta, and D. Villagrán, “Green Synthesis of Magnetic MOF@GO and MOF@CNT Hybrid Nanocomposites with High Adsorption Capacity towards Organic Pollutants”, *Chem. Eng. J.*, 2016.
- [10] D. C. Marcano, D. V Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, “Improved Synthesis of Graphene Oxide”, vol. 4, no. 8.
- [11] Feijani AE, Mahdavi H, Tavassoli A. Synthesis and gas permselectivity of CuBTCeGOePVDF mixed matrix membranes. *New J Chem* 2018;42:12013.
- [12] C. Petit, B. Mendoza, and T. J. Bandoz, “Hydrogen Sulfide Adsorption on MOFs and MOF / Graphite Oxide Composites”, vol. 10031, 2010, pp. 3678–3684
- [13] C. Petit and T. J. Bandoz, “Synthesis, Characterization, and Ammonia Adsorption Properties of Mesoporous Metal – Organic Framework (MIL (Fe))– Graphite Oxide Composites : Exploring the Limits of Materials Fabrication”, 2011, pp. 2108–2117.
- [14] C. Petit, B. Levasseur, B. Mendoza, and T. J. Bandoz, “Microporous and Mesoporous Materials Reactive adsorption of acidic gases on MOF / graphite oxide composites”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 154, 2012, pp. 107–112.



- [15] G. Editor, R. E. Morris, F. M. Hinterholzinger, S. Wuttke, P. Roy, T. Preuße, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, T. Bein, V. J. Richards, S. P. Argent, A. Kewley, A. J. Blake, W. Lewis, N. R. Champness, W. L. Queen, E. D. Bloch, C. M. Brown, M. R. Hudson, J. A. Mason, J. Murray, A. J. Ramirez-cuesta, V. K. Peterson, and J. R. Long, “Coordination chemistry in the solid state frameworks Exploring the coordination chemistry of MOF –graphite oxide composites and”, vol. 41, no. 14.
- [16] D. Cai and M. Song, “Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents”, 2007, pp. 3678–3680.
- [17] B. C. Petit and T. J. Bandoz, “COMMUNICATION MOF – Graphite Oxide Composites : Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Metal – Organic Frameworks”, 2009, pp. 4753–4757.
- [18] M. Saxena, S. Sharma, and A. Bhattacharya, “Recycling of Polysulfone : Study Properties of Membranes”, 2015, pp. 39–46.
- [19] E. V. Perez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, “Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations”, J. Memb. Sci., vol. 328, no. 1–2, 2009, pp. 165–173, Feb.